



HAL
open science

Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicatées

Nadia Houta

► **To cite this version:**

Nadia Houta. Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicatées. Matériaux. Université de Limoges, 2015. Français. NNT : 2015LIMO0075 . tel-01243974

HAL Id: tel-01243974

<https://theses.hal.science/tel-01243974>

Submitted on 15 Dec 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

Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique

LABORATOIRE

Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface UMR CNRS 7315

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

DISCIPLINE : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Nadia HOUTA

Le 07 octobre 2015

Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicatées

Thèse dirigée par

Claire PEYRATOUT, Gisèle-Laure LECOMTE-NANA et Nicolas TESSIER-DOYEN

JURY :

Rapporteurs :

Mme Dominique GOEURIOT

Pr. SMS-MPE, ENS Mines de Saint-Etienne

Mme Jocelyne BRENDLE

Pr. IS2M, ENSC Mulhouse

Examineurs :

M Maurice-François GONON

Pr. Université de Mons (Belgique)

Mme Claire PEYRATOUT

Pr. SPCTS, ENSCI Limoges

Mme Gisèle-Laure LECOMTE-NANA

Dr. SPCTS, ENSCI Limoges

M Nicolas TESSIER-DOYEN

Dr. SPCTS, IUT du Limousin

*A mes parents et à ma sœur adorée Malika,
Pour tout l'amour et le soutien dont ils font preuve au quotidien,
Un immense merci*

*A ma famille et mes amis,
Pour tous les bons moments passés et ceux qui suivront*

REMERCIEMENTS

Cette thèse financée par la région Limousin et l'Université de Limoges a été effectuée au sein du laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS UMR CNRS 7315) à Limoges.

J'exprime ma profonde gratitude à Claire PEYRATOUT, Gisèle-Laure LECOMTE-NANA et Nicolas TESSIER-DOYEN pour la bienveillance avec laquelle ils ont guidé ces travaux, pour leur disponibilité, leur soutien, leurs qualités humaines ainsi que pour les précieux conseils prodigués durant ces trois années.

Je tiens également à remercier Dominique GOEURIOT, Jocelyne BRENDLE et Maurice GONON pour avoir consacré du temps afin d'examiner et juger mes travaux de thèse.

Mes remerciements s'adressent aussi à Nicolas VILLANDIER du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles (LCSN) de Limoges, à Dominique GOEURIOT du Centre des Sciences des Matériaux et des Structures (SMS) des Mines de Saint-Etienne et à Daniel CHATEIGNIER de l'Ecole Nationale Supérieure d'ingénieurs de Caen pour leurs collaborations.

Je n'oublie pas l'aide précieuse apportée par mes stagiaires, Xavier BONMARCHAND, Florian JOUTEUX et Soukaïna CHEKABA.

J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel du SPCTS et de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (Yann, Patrice, Sandra, Mickaël, Jean-Michel, Stéphane, Sylvestre, Michel...) qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ces travaux.

J'exprime également mes profonds remerciements à mes amis et collègues pour leur amitié, leur contribution à la bonne ambiance dans le laboratoire (Laureline, Elmas, Fabien, Michaël, Jérémie, William, Marc, Jean-René alias Jambon Emmental, Olivier...).

Je ne saurai terminer sans adresser mes chaleureux remerciements à Céline MARTIAS, la fille la plus « in » du labo après moi. Elle a été une collègue, une amie, une confidente, un véritable pilier comme chacun devrait avoir dans sa vie.

Sommaire

Sommaire	5
Introduction	11
Chapitre 1 Etude bibliographique	17
1 Les argiles	19
1.1 Généralités.....	19
1.2 Types de structure	20
1.2.1 Motif TO	20
1.2.2 Motif TOT.....	21
1.2.3 Motif TOTO	21
1.3 Terminologie	21
1.4 Classification.....	22
2 Kaolin et halloysite.....	23
2.1 Généralités.....	23
2.2 Structure	23
2.3 Morphologie	24
2.4 Transformation kaolinite-halloysite	25
2.5 Applications	25
3 Transformation de la kaolinite en mullite	26
3.1 Généralités.....	26
3.2 Formation de la mullite	26
3.3 Structure finale	29
4 Dispersion.....	30
4.1 Forces régnant au sein des suspensions colloïdales	30
4.2 Interactions attractives : forces de Van der Waals	30
4.3 Interactions répulsives.....	31
4.3.1 Stabilisation électrostatique.....	31
4.3.2 Stabilisation stérique	32
4.3.3 Potentiel d'interaction totale	33
4.3.4 Stabilisation électrostérique	35
4.4 Potentiel zêta	36
5 Rhéologie	38
5.1 Les différents comportements des fluides	39
5.1.1 Newtonien	39
5.1.2 Non Newtonien	39
5.1.3 Sans contrainte seuil.....	40
5.1.3.1 Fluide rhéofluidifiant.....	40
5.1.3.2 Fluide rhéoépaississant.....	41
5.1.4 Avec contrainte seuil.....	42
5.1.4.1 Plasticité	42
5.1.4.2 Thixotropie	43
6 Le coulage en bande	43
6.1 Principes et généralités.....	43
6.2 Constituants d'une suspension de coulage	45
6.2.1 Solvant.....	45
6.2.2 Poudre.....	46

6.2.3	Dispersant.....	47
6.2.4	Liant	47
6.2.5	Plastifiant.....	48
6.3	Propriétés rhéologiques des suspensions de coulage	48
7	Traitements thermiques	49
7.1	Frittage	49
7.1.1	Définition	49
7.1.2	Frittage en phase liquide	50
7.1.3	Frittage en phase solide	51
7.1.4	Frittage par flux visqueux	53
7.1.4.1	Le modèle de Frenkel.....	54
7.1.4.2	Le modèle de Mackenzie-Shuttleworth.....	54
7.1.4.3	Modèle de Scherer.....	55
7.1.4.4	Le modèle des <i>clusters</i>	56
7.2	Frittage micro-ondes	56
7.2.1	Généralités.....	56
7.2.2	Ondes électromagnétiques.....	57
7.2.3	Générateurs de micro-ondes.....	57
7.2.4	Propagation de l'onde.....	58
7.2.4.1	Cavités électromagnétiques.....	58
7.2.4.2	Interaction onde électromagnétique-matière.....	59
7.2.4.3	Polarisation.....	60
7.2.4.4	Spécificités	61
8	Conclusions	61

Chapitre 2 Méthodes expérimentales	63
1 Méthodes de caractérisation des matières premières argileuses	65
1.2 Technique BET	65
1.2.1 Principe.....	65
1.2.2 Conditions expérimentales	66
1.3 Pycnométrie à hélium.....	67
1.3.1 Principe.....	67
1.3.2 Conditions expérimentales	67
1.4 Diffraction des rayons X	67
1.4.1 Principe.....	68
1.4.2 Conditions expérimentales	68
1.5 Analyses thermique-différentielle et thermogravimétrie	69
1.5.1 Principe.....	69
1.5.2 Appareillage	70
1.5.3 Conditions expérimentales	71
1.6 Microscopie Electronique à Balayage.....	71
1.6.1 Principe.....	71
1.6.2 Appareillage	72
1.6.3 Conditions expérimentales	72
2 Optimisation de la dispersion des suspensions	73
2.1 Protocole de préparation.....	73
2.2 Distribution granulométrique	74
2.2.1 Principe.....	74
2.2.2 Appareillage	75
2.2.3 Conditions expérimentales	75
2.3 Rhéologie des suspensions	75
2.3.1 Principe.....	76
2.3.2 Appareillage	76
2.3.3 Conditions expérimentales	77
2.4 Charges de surface	78
2.4.1 Principe.....	78
2.4.2 Appareillage	79
2.4.3 Conditions expérimentales	79
3 Caractérisation du dispersant Dolaflox®	80
3.1 Taux de résidus.....	80
3.2 Technique de dialyse	81
3.2.1 Principe.....	81
3.2.2 Conditions expérimentales	81
3.3 Evaporation rotative	82
3.4 Lyophilisation.....	82
3.4.1 Principe.....	82
3.4.2 Appareillage	82
3.5 Spectroscopie infrarouge.....	83
3.5.1 Principe.....	83
3.5.2 Conditions expérimentales	83
4 Mise en forme et traitement thermique des matériaux.....	84
4.1 Coulage en bande	84
4.1.1 Principe.....	84
4.1.2 Préparation de la suspension	84

4.2	Frittage	86
4.2.1	Conventionnel	86
4.2.1.1	Conditions expérimentales	86
4.2.2	Micro-ondes	87
4.2.2.1	Principe.....	88
4.2.2.2	Appareillage	88
4.2.2.3	Conditions expérimentales	89
4.3	Comportement en température pendant le frittage.....	91
4.3.1	Méthodes d'analyses thermique-différentielle et thermogravimétrique	91
4.3.2	Analyse thermodilatométrique	91
4.3.2.1	Principe.....	91
4.3.2.2	Appareillage	92
4.3.2.3	Conditions expérimentales	93
5	Caractérisation des bandes en cru et frittées	93
5.1	Masse volumique géométrique.....	93
5.2	Propriétés superficielles	93
5.2.1	Appareillage	94
5.2.2	Conditions expérimentales	94
5.3	Microstructure	95
5.3.1	Conditions expérimentales	95
5.4	Comportement mécanique en flexion biaxiale.....	95
5.4.1	Principe.....	95
5.4.2	Mode opératoire	96
5.5	Analyse statistique de Weibull.....	97
5.5.1	Principe.....	97
5.5.2	Mode opératoire	98

Chapitre 3 Optimisation des suspensions de coulage en bande	99
1 Caractérisation des matières premières argileuses	101
1.1 Caractéristiques physico-chimiques	101
1.2 Minéralogie	102
Figure III. 1 : Diffractogrammes du kaolin et de l'halloysite	102
1.3 Microstructure	103
1.4 Comportement en température	105
2 Optimisation de la dispersion des suspensions	106
2.1 Distribution granulométrique	108
2.1.1 Halloysite	108
2.1.2 Kaolin	109
2.2 Charges de surface	110
2.3 Rhéologie	111
2.4 Caractérisation du dispersant Dolaflux®	113
3 Préparation des suspensions de coulage à base de kaolin	115
3.1 Formulation et optimisation du protocole expérimental	116
3.2 Etape de broyage	117
3.2.1 Distribution granulométrique	120
3.2.2 Surface spécifique	121
3.2.3 Valeurs de pH et conductivité	122
3.3 Etape de mélangeage	124
3.4 Désaération et tamisage	127
3.5 Comportement rhéologique	127
4 Préparation des suspensions mixtes kaolin-halloysite	128
4.1 Dispersion de suspensions mixtes	129
4.2 Optimisation du taux en halloysite	130
4.3 Comportement rhéologique	131
4.3.1 Influence de la teneur en halloysite et du rapport R	131
4.3.2 Caractère fluidifiant de l'halloysite	132
5 Conclusions	133

Chapitre 4 Propriétés d'usage des matériaux élaborés.....	135
1 Introduction	137
1.1 Matériaux à base de kaolin.....	138
1.1.1 Comportement en température	138
1.1.2 Propriétés d'usage	142
1.1.2.1 Comportement en flexion biaxiale	142
1.1.2.2 Contrainte à la rupture.....	146
1.1.2.3 Taux de densification	148
1.1.2.4 Microstructure	148
1.1.2.5 Propriétés superficielles	152
2 Renforcement par ajout progressif d'halloysite	155
2.1 Matériaux mixtes à base de kaolin et d'halloysite	155
2.1.1 Comportement en température	155
2.1.2 Propriétés d'usage	157
2.1.2.1 Force en fonction de l'allongement.....	157
2.1.2.2 Contrainte à la rupture.....	163
2.1.2.3 Microstructure	165
2.1.2.4 Propriétés superficielles	168
3 Augmentation de la température finale de traitement thermique.....	169
3.1 Propriétés d'usage	170
3.1.1 Contrainte à la rupture.....	170
3.1.2 Microstructure	171
3.1.3 Propriétés superficielles	172
4 Influence du mode de traitement thermique.....	173
4.1 Propriétés d'usage	174
4.1.1 Contrainte à la rupture.....	174
4.1.2 Analyse statistique de la contrainte à la rupture.....	176
4.1.3 Microstructure	177
4.1.3.1 Voie micro-ondes	177
4.1.3.2 Propriétés superficielles	181
5 Conclusions	182
Conclusions et Perspectives	185
Bibliographie.....	191

Introduction

Les céramiques silicatées, considérées comme étant des matériaux dits de grande diffusion, sont utilisées dans de nombreux domaines d'application tels que les arts de la table (porcelaine, faïence...), le bâtiment (terres cuites, briques, carrelage...) mais aussi dans des secteurs comme l'énergie et le dentaire. Ces céramiques sont élaborées à partir de matières premières minérales mises en forme par divers procédés (extrusion, pressage...) puis traitées thermiquement afin de conférer aux matériaux des propriétés d'usage optimales. A titre d'exemple, les produits de terres cuites sont des céramiques plutôt poreuses (environ 20 %) alors que le taux de porosité de la porcelaine n'excède pas 3 %. La différence de caractéristiques finales est essentiellement due à la combinaison i) de la nature chimique des matières premières minérales de départ, ii) du ou des procédé(s) de mise en forme et iii) du traitement thermique employé.

Les céramiques silicatées sont essentiellement composées de phyllosilicates comme par exemple la kaolinite, constituant principal du kaolin. Lors de l'étape de mise en forme, le rôle du kaolin consiste à améliorer la cohésion du mélange et à lui conférer de la plasticité avant traitement thermique. Le kaolin traité thermiquement au-delà de 1000°C se décompose alors en phases recristallisées comme par exemple la mullite et d'une phase liquide (flux visqueux) assimilée après refroidissement à une phase vitreuse. Ces transformations confèrent aux matériaux des propriétés d'usage appropriées à diverses applications. Durant les cinq dernières années, plusieurs études se sont concentrées sur l'amélioration des propriétés d'usage des céramiques silicatées en modifiant par exemple le procédé de mise en forme ou les matières premières minérales initiales [1][2].

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre de cette amélioration grâce à i) l'optimisation de la dispersion des suspensions contenant un kaolin, étape préalable à la mise en forme, ii) l'étude détaillée de l'effet de l'incorporation d'une seconde matière première minérale sur le comportement des mélanges mixtes obtenus, iii) l'optimisation des paramètres du procédé de mise en forme et iv) l'amélioration du cycle de traitement thermique et l'étude de l'influence de deux modes de frittage différents. En effet, malgré la grande diversité des travaux de recherche concernant les céramiques silicatées, la dispersion de suspensions

argileuses contenant plusieurs constituants reste peu documentée, les études se concentrant sur des cas théoriques d'argiles supposées pures ou purifiées. Dans une démarche visant éventuellement à préparer des matériaux industriels, comprendre les mécanismes de dispersion de suspensions mixtes présente un intérêt majeur. L'hétérogénéité structurale entre les phyllosilicates choisis initialement peut permettre d'obtenir des matériaux présentant des propriétés d'usage (mécaniques) fortement améliorées, comme cela a déjà été démontré [3]. Ces travaux visent à obtenir des propriétés mécaniques (contrainte à la rupture) au moins équivalentes à celles de la porcelaine en employant un procédé de mise en forme (coulage en bande) favorisant l'organisation de la microstructure.

L'étape de dispersion en voie aqueuse s'avère donc essentielle compte tenu des teneurs élevées (environ 60 % en masse) en matières premières requises par le procédé. L'ajout d'un dispersant permet d'éliminer ou de désagréger les agglomérats contenus dans la suspension et d'assurer sa stabilité. L'action d'un dispersant favorise ainsi l'obtention de matériaux dont la microstructure est homogène au moins à l'échelle d'une centaine de micromètres. Néanmoins, la dispersion d'une suspension aqueuse à base de phyllosilicates s'avère délicate pour plusieurs raisons. Contrairement aux particules colloïdales sphériques, le comportement des particules argileuses en suspension est difficile à maîtriser en raison de leurs formes irrégulières, de l'hétérogénéité de leurs charges surfaciques ou encore de leurs larges distributions granulométriques. De plus, la nature et la teneur en dispersant doivent être judicieusement choisies de façon à garantir simultanément une viscosité minimale, une réduction de la taille des particules et l'augmentation de la valeur absolue du potentiel zêta.

Dans le but d'élaborer des matériaux mixtes et d'analyser les propriétés d'usage qui en découlent, l'halloysite est la matière première minérale retenue comme élément d'incorporation du kaolin. L'halloysite, très abondante, écologique et peu coûteuse ne diffère de la kaolinite que de par sa forme nanotubulaire, ce qui peut permettre ainsi de mettre en évidence l'effet de la morphologie des matières premières sur les propriétés finales. Cette morphologie spécifique est principalement due à la présence de molécules d'eau entre les feuillets d'halloysite et au défaut d'empilement des plans [4]. Au-delà de 100°C, l'évaporation de ces molécules engendre l'ouverture des tubes. Les transformations thermiques ultérieures sont identiques à celle de la kaolinite puisque la formule chimique des deux argiles est identique. Néanmoins, la question est de savoir si des paramètres tels que la

distribution granulométrique ou la surface spécifique élevée de l'halloysite favorisent une meilleure dispersion et le renforcement des céramiques silicatées.

Les propriétés mécaniques notamment la résistance à la rupture des céramiques silicatées sont certes étroitement reliées à la présence de porosité (taille, morphologie des pores) mais aussi au degré d'organisation microstructurale. Le choix du procédé de mise en forme par coulage en bande permet d'orienter la microstructure des céramiques. Compte tenu de la performance des microstructures très organisées rencontrées dans la nature telles que celles de la nacre [5], ces travaux de thèse ont portés sur le procédé de coulage en bande dans le but de garantir des microstructures les plus contrôlées possibles. Ce procédé consiste à étaler une suspension au dessus d'une surface plane de manière à obtenir des matériaux sous forme de bandes dont l'épaisseur est comprise entre 25 et 1500 μm . Le coulage en bande regroupe en une seule étape la transition liquide-solide de la suspension et le séchage du matériau.

Les suspensions de coulage en bande contenant généralement un solvant, des matières premières, un dispersant, un liant et un plastifiant, doivent être optimisées de façon à garantir l'homogénéité des bandes. Le solvant joue un rôle prépondérant puisqu'il doit permettre la dissolution des molécules organiques dans la suspension. Lors de l'étape de consolidation, l'évaporation du solvant ne doit pas déstabiliser les positions des particules dispersées. Les solvants organiques particulièrement adaptés à ces conditions sont de moins en moins utilisés au profit des solvants aqueux (utilisés au cours de ces travaux) et ce malgré une faible vitesse d'évaporation et une tension de surface élevée.

Un traitement thermique appliqué aux matériaux mis en forme favorise une réorganisation structurale accompagnée d'une densification plus ou moins prononcée. Divers paramètres sont à l'origine de telles évolutions structurales, comme par exemple la microstructure initiale des matériaux en cru, l'atmosphère, les vitesses de montée et de descente en température ainsi que la température finale imposée. L'optimisation du cycle thermique est nécessaire de façon à éviter l'apparition de fissures ou la déformation des pièces. De nombreux travaux se sont intéressés au frittage micro-ondes dans un souci d'accélérer le chauffage et par conséquent de réduire le coût énergétique. L'interaction entre le champ électromagnétique et la matière favorise un chauffage volumique du matériau et par

conséquent une répartition homogène de la température. De plus, les vitesses de montée en température élevées contribuent au développement de microstructures fines puisque la densification a lieu en évitant la croissance trop prononcée des grains [6]. La comparaison de ce mode de traitement thermique au frittage plus conventionnel couramment utilisé s'est avérée d'un intérêt majeur.

Ces travaux de thèse visent à élaborer via le procédé de coulage en bande en milieu aqueux des céramiques silicatées contenant des matières premières minérales bon marché, plus particulièrement la kaolinite. L'optimisation de la dispersion, du procédé de mise en forme, l'ajout d'halloysite et les divers modes de traitements thermiques testés ont pour but de renforcer d'un point de vue mécanique les matériaux finaux tout en privilégiant :

- Une microstructure contrôlée ;
- Un faible taux de porosité ;
- Une résistance à la rupture élevée ;
- Une faible rugosité superficielle.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres :

La première partie du chapitre 1 s'intéresse de façon générale aux argiles et plus précisément aux deux matières premières minérales retenues pour cette étude. La seconde partie de ce chapitre traite du comportement des particules en suspension, notamment de la dispersion et du comportement rhéologique des suspensions qui en découlent. La troisième partie de ce chapitre décrit le procédé de coulage en bande et présente l'importance de la nature et de la teneur de chaque constituant. La dernière partie dresse une comparaison des différents traitements thermiques employés.

Le chapitre 2 est consacré à la description des techniques expérimentales utilisées pour caractériser les matières premières minérales, optimiser la dispersion des suspensions, améliorer les étapes d'élaboration des céramiques silicatées, étudier leur comportement en température de façon à adapter les cycles de traitement thermique et enfin caractériser les propriétés d'usage des céramiques obtenues.

Le chapitre 3 s'intéresse dans un premier temps aux caractérisations physico-chimiques, minéralogiques, microstructurales et thermiques des matières premières dans le but de préciser en détails leurs similitudes et leurs différences. Dans un second temps, les distributions granulométriques, les charges de surface et le comportement rhéologique des suspensions contenant une seule matière première ont permis de mettre en évidence le dispersant le plus adapté. La troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'optimisation des suspensions de coulage en bande ne contenant que du kaolin. Enfin, la dernière partie de ce chapitre traite des suspensions de coulage en bande mixtes, c'est-à-dire contenant du kaolin et des teneurs croissantes en halloysite tout en maintenant la teneur en argile constante.

Le chapitre 4 décrit l'évolution des propriétés microstructurales et mécaniques (la résistance à la rupture en flexion biaxiale) des bandes élaborées sous l'effet d'un traitement thermique et de la température finale adoptée. La première partie présente les résultats des céramiques contenant uniquement du kaolin et permet de mettre en évidence l'effet de la teneur en plastifiant et de la température finale de traitement thermique. La seconde partie vise à comprendre l'influence d'une teneur croissante en halloysite sur les propriétés d'usage des céramiques. La troisième partie consiste à augmenter la température de manière à améliorer la densification. Ce chapitre s'intéresse ensuite à la comparaison des techniques de frittage conventionnel et par voie micro-ondes. Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1 Les argiles

L'élaboration de céramiques silicatées nécessite avant tout une bonne connaissance des argiles.

1.1 Généralités

Les argiles sont des matières premières minérales naturelles très abondantes sur Terre. Elles proviennent principalement de la décomposition du feldspath et des minéraux ferromagnésiens contenus dans les roches éruptives [7]. Cette décomposition est provoquée par des processus d'altérations chimique et physique activés par l'eau de pluie et l'action du vent. Contrairement aux autres éléments du sol, l'argile est généralement constituée de fines particules dont la taille n'excède pas 2 μm [8]. Cette taille est conditionnée par des mécanismes de désintégration mécanique et/ou chimique. L'argile contenant principalement des minéraux argileux, est caractérisée par sa plasticité à l'état humide [9][10]. D'autres minéraux n'induisant aucune plasticité sont très souvent présents dans l'argile : le quartz, les feldspaths et/ou les carbonates appelés phases associées ou secondaires.

Ces travaux de thèse concerneront précisément les phyllosilicates puisque la plupart des minéraux argileux appartiennent à ce groupe minéralogique. Comme son étymologie l'indique, le terme « phyllosilicate » désigne des minéraux silicatés lamellaires [11]. Il s'agit donc d'un empilement de feuillets dits « feuillets élémentaires » séparés entre eux par des espaces interfoliaires. L'ensemble feuillet-espace interfoliaire correspond à une « unité structurale » dont l'épaisseur représente un paramètre caractéristique des minéraux silicatés. Chaque feuillet est constitué d'un assemblage de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O). Les couches (T) ont pour unité structurale des tétraèdres SiO_4^{4-} dans lesquels un atome de silicium est entouré par quatre atomes d'oxygène. Une couche (T) est formée à partir de l'arrangement hexagonal des tétraèdres qui se partagent trois sommets sur quatre appelés les oxygènes basaux (**Figure I. 1**). Le quatrième sommet (oxygène apical) est relié à une couche octaédrique.

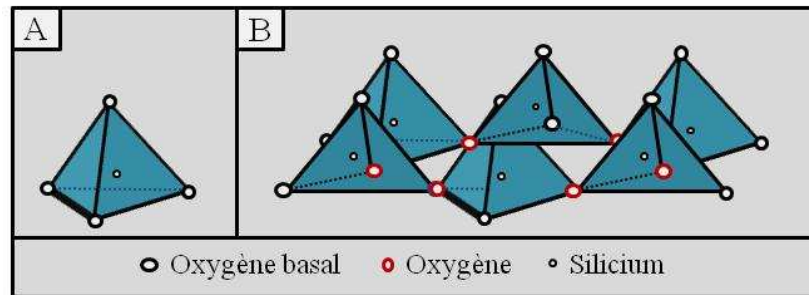


Figure I. 1 : A- Unité structurale (tétraèdre de silicium) de la couche tétraédrique
B- Arrangement des unités structurales en couche tétraédrique

Les couches (O) ont pour unité structurale des octaèdres de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ dans lesquels un ion aluminium Al^{3+} est entouré par trois groupes hydroxyles OH^- . Un octaèdre est formé en assemblant deux pyramides à base carrée par les bases. Le centre des octaèdres peut éventuellement être occupé par des ions tels que Mg^{2+} , Ti^{2+} , Li^{2+} etc. La valence de ces cations induit une modification du taux de remplissage de la couche. Dans le cas d'une couche étant constituée d'ions Mg^{2+} , les trois sites cationiques sont occupés : il s'agit alors d'une couche (O) trioctaédrique. Lorsque la couche (O) est occupée par des ions Al^{3+} , seuls deux sites sur trois sont occupés si bien que la couche (O) est dite dioctaédrique. Dans une couche (O), les octaèdres sont reliés entre eux par des arêtes (**Figure I. 2**).

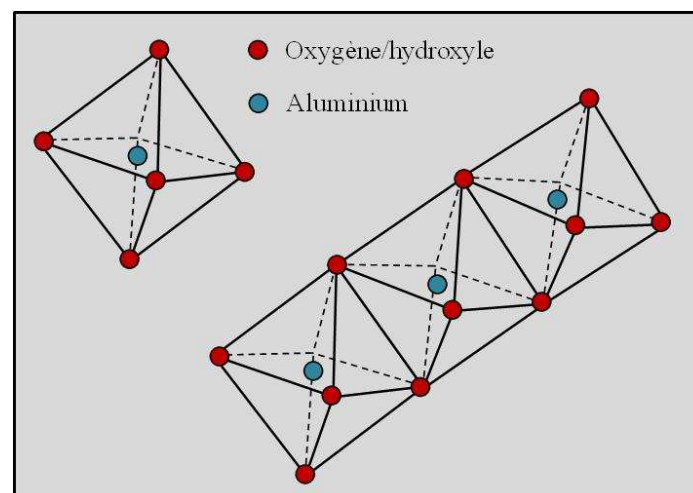


Figure I. 2 : Unité structurale dans la couche octaédrique et arrangement des unités structurales dans la couche octaédrique

1.2 Types de structure

1.2.1 Motif TO

Chaque feuillet des minéraux TO ou 1:1 est constitué de deux couches respectivement tétraédrique et octaédrique. L'épaisseur de l'espace basal est comprise entre 7 et 7,4 Å. La kaolinite $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ dioctaédrique et la chrysotile $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Mg}_3(\text{OH})_4$ trioctaédrique sont des exemples de structure TO.

1.2.2 Motif TOT

Les minéraux TOT ou 2:1 se caractérisent par la présence de deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique. L'épaisseur de l'espace basal est comprise entre 10 et 16 Å. Les smectites (ex : montmorillonite dioctaédrique et saponite trioctaédrique) et les micas sont des minéraux TOT couramment utilisés notamment dans les abrasifs [12].

1.2.3 Motif TOTO

Une couche octaédrique est associée aux couches caractérisant un motif TOT. Les minéraux ainsi formés sont dits TOTO ou 2:1:1. L'épaisseur de l'espace basal est d'environ 14 Å.

1.3 Terminologie

La structure des phyllosilicates est définie à partir d'une terminologie bien précise prenant en compte quatre niveaux d'organisation comme le montre la **Figure I. 3**. Les plans sont composés d'atomes, les couches tétraédriques ou octaédriques faisant référence à un empilement de ces plans. Les feuillets définissent un assemblage de couches et la combinaison de feuillets qualifie le cristal [13][14].

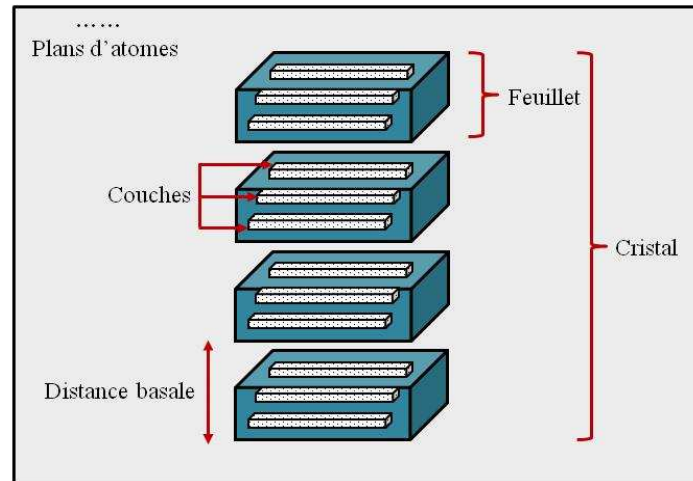


Figure I. 3 : Représentation schématique de la structure des phyllosilicates

1.4 Classification

Les phyllosilicates peuvent être classés selon trois critères d'après le **Tableau I. 1** :

- L'assemblage des couches (T) et (O) ;
- Le taux de remplissage des sites cationiques de la couche octaédrique ;
- La quantité de substitutions isomorphiques qui n'affectent pas la morphologie du minéral.

Les substitutions ioniques ayant lieu au sein des couches (T) et (O) se traduisent respectivement par le remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et Mg^{2+} par Fe^{2+} . Ces substitutions entraînent des déficits de charges positives qui sont compensées par l'adsorption de cations interfoliaires tels que K^+ , Na^+ , Ca^{2+} faiblement liés.

Tableau I. 1 : Classification de quelques minéraux silicatés

Motif	Charge par maille	Dioctaédrique	Trioctaédrique
1 : 1	0	Kaolinite $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$	Antigorite $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Mg}_3(\text{OH})_4$
		#0	Pyrophyllite $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Al}_4(\text{OH})_4$
2 : 1	Smectites		
	0,4 à 1,2	Montmorillonite $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y(\text{OH})_4$	Hectorite $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y(\text{OH})_4$
	1,2 à 1,8	Illite $\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{O}_{20}\text{Al}_{4-y}(\text{OH})_4$	Vermiculite $\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x\text{O}_{20}\text{Mg}_{6-y}(\text{OH})_4$
	Micas		
	2	Muscovite $\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}\text{Al}_4(\text{OH})_2$	Phlogopite $\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}\text{Mg}_6(\text{OH})_2$
	4	Margarite Si_4Al_4	Clintonite $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{20}\text{Mg}_6(\text{OH})_2$

2 Kaolin et halloysite

2.1 Généralités

La kaolinite, minéral argileux majoritaire du kaolin, est contenue dans les roches magmatiques et résulte de l'altération de feldspaths ou de granites. Le terme kaolin d'origine chinoise est issu du terme « Kao ling » qui signifie « haute colline ». Les premières extractions de kaolin ont débuté à partir de 210 avant Jésus-Christ en Chine [15]. Actuellement, les plus grands gisements de kaolins (d'origine sédimentaire) se trouvent dans le bassin des Charentes en France, le bassin géorgien aux Etats Unis ou encore dans le bassin amazonien au Brésil.

2.2 Structure

La kaolinite, dont l'épaisseur d'un feuillet élémentaire (distance basale) est d'environ 7,13 Å, est un minéral argileux dioctaédrique de type 1:1. Un feuillet de kaolinite est caractérisé par l'empilement de deux couches respectivement tétraédrique et octaédrique. Deux sites octaédriques sur trois sont occupés par des atomes d'aluminium, le troisième étant lacunaire. La formule chimique de la kaolinite ($\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) varie très peu du fait de

l'absence de substitution tétraédrique et de rares substitutions octaédriques. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique C1 et d'après l'affinement structural de Bish et Von Dreele, les paramètres cristallographiques de la maille sont [16] :

$$a = 5,155 \text{ \AA} ; b = 8,945 \text{ \AA} ; c = 7,405 \text{ \AA}$$
$$\alpha = 91,70 \text{ \AA} ; \beta = 104,86 \text{ \AA} ; \gamma = 89,82 \text{ \AA}$$

La kaolinite est électriquement neutre, aucun cation n'est donc présent dans l'espace interfoliaire. Les feuillets de la kaolinite ont la particularité de s'aligner de façon à ce que le plan d'atomes d'oxygène d'un feuillet se situe en face du plan d'hydroxyles d'un feuillet voisin. Cette position favorise la création de liaisons hydrogènes entre feuillets ce qui stabilise le réseau. Il en résulte également un clivage préférentiel (001) produisant des lamelles inélastiques.

2.3 Morphologie

Les cristaux de kaolinite se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales pouvant être allongées ou ressemblant à des losanges (**Figure I. 4**). Ces plaquettes sont délimitées par les faces basales (001) et latérales (110), ($1\bar{1}0$) et (020). Le diamètre des cristaux est compris entre 0,04 et 5 μm tandis que l'épaisseur se situe entre 10 et 200 nm.

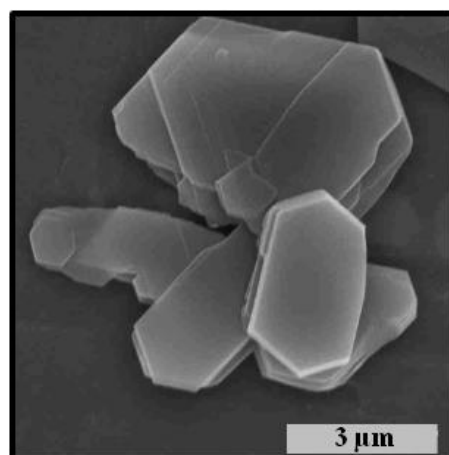


Figure I. 4 : Kaolinite bien cristallisée [17]

2.4 Transformation kaolinite-halloysite

De nombreux travaux scientifiques ont été menés afin de décrire l'origine de la transformation kaolinite-halloysite 7 Å. Selon Singh et Gilkas, la présence d'eau entre deux feuillets de kaolinite affaiblit les liaisons hydrogènes. L'espace interfoliaire subit alors une expansion engendrant à son tour l'enroulement des feuillets de kaolinite. D'après Bailey, les substitutions tétraédriques sont nécessaires à la correction du défaut d'empilement latéral (lateral misfit) causé par l'hydratation. Selon Singh, l'affaiblissement des liaisons interfoliaires dû aux répulsions Si-Si permettrait de pallier ce défaut d'empilement latéral. En accord avec Bobos et Gomes, l'hydratation et les substitutions tétraédriques se traduisant par la baisse du rapport molaire $\frac{\text{Si}}{\text{Al}}$ sont responsables de la transformation kaolinite-halloysite 7 Å. Un nouveau modèle a par la suite été proposé par Singh [4] afin d'expliquer l'enroulement des feuillets dans l'halloysite. Les phyllosilicates 1:1 présentent une couche tétraédrique plus large que la couche octaédrique, d'où la création de deux plans :

- Le premier, formé par l'oxygène basal contenu dans la couche tétraédrique ;
- Le deuxième plan contenant des oxygènes apicaux nommé « the inner OH oxygen plan ».

Les rotations tétraédriques ou l'enroulement des feuillets permettent de pallier le défaut d'empilement entre l'oxygène apical et le deuxième plan en les faisant coïncider en un seul et même plan. L'enroulement des feuillets thermodynamiquement plus économique que les rotations tétraédriques, réduit la distance entre l'oxygène apical et le deuxième plan uniquement selon la direction d'enroulement.

2.5 Applications

Le kaolin présente de très nombreuses propriétés appréciées dans des domaines d'application plus variés les uns que les autres [13]. Le kaolin conserve sa couleur blanche avant ou après cuisson, il est chimiquement inerte, non abrasif, plastique en présence d'eau, hydrophile, peu coûteux, abondant, contient de fines particules et présente de faibles conductivités thermique et électrique. De plus, le comportement rhéologique des suspensions est un paramètre clé dans le cas de l'élaboration des céramiques fines. La présence de quartz

est à proscrire dans les formulations de papier alors qu'il limite la déformation d'une céramique pendant le traitement thermique [18]. Le kaolin est par exemple utilisé en tant que charge dans l'industrie du papier, textile, linoléum... La calcination du kaolin est aussi privilégiée lorsqu'il est introduit dans la formulation d'isolants thermiques. En présence d'alumine et de silice, le kaolin calciné améliore la résistance aux acides.

Les nanotubes d'halloysite sont également utilisés dans diverses applications grâce à leurs nombreuses propriétés [19]. L'halloysite est naturelle, biocompatible, possède de fines particules, une forte capacité d'échange cationique et une surface spécifique élevée. Les nanotubes d'halloysite sont notamment utilisés en tant qu'additifs dans des polymères ou des plastiques mais aussi dans les peintures. L'halloysite se retrouve dans le domaine de l'électronique, les cosmétiques ou encore dans le traitement des déchets [20]. L'utilisation des nanotubes d'halloysite est très répandue dans le domaine du biomédical aussi bien en tant qu'administrateur de principe actif, que de neutralisateur de cellules cancéreuses [21].

3 Transformation de la kaolinite en mullite

3.1 Généralités

Parmi les phases créées dans les systèmes silico-aluminate hydratés, on distingue la mullite $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ comme étant la seule phase stable à pression atmosphérique. Le terme mullite est issu du nom de l'île de Mull en Ecosse où se trouve la mullite naturellement formée par le contact d'argiles et de magma volcanique. Reconnue comme étant une phase cristalline par Bowen en 1924 [22], la mullite est très largement utilisée dans les matériaux réfractaires, composites et céramiques du fait de ses très bonnes propriétés thermomécaniques (principalement grâce à sa résistance aux chocs thermiques). La mullite se présente sous la forme de cristaux aciculaires favorisant la rigidification d'une pièce céramique à haute température et améliorant ainsi sa résistance mécanique [23][24][25].

3.2 Formation de la mullite

Les réactifs communément utilisés pour produire la mullite sont la silice et l'alumine. Cette voie de synthèse a lieu à très haute température, au-dessus de 1600°C . Une autre voie de

synthèse en accord avec ces travaux de thèse concerne la transformation de la kaolinite contenue dans le kaolin sous l'effet d'un traitement thermique (**Figure I. 5**) [26][27][28].

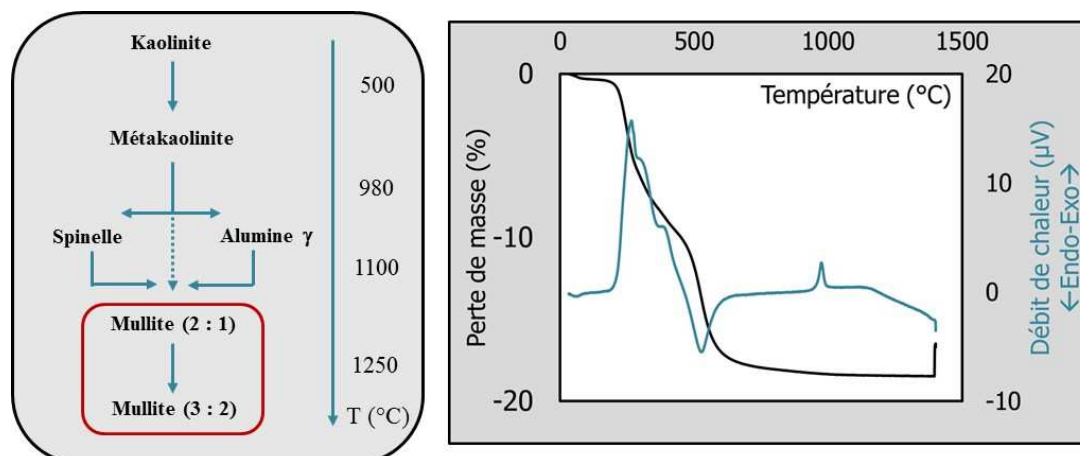
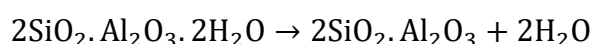


Figure I. 5 A- Représentation schématique de la transformation kaolinite – mullite
B- Transformations thermiques de la kaolinite

La plupart des minéraux naturels subissent des transformations de phases sous l'effet d'un traitement thermique. Aux alentours de 100°C, le kaolin subit une déshydratation (dégagement d'eau non liée) qui se manifeste par une légère perte de masse sans modification structurale. Autour de 500°C, la déshydroxylation (**Eq. I. 1**) associée à un pic endothermique sur la courbe ATD engendre la transformation de la kaolinite en métakaolinite quasi amorphe [29]. Ce processus de déshydroxylation correspond au dégagement de l'eau de constitution par condensation des groupements hydroxyles puis par diffusion dans les plans de feuillets.



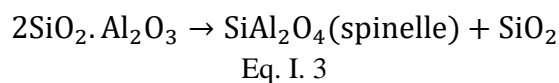
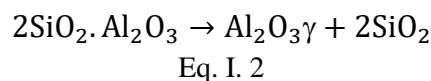
Eq. I. 1

La courbe ATD met en évidence l'existence d'un pic exothermique autour de 980°C dont la nature a fait l'objet de très nombreuses études. L'incertitude sur la nature du pic est due à l'état quasi amorphe de la métakaolinite qui donnerait lieu soit à :

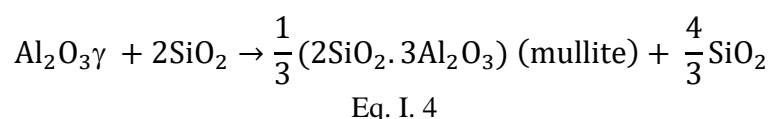
- L'apparition d'une mullite sur-stoechiométrique Al_2O_3 (spinelle) et/ou nucléation de la mullite primaire [30][31] ;
- L'apparition de l'alumine γ [32][33] ;
- L'extraction de la silice amorphe.

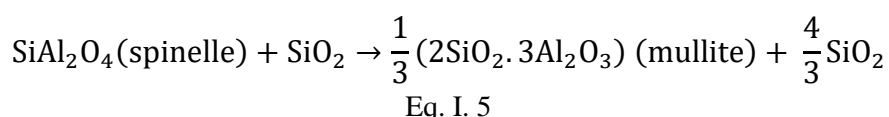
Dans les années 50, des observations au microscope électronique à transmission ont permis à Roy de montrer que l'alumine γ se formait entre 950 et 1000°C [34]. Roy a également mis en évidence la fragmentation de la métakaolinite issue du kaolin et de l'halloysite en fines particules respectivement à 670°C et 855°C, contredisant en partie l'existence du pic exothermique à 980°C. Cette différence serait probablement due à la germination de la mullite. Quelques années plus tard, Lemaitre a proposé l'hypothèse selon laquelle le pic exothermique serait non seulement due à la germination de la mullite mais aussi à la formation de l'alumine γ . Corner a ajouté que la formation de la mullite dépendait du degré d'organisation structural de la kaolinite. Une kaolinite bien ordonnée (cas du kaolin BIP) favoriserait la fragmentation de la métakaolinite en zones plus ou moins riches en silice ou en alumine. La zone riche en alumine engendrerait la formation d'une phase spinelle. Selon Okada et Osake, la quantité de cette phase croît avec la quantité d'alumine contenue dans l'échantillon de départ. En revanche, une kaolinite désordonnée donnerait directement naissance à la mullite.

En conclusion, autour de 980°C, la métakaolinite subit une réorganisation structurale associée à un pic exothermique sur la courbe ATD. D'après les **Eq. I. 2** et **Eq. I. 3**, la métakaolinite peut former un spinelle (mullite surstoechiométrique en Al_2O_3) ou une alumine γ .



C'est autour de 1100°C que l'arrangement structural résiduel de la kaolinite engendre la formation de la mullite parfois qualifiée de primaire. Elle se caractérise par des cristaux aciculaires dont la taille est comprise entre 20 et 30 nm. Les groupements hydroxyles contenus dans la métakaolinite influencent significativement la formation de mullite primaire. Les **Eq. I. 4** et **Eq. I. 5** décrivent la formation de la mullite :





La silice amorphe issue de la métakaolinite se transforme au-delà de 1200°C en cristobalite. Autour de 1300°C, la silice contribue au développement d'une phase liquide présente après le refroidissement sous la forme d'une phase vitreuse. La mullite primaire devient en parallèle une mullite dite secondaire dont les aiguilles plus allongées présentent une taille comprise entre 5 et 10 μm .

3.3 Structure finale

La structure de la mullite est proche d'un système orthorhombique et sa stœchiométrie a pour formule générale $\text{Al}_2^{\text{IV}}(\text{Al}_{2+2x}^{\text{IV}}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$ dans laquelle x désigne le nombre de lacunes d'oxygène par maille élémentaire pouvant osciller de 0,17 à 0,6 et les exposants désignent les coordinances des cations. Ces variations sont le résultat de modifications du taux de remplissage des sites octaédriques et de leur position dans la maille. La formule chimique de la sillimanite (Al_2SiO_5) s'apparente à celle de la mullite avec x égal à 0. La transformation sillimanite-mullite résulte des substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} au sein des sites tétraédriques de la sillimanite. La stœchiométrie de la mullite évolue entre une composition de type 2/1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) et une autre de type 3/2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) correspondant à la forme la plus stable thermodynamiquement. La mullite est constituée de colonnes d'octaèdres AlO_6 reliées entre elles par leurs sommets et parallèles à l'axe [001]. A la position $z = \frac{1}{2}$ de chaque unité structurale, des tétraèdres occupés par des atomes Si et Al relient les colonnes d'octaèdres.

De nombreux procédés de mise en forme notamment le coulage en bande requièrent des teneurs élevées en matières premières (de l'ordre de 60 % en masse). De ce fait, la dispersion des suspensions argileuses s'avère être une étape primordiale afin de casser les agglomérats tout en assurant la stabilité des suspensions.

4 Dispersion

4.1 Forces régnant au sein des suspensions colloïdales

Sous l'effet de l'agitation thermique, les particules en suspension subissent des chocs entre elles et sont donc animées d'une trajectoire aléatoire qui décrit le mouvement brownien. Ce mouvement se caractérise par le coefficient de diffusion brownienne, c'est-à-dire par le rapport entre l'agitation thermique et les forces de friction f subies par les particules.

$$D = \frac{k_B T}{f} = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}$$

Eq. I. 6

Avec $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$ la constante de Boltzmann, T (K) la température, η (Pa.s) la viscosité dynamique du milieu et r (m) le rayon des particules.

D'après l'Eq. I. 6, la présence de fines particules accentue l'effet du mouvement brownien. En l'absence de chocs entre les particules, celles-ci ne s'agglomèrent pas. En revanche, des chocs peuvent favoriser l'agrégation des particules rendant ainsi le mouvement brownien de plus en plus négligeable. La densité des particules agrégées devient alors supérieure à celle du milieu qui les entoure, provoquant ainsi la sédimentation des particules.

La stabilité des suspensions dépend du type des interactions qui s'exercent entre les particules. Le couplage du mouvement brownien et des interactions attractives de Van der Waals accentue la floculation des particules. Des interactions répulsives permettent d'obtenir des suspensions cinétiquement stables, ce qui implique les notions de stabilisations électrostatique et stérique.

4.2 Interactions attractives : forces de Van der Waals

Les forces attractives de Van der Waals regroupent trois types d'interactions d'origine dipolaire :

- Les interactions de Keesom qui s'exercent entre deux dipôles permanents et dépendent de l'orientation des dipôles ;
- Les interactions de Debye qui s'exercent entre un dipôle permanent et un dipôle induit d'une molécule non polaire ;
- Les interactions de London concernent deux dipôles induits.

L'influence des interactions attractives de Van der Waals diminue à mesure que la distance entre les particules augmente jusqu'à disparaître pour des distances supérieures à 100 Å. Les structures électroniques des molécules subissent de légères variations qui induisent à leur tour des fluctuations du champ électromagnétique engendrant le développement des interactions attractives de Van der Waals. Il est important de noter que même une molécule non polaire peut développer un dipôle grâce au mouvement de ses électrons. Le champ électrique ainsi créé polarise les atomes environnants qui deviennent à leur tour des dipôles induits. Dans des solvants peu polaires, les interactions de London dominent puisqu'elles s'appliquent à toutes les molécules. Dans des solvants très polaires tels que l'eau, ce sont les interactions de Keesom et de Debye qui sont majoritaires.

4.3 Interactions répulsives

4.3.1 Stabilisation électrostatique

Ce type de répulsion est principalement appliqué aux suspensions contenant une faible teneur en poudre [15]. Les forces électrostatiques sont des forces répulsives qui proviennent de l'interaction des doubles couches électriques au voisinage des particules. Le modèle de la double couche permet de visualiser l'environnement ionique autour de colloïdes chargés et met en évidence la façon dont les particules se repoussent. Dans un milieu polaire tel que l'eau, une surface minérale ou organique présente une charge de surface. Cette charge peut émaner soit de l'ionisation des groupements de surface, soit de l'adsorption d'ions à la surface, ou bien encore résulter de substitutions ioniques isomorphiques comme dans le cas des argiles. En se dissociant, les paires d'ions génèrent les contre-ions qui constituent alors à la surface de la particule une première couche fortement adsorbée appelée couche compacte ou couche de Stern. Une partie des contre-ions est à la fois attirée par le colloïde mais aussi repoussée par les contre-ions contenus dans la couche de Stern, d'où la formation d'une

couche dite diffuse constituée par les autres contre-ions. Leur concentration diminue en s'éloignant de la surface du colloïde jusqu'à atteindre un équilibre en solution où l'influence du colloïde devient négligeable. Le paramètre le plus important à l'origine d'une répulsion plus ou moins prononcée est le terme K (**Eq. I. 7**) dont la dimension est homogène à l'inverse d'une longueur. La longueur de Debye K^{-1} représente l'épaisseur de la couche diffuse.

$$K = \left(\frac{10^3 2e^2 N_A I}{\epsilon k T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Eq. I. 7

$$\text{Où } I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i$$

Avec $e = 1,602 \times 10^{-19} C$ la charge élémentaire, $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ le nombre d'Avogadro, $\epsilon = \epsilon_{\text{eau}} \epsilon_0 = 6,954 \times 10^{-10} C^2 J^{-1} m^{-1}$, $k = 1,38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ la constante de Boltzmann, T (K) la température, I ($\text{mol} \cdot L^{-1}$) la force ionique, Z_i la valence de l'espèce ionique et C_i la concentration en espèce ionique.

Le potentiel de répulsion électrostatique $V(r)$ entre deux particules chargées de diamètre d et distantes de r est exprimé dans l'**Eq. I. 8** :

$$V(r) = \left(\frac{64\pi k T R \rho_{\infty} \xi^2}{K^2} \right) e^{-K(r-d)}$$

Eq. I. 8

$$\text{Où } \xi = \tanh \left(\frac{ze\Psi_0}{4kT} \right)$$

Avec ρ_{∞} la somme de toutes les concentrations en ions loin de la surface, Ψ_0 le potentiel à la surface des particules.

4.3.2 Stabilisation stérique

Le terme stérique désigne l'interaction entre les particules ayant adsorbé des macromolécules à leur surface. Ce type de stabilisation est adapté aux solvants organiques dont la constante diélectrique est plus faible que celle de l'eau ($78,5 \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ à $25^{\circ}C$).

L'adsorption de macromolécules génère la formation d'une couche protectrice à la surface des particules empêchant ainsi leur agglomération (**Figure I. 6**). Une partie de la macromolécule se fixe à la surface des particules tandis que l'autre se déploie dans la solution si l'affinité solvant-macromolécule le permet. Le mouvement dans l'espace inter-particulaire est limité et la forte concentration en macromolécules dans cet espace prohibe l'interpénétration des couches.

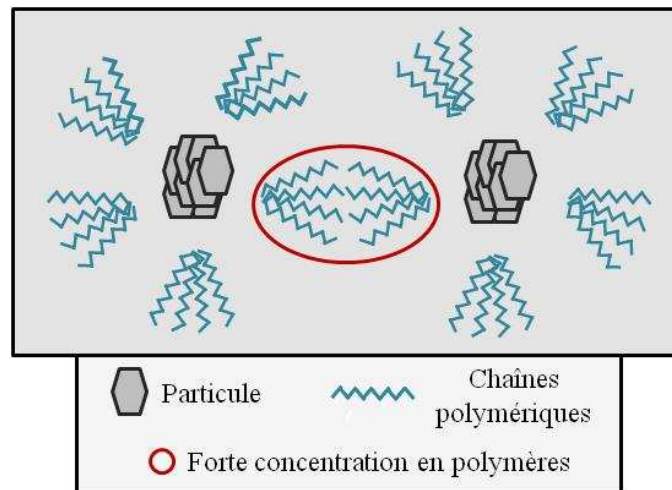


Figure I. 6 : Représentation schématique de la stabilisation stérique de particules

Cette répulsion est due à la perte d'entropie liée au rapprochement des chaînes et de la pression osmotique causée par la forte teneur en macromolécules dans l'espace inter-particulaire. Cet effet répulsif s'intensifie avec la masse molaire et le degré de ramification du polymère. La qualité du solvant gouverne également le caractère répulsif du modèle stérique. Un solvant est efficace lorsque les contacts macromolécule-solvant sont favorables. Dans ce cas-là, si une particule en approche une autre, les chaînes polymériques perdent toute mobilité créant ainsi une répulsion d'origine entropique. Dans le cas où les contacts macromolécule-solvant ne sont pas favorisés, les interactions entre les particules sont attractives mais deviennent répulsives aux très courtes distances.

4.3.3 Potentiel d'interaction totale

La théorie DLVO développée par Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek [35][36] représente la somme des énergies d'attraction de Van der Waals V_A et des énergies répulsives électrostatiques V_R (**Eq. I. 9** et **Figure I. 7**). L'intérêt majeur de cette théorie est de prédire le

type de forces qui s'exercent entre deux surfaces en fonction de la distance qui les séparent. Il est possible de déterminer la hauteur de la barrière de potentiel permettant d'éviter l'agglomération des particules.

$$V_T = V_A + V_R$$

Eq. I. 9

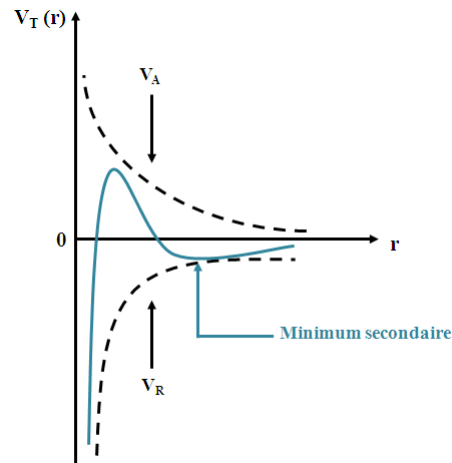


Figure I. 7 : Potentiel d'interaction DLVO

Les parties positive et négative de l'axe des ordonnées correspondent respectivement à la répulsion et à l'attraction qui s'exercent entre deux surfaces. Les courbes (positive et négative en traits pointillés) font respectivement référence aux forces répulsives électrostatiques et aux forces d'attraction de Van der Waals. La courbe en continu correspond à l'énergie d'interaction totale DLVO, soit à la somme des énergies d'attraction de Van der Waals et des énergies répulsives électrostatiques. Il s'avère que ces dernières interactions décroissent en e^{-d} , donc plus rapidement que les interactions attractives dont la diminution est proportionnelle à $-\frac{1}{d^2}$. Ce sont donc les interactions d'attraction qui dominent aux grandes distances, ce qui est symbolisé par la présence d'un minimum sur la courbe DLVO appelé minimum secondaire. Les courtes distances sont également marquées par la prédominance des interactions d'attraction et symbolisées par le minimum primaire sur la courbe DLVO. Afin de définir son origine, supposons que le profil DLVO corresponde à une interaction particule-paroi dans lequel la paroi serait située à $d=0$. Tout d'abord, la particule se rapproche de la paroi et se retrouve piégée dans le minimum secondaire. Si la particule fournit suffisamment d'énergie pour se libérer de ce puits d'attraction, elle doit à nouveau libérer de l'énergie afin de franchir la barrière de potentiel de répulsion. Selon Gaukler, la limite du potentiel

interparticulaire total entre l'état coagulé et l'état stable est de l'ordre de $5kT$ [37]. Lorsque le maximum de répulsion excède $5kT$, l'énergie fournie lors des collisions entre particules ne suffit pas à franchir la barrière de potentiel, préservant ainsi le caractère stable de la suspension. Pour une taille de particules donnée, l'amplitude de la barrière de potentiel dépend des paramètres suivants :

- La concentration et la charge en ions électrolytes : leur augmentation génère une couche diffuse plus épaisse, par conséquent une diminution de la longueur de Debye K^{-1} , d'où la diminution de V_R ;
- La charge de surface : un potentiel électrique élevé augmente V_R sans influencer V_A .

Si la barrière de potentiel répulsif est franchie, la particule se retrouve très proche de la paroi et subit une attraction infinie symbolisée par le minimum primaire sur la courbe DLVO. Le caractère infini de cette attraction révèle les limitations de la théorie DLVO qui ne prend pas en compte les interactions dites de courtes portées et non-DLVO. En réalité, il s'avère qu'aux très courtes distances, ce sont les forces de Born et de solvation qui dominent par rapport aux forces de Van der Waals. Les forces de répulsion de Born se développent lorsque des surfaces sont très proches (< 1 nm), et se traduisent par la superposition des nuages d'électrons. En milieu aqueux, les forces de solvation dont l'origine est assez ambiguë, sont qualifiées de forces d'hydratation. De nombreux solvants notamment aqueux présentent des variations oscillantes de densité. De plus, la disposition des molécules d'eau à l'interface solide-liquide sous forme de couches est désorganisée à mesure que la distance entre deux surfaces diminue. Les modifications structurales et les variations de densité sont donc à l'origine de l'existence des forces d'hydratation. Selon Besseling [38], dans le cas où les variations de densité dominant par rapport à l'orientation et à la distribution des molécules d'eau, les forces d'hydratation seront attractives. Inversement, si les variations de densité sont mineures, les forces seront répulsives.

4.3.4 Stabilisation électrosterique

L'utilisation d'agents stabilisants ioniques, constitués par de longues chaînes carbonées, caractérise la stabilisation électrosterique. Les tensioactifs font par exemple partie

de ce type d'agents puisqu'ils présentent une tête polaire et une queue hydrophobe (**Figure I. 8**).

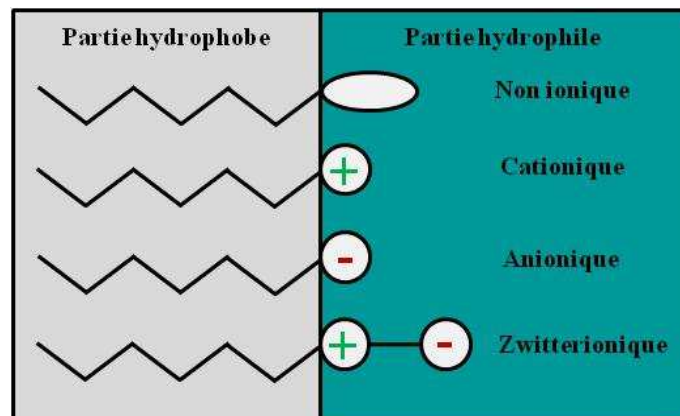


Figure I. 8 : Représentation schématique d'un tensioactif ionique ou non ionique

4.4 Potentiel zêta

La stabilité d'une suspension est régie par un équilibre entre les forces d'attraction de Van der Waals et les forces électrostatiques répulsives. Le potentiel zêta correspondant au potentiel électrostatique des particules en solution est un indicateur précieux de la stabilité des suspensions. Un contrôle rigoureux de sa valeur favorise l'amélioration de la formulation des suspensions ou d'émulsions.

Le phénomène d'électrophorèse caractérise le déplacement d'une particule chargée en solution sous l'effet de courants ou de champs électriques externes. La particule se déplace à une vitesse V_e dite vitesse électrophorétique. La mobilité électrophorétique notée U_e désigne le rapport entre l'amplitude de cette vitesse avec l'amplitude du champ électrique. Si le fluide se déplace par rapport à la particule, il s'agira alors du phénomène d'électro-osmose.

La distribution de la charge électrique autour des particules est à l'origine du modèle de la double couche. Cette double couche est constituée de la couche de Stern et de la couche diffuse. Elles sont respectivement composées de contre-ions adsorbés à la surface de la particule et d'autres contre-ions attirés par le colloïde tout en étant repoussés par ceux de la couche de Stern. Lorsqu'une particule et un liquide sont en mouvement relatif, la couche de Stern et une partie de la couche diffuse sont solidairement entraînées par la particule. L'autre partie de la couche diffuse et le reste de la solution restent immobiles. Le plan de cisaillement

sépare les parties mobile et immobile de la solution. Lors du déplacement des particules, le potentiel zêta ξ est défini comme étant la différence de potentiel entre le plan de cisaillement et la solution électriquement neutre (**Figure I. 9**).

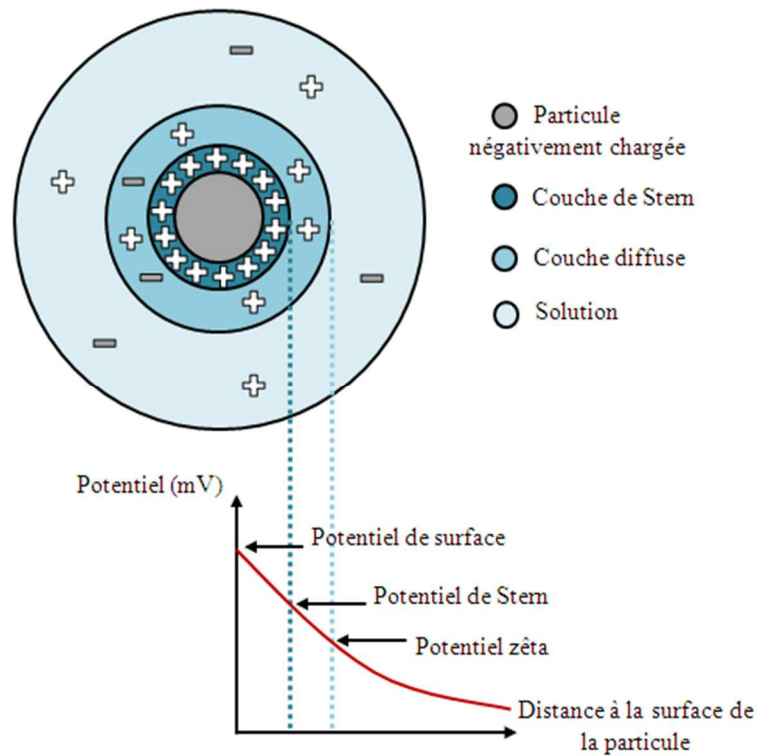


Figure I. 9 : Représentation schématique du modèle de la double couche

L'équation d'Henry [39] (**Eq. I. 11**) permet d'obtenir le potentiel zêta grâce à la mobilité électrophorétique (**Eq. I. 10**) des particules en suspension soumises à un champ électrique.

$$U_e = \frac{V_e}{E}$$

Eq. I. 10

Avec V_e ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) la vitesse des particules et E ($\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$) le champ électrique.

$$\text{Donc, } U_e = \frac{\varepsilon \xi f(Ka)}{6\pi\eta}$$

Eq. I. 11

Avec U_e ($m^2.V^{-1}.s^{-1}$) la mobilité électrophorétique, ϵ ($F.m^{-1}$) la constante diélectrique de la phase continue, $f(Ka)$ la fonction de Henry, Ka est le produit de l'inverse de la longueur de Debye-Hückel et du rayon des particules et η ($Pa.s$) la viscosité dynamique de la phase continue. La fonction de Henry dépend du milieu dans lequel la mesure du potentiel zêta est effectuée. La théorie la moins courante est l'approximation de Hückel [$f(Ka)=1$] selon laquelle les particules ont une taille de quelques nanomètres. La théorie la plus courante est l'approximation de Smolushowski [$f(Ka)=1,5$] selon laquelle :

- Les mesures sont réalisées en milieu aqueux ;
- La taille des particules est supérieure à $0,2 \mu m$;
- Les concentrations en sels sont supérieures à $10^{-3} M$.

En pratique, une faible valeur absolue du potentiel zêta caractérise l'agrégation des particules alors que des valeurs absolues supérieures à 30 mV témoignent des conditions de stabilité optimales en privilégiant les interactions électrostatiques répulsives.

L'étude du comportement rhéologique des suspensions est indispensable à la mise en forme de matériaux.

5 Rhéologie

Le terme « rhéologie » a été inventé par Bingham en 1929 en référence au verbe grec signifiant « couler » [40]. La rhéologie reflète l'étude des écoulements et des déformations de corps sous l'effet de contraintes extérieures. Les corps peuvent être sous forme solide, liquide ou gazeuse. Des théories ont été développées au XIX^{ème} siècle afin de décrire les propriétés de solides élastiques parfaits et de fluides Newtoniens. Dans le cas des solides parfaits, l'énergie de déformation est totalement retrouvée lorsque la contrainte est supprimée. L'énergie de déformation se dissipe sous forme de chaleur dans les fluides parfaits et n'est retrouvée que lorsque la contrainte est supprimée. Le développement de la rhéologie s'est avéré nécessaire afin de décrire dans le détail les comportements de matériaux intermédiaires.

Les suspensions céramiques sont des systèmes multi-constituants et par conséquent complexes. La connaissance du comportement rhéologique de ces suspensions est

fondamentale afin d'optimiser leur mise en forme. Les propriétés rhéologiques des suspensions sont déterminées par l'équation rhéologique d'état (**Eq. I. 12**) :

$$\tau = f(\dot{\gamma})$$

Eq. I. 12

Avec τ (Pa) la contrainte de cisaillement et $\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt}$ (s^{-1}) le gradient de cisaillement.

Les équations rhéologiques d'état sont traduites graphiquement par des rhéogrammes ou des courbes d'écoulement obtenues à pression et température constantes.

Les suspensions diluées présentent généralement un comportement Newtonien selon lequel la viscosité est indépendante du gradient de cisaillement et s'exprime comme étant le rapport entre la contrainte et le gradient de cisaillement. Le comportement rhéologique des suspensions concentrées est souvent plus complexe : la viscosité dite apparente dépend du gradient de cisaillement. Les valeurs de viscosité dépendent de plusieurs paramètres tels que la nature physico-chimique du solvant, la température, la pression, le gradient de vitesse et le temps.

5.1 Les différents comportements des fluides

5.1.1 Newtonien

Les fluides dont le comportement est Newtonien obéissent à l'équation rhéologique d'état $\tau = \eta\dot{\gamma}$ avec τ (Pa) la contrainte de cisaillement, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) le gradient de cisaillement et η (Pa.s) la viscosité absolue du fluide. Le rhéogramme est une droite passant par l'origine dont le coefficient directeur est la viscosité absolue. L'eau, l'huile minérale ou encore certains bitumes sont des exemples de liquides Newtonien.

5.1.2 Non Newtonien

Dans le cas de ce type de fluide, le rapport entre la contrainte et le gradient de cisaillement n'est pas constant. On ne parle plus de viscosité absolue mais de viscosité

apparente pour une contrainte ou un gradient de cisaillement donné. L'ensemble du rhéogramme doit par conséquent être pris en compte afin de décrire convenablement la viscosité. Les fluides non Newtonien sont composés de plusieurs sous-ensembles (**Tableau I. 2**) :

Tableau I. 2 : Catégories de fluides non Newtonien

Non Newtonien	Sans contrainte seuil	Rhéofluidifiant
		Rhéoépaississant
	Avec contrainte seuil	Type Hershel-Bulkley (Bingham, rhéofluidifiant ou rhéoépaississant)

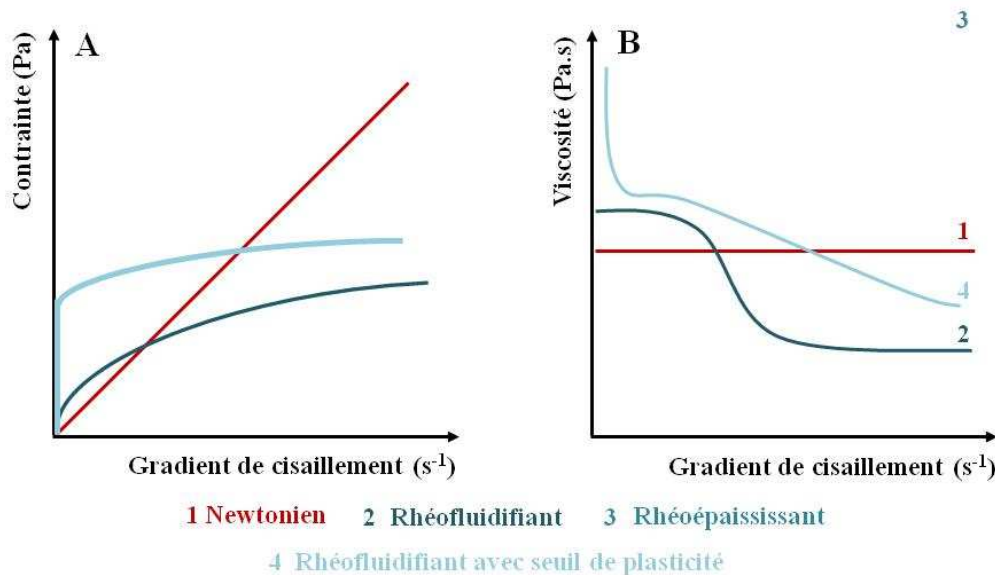


Figure I. 10 : Courbes A- d'écoulement

B- de viscosité de fluides présentant différents comportements rhéologiques

5.1.3 Sans contrainte seuil

5.1.3.1 Fluide rhéofluidifiant

Ce type de comportement se caractérise par une diminution de la viscosité à mesure que le gradient de cisaillement augmente. De nombreux produits liquides qui semblent au premier abord homogènes contiennent soit des particules de forme irrégulière soit des gouttelettes de liquide dispersées dans un autre liquide. Les solutions de polymères quant à

elles, présentent de longues chaînes enchevêtrées. Du fait d'une organisation interne irrégulière, ces matériaux au repos développent une résistance à l'écoulement et par conséquent une viscosité élevée. La particularité des fluides présentant un comportement rhéofluidifiant est mise en évidence lors de l'augmentation du gradient de cisaillement. En effet, une telle augmentation engendre l'alignement des particules dans le sens de l'écoulement et a pour effet de démêler les chaînes polymériques précédemment enchevêtrées. L'écoulement étant ainsi favorisé, la viscosité diminue. L'effet rhéofluidifiant d'un grand nombre de substances est réversible ce qui se traduit par une augmentation de la viscosité dès lors que l'effet du cisaillement s'atténue. D'après la **Figure I. 10**, la viscosité des fluides rhéofluidifiants ne varie pas de façon uniforme dans tout le domaine de gradient de cisaillement. Aux faibles gradients de cisaillement, le comportement rhéofluidifiant est similaire à celui des fluides dits Newtonien puisque la viscosité semble indépendante du gradient de cisaillement. Ce domaine est le « premier domaine Newtonien ». Lors de l'intensification du gradient de cisaillement, l'orientation des particules est plus dominante que le mouvement brownien, favorisant ainsi l'écoulement et, par voie de conséquence, la baisse de la viscosité. Une augmentation supplémentaire du gradient de cisaillement n'engendre aucune variation de viscosité. Cette gamme de gradient correspond au « second domaine Newtonien ».

5.1.3.2 Fluide rhéoépaississant

Ce type de comportement se caractérise par une augmentation de la viscosité à mesure que le gradient de cisaillement augmente. Ces fluides sont modélisés grâce à la loi d'Ostwald (**Eq. I. 13**) :

$$\tau = K\dot{\gamma}^n$$

Eq. I. 13

Avec τ (Pa) la contrainte de cisaillement, K (Pa.s) la consistance et n l'indice d'écoulement traduisant l'écart par rapport au comportement Newtonien.

Les suspensions fortement concentrées et contenant des plastifiants liquides développent généralement un comportement rhéoépaississant. Aux faibles gradients de cisaillement, le plastifiant comble les vides entre les particules de façon à entièrement les

lubrifier. Le comportement de la suspension est alors proche de celui d'un liquide. Aux gradients de cisaillement plus élevés, les particules s'écartent les unes des autres, le plastifiant ne peut donc plus combler tous les vides ni lubrifier la totalité des surfaces, le plastisol devient alors de plus en plus visqueux. Le comportement rhéoépaississant étant très peu souhaitable, les formulations de suspensions céramiques sont souvent adaptées de façon à en réduire les effets.

5.1.4 Avec contrainte seuil

5.1.4.1 Plasticité

Au repos, certaines suspensions sont très rigides du fait d'un réseau de forces intermoléculaire/interparticulaire : forces attractives de Van der Waals, forces répulsives électrostatiques. La présence de ces forces limite le mouvement des éléments contenus dans la substance. Celle-ci se comporte comme un solide à viscosité infiniment élevée. La déformation de cette substance solide dépend de l'intensité des forces extérieures. Si ces forces sont négligeables devant les forces qui forment le réseau, la déformation est dite plastique. En revanche, lorsque les forces extérieures dominent celles du réseau, la substance solide se transforme en liquide qui s'écoule. Le seuil de contrainte minimum dit « seuil de plasticité » τ_s nécessaire à l'effondrement du réseau a été dépassé. Les fluides dont le comportement est non Newtonien avec contrainte seuil sont généralement modélisés par le biais de la loi en puissance Herschel-Bulkley (**Eq. I. 14**) :

$$\tau = \tau_s + K\dot{\gamma}^n$$

Eq. I. 14

Avec τ (Pa) la contrainte, τ_s (Pa) la contrainte seuil de plasticité, K (Pa.s) la consistance du fluide, $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) le gradient de cisaillement, n l'indice d'écoulement traduisant l'écart par rapport au comportement Newtonien ($n = 1$, $n < 1$ et $n > 1$ correspondent respectivement à des comportements de type Bingham, rhéofluidifiant et rhéoépaississant).

5.1.4.2 Thixotropie

En raison des interactions particule-molécule, de nombreuses suspensions sont constituées d'un réseau de structure tridimensionnelle appelé « gel ». Les liaisons à l'origine de ce réseau sont généralement des liaisons hydrogènes ou ioniques très peu résistantes face aux forces internes propres des molécules et particules, d'où l'effondrement du réseau lors de l'application d'un cisaillement. Une fois le réseau rompu, la viscosité chute jusqu'à atteindre l'état « sol » de la suspension. Un liquide thixotrope (**Figure I. 11**) se définit par sa capacité à retrouver sa structure une fois la substance au repos.

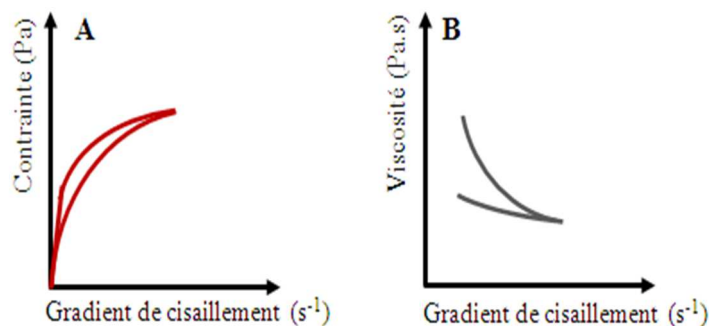


Figure I. 11 : Thixotropie décrite à travers la A- courbe d'écoulement et B- courbe de viscosité

Une fois la dispersion des suspensions argileuses optimisée, il s'agit de poursuivre l'élaboration des suspensions de coulage en bande par l'ajout d'auxiliaires organiques de mise en forme.

6 Le coulage en bande

6.1 Principes et généralités

Le coulage en bande est un procédé de mise en forme par voie liquide de bandes céramiques ou métalliques dont l'épaisseur peut varier de 25 à 1500 μm . La faible épaisseur est l'un des principaux avantages de ce procédé par rapport à l'extrusion ou encore au pressage. Le coulage en bande se différencie également des techniques de coulage usuelles puisqu'il regroupe la transition liquide-solide et le séchage des bandes en une seule étape. Ce procédé de mise en forme est très répandu dans le domaine de la micro-électronique. En effet, le développement de cette technique de mise en forme et son industrialisation a été fulgurante.

Le coulage en bande a initialement été développé entre 1943 et 1945 par des chercheurs américains [41]. Très peu de temps après, des travaux concernant la fabrication de condensateurs ont fait l'objet de publications en 1947 et de brevets de 1952 à 1954. Des constituants multicouches tels que les composites céramique-métal ont vu le jour en 1961. L'optimisation des conditions de frittage de ces composites a donné lieu à des circuits imprimés utilisés dans le domaine de l'informatique. D'autres applications existent telles que les membranes céramiques de filtration ou encore les piles à combustible [42]. A partir des années 80, les chercheurs se sont intéressés à l'amélioration des dispositifs de coulage ainsi qu'à la formulation des suspensions afin de viser des propriétés spécifiques aux applications choisies. Le choix des constituants et l'étude du comportement rhéologique de la suspension sont par exemple, des étapes clés permettant d'améliorer les propriétés des bandes formées. Une des extensions du coulage en bande concerne la production d'objets 3D par dépôts successifs de plusieurs couches de suspension. Il s'agit d'un procédé de prototypage rapide qualifié de « Laminated Object Manufacturing » (LOM).

Le procédé de coulage en bande nécessite au préalable la préparation d'une suspension stable de poudre(s) céramique(s) contenant des constituants organiques dissous dans un solvant. Cette suspension est déposée dans un sabot (réservoir) au-dessus d'une surface plane. Le mouvement relatif du sabot et du support permet l'étalement de la suspension et donc la formation d'une bande céramique. La suspension est laminée par le biais de son passage entre la lame du sabot et le support. L'épaisseur de la bande obtenue est constante sur toute la longueur et dépend de plusieurs paramètres tels que la hauteur entre la lame et le support, la vitesse de coulage et, par conséquent, le cisaillement imposé à la suspension [43]. Le solvant est éliminé par évaporation, ce qui conditionne la microstructure ainsi que les propriétés de la bande frittée [44]. Deux types de configuration de coulage en bande existent : le coulage continu et le coulage non continu. Dans le cas du coulage continu, le support se déplace sous le sabot fixe dans lequel le niveau de la suspension reste constant [44]. Ce type de coulage est plus adapté à la production de fines bandes. Le coulage non continu (**Figure I. 12**) utilisé au cours de ce travail permet l'obtention de bandes épaisses qui nécessitent par conséquent un temps de séchage plus long.

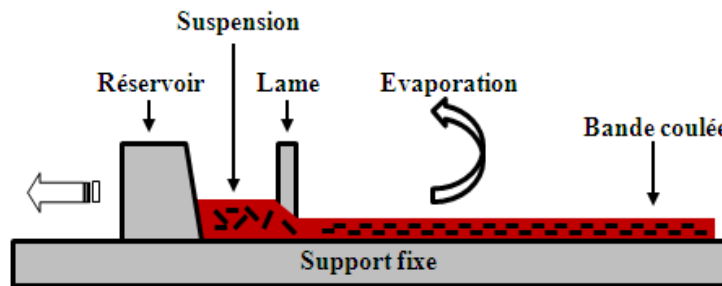


Figure I. 12 : Représentation schématique du procédé de coulage en bande non continu

6.2 Constituants d'une suspension de coulage

Une suspension de coulage est constituée de poudre(s) céramique(s) dispersée(s) dans un solvant en présence d'un agent dispersant, d'un liant, d'un plastifiant ainsi que d'éventuels additifs tels que des anti-moussants et agents d'homogénéisation. Le type et la proportion de ces constituants sont des choix cruciaux puisqu'ils conditionnent le comportement rhéologique de la suspension, mais aussi le comportement des bandes au séchage (modification de l'arrangement des particules ou éventuellement la tendance à la fissuration) [44]. De ce fait, les propriétés finales des bandes en cru et frittées sont conditionnées par la formulation d'une suspension de coulage.

6.2.1 Solvant

Le solvant est un constituant fondamental des suspensions de coulage en bande puisqu'il permet non seulement la dispersion de la (les) poudre(s) céramique(s) mais aussi la mise en solution des constituants organiques. Les solvants organiques ont fait l'objet de très nombreux travaux puisqu'ils accélèrent considérablement le séchage des bandes. Ce type de solvant abaisse également la viscosité des suspensions de coulage en bande tout en améliorant le mouillage des particules grâce à une faible tension superficielle à l'interface liquide vapeur. La faible constante diélectrique des solvants organiques privilégie la stabilisation électrostatique de la suspension grâce à la création d'une double couche autour des particules. Le **Tableau I. 3** compare les principales valeurs de deux solvants respectivement organique et aqueux.

Tableau I. 3 : Propriétés physiques d'un solvant organique et d'un solvant aqueux [15]

Solvant	Tension de surface (10^{-3} N.m^{-1})	Constante diélectrique (F.m^{-1})	Viscosité (mPa.s) à 20°C
Toluène	28,5	2,4	0,6
Eau	72,75	78,5	100

L'utilisation des solvants organiques est néanmoins de plus en plus restreinte compte tenu de leur inflammabilité et leur toxicité. Les coûts de ces solvants et de leur recyclage constituent également des obstacles qui limitent leur usage au profit des solvants aqueux. Au début du développement de ce procédé, l'eau a été très peu employée en raison d'un comportement rhéologique peu adapté au processus de coulage en bande et de la fragilité conférée aux bandes mises en forme [43]. Les particules sont reliées entre elles par des liaisons hydrogènes, ce qui provoque la floculation des suspensions de coulage [45]. Aujourd'hui, la faible vitesse d'évaporation et la sensibilité à la fissuration des bandes restent les principaux obstacles du coulage en bande en milieu aqueux. L'idée est donc de maximiser la teneur en poudre(s) céramique(s) tout en choisissant les constituants organiques les plus adaptés. Différentes atmosphères de séchage peuvent également être testées afin de s'affranchir de la faible vitesse d'évaporation de l'eau et de réduire la sensibilité à la fissuration des bandes obtenues.

6.2.2 Poudre

L'application visée conditionne bien entendu le choix de la (les) poudre(s) céramique(s). Dans tous les cas, la poudre doit permettre d'élaborer des bandes en cru présentant une faible rugosité superficielle. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte afin de répondre aux critères du procédé de coulage en bande. Concernant les paramètres physico-chimiques, la poudre doit être exempte d'agglomérats ce qui implique qu'une faible taille de particules est privilégiée. La répartition granulométrique est également à considérer puisqu'elle gouverne non seulement l'arrangement des particules mais aussi le retrait de la bande lors du frittage. Une répartition multimodale est plutôt favorable puisque le comportement de la suspension devient pseudo-plastique, ce qui réduit la quantité de constituants organiques nécessaires [15]. Les effets de la répartition granulométrique et de la

taille des particules sont étroitement liés. La mise en forme des bandes et leur densité en cru sont bonifiées lorsque la taille moyenne des particules est supérieure à 1 μm et qu'une large répartition granulométrique est présente. Dans le cas contraire, ce sont la densification et l'homogénéité microstructurale qui sont favorisées [43][46]. Une faible surface spécifique réduit la quantité de constituants organiques à introduire et améliore ainsi la densité en cru et le retrait au frittage. Néanmoins, une poudre ayant une surface spécifique élevée conciliée à une faible taille de particules, contribue à mieux stabiliser la suspension de coulage et présente une meilleure réactivité au frittage. En conclusion, il s'agit de trouver un compromis entre la répartition granulométrique et la taille moyenne des particules [44].

6.2.3 Dispersant

Les suspensions de coulage en bande présentent généralement des teneurs en poudre élevées (60% en masse). La présence d'un dispersant est donc indispensable afin de désagglomérer les particules et assurer leur parfaite dispersion. Ces deux conditions favorisent la formation de bandes homogènes de faibles épaisseurs [44]. L'action du dispersant peut être expliquée par un modèle de répulsion électrostatique, stérique ou électrostérique. Le modèle électrostatique lié à la création d'une double couche à la surface des particules est plus adapté aux suspensions à faible concentration en solide. Le modèle de répulsion stérique lié à l'adsorption d'une macromolécule à la surface des particules est favorisé dans des solvants organiques. Certains dispersants tels que des esters phosphoriques agissent selon une combinaison des deux effets. Il s'agit alors du modèle de répulsion électrostérique. L'efficacité du dispersant dépend non seulement de sa nature mais aussi de la quantité introduite. Un déficit ou un excès de dispersant entraîne une augmentation de la viscosité de la suspension.

6.2.4 Liant

Le liant est un des constituants organiques de la suspension de coulage. Il s'agit généralement de longues chaînes polymériques qui confèrent une certaine cohésion à la bande en cru et facilitent par conséquent sa manipulation. En s'adsorbant à la surface des particules céramiques, les molécules du liant créent des ponts entre elles qui permettent la formation d'un squelette rigide. Le liant doit être entièrement soluble dans le solvant, chimiquement

compatible avec le système et entièrement pyrolysé lors des traitements thermiques. Le poids moléculaire du liant doit être élevé afin de conférer une bonne résistance mécanique à la bande en cru. Il influence non seulement la viscosité mais aussi le comportement rhéologique de la suspension de coulage. Un comportement rhéofluidifiant est privilégié puisqu'il limite la sédimentation des particules une fois la bande coulée. La température de transition vitreuse du liant doit être faible, afin qu'en présence du plastifiant, les chaînes polymériques suffisamment mobiles puissent garantir la souplesse de la bande sèche [43][45]. Les liants les plus fréquemment utilisés en milieu aqueux sont les latex acryliques, les dérivés de la cellulose et les alcools polyvinyliques. Les longues chaînes polymériques du liant sont généralement entremêlées à cause des liaisons de Van der Waals. La présence d'un plastifiant s'avère nécessaire afin de démêler ces chaînes.

6.2.5 Plastifiant

Le plastifiant accentue la flexibilité de la bande en cru et facilite la manipulation de la bande sèche. Il s'agit d'une molécule polymérique de faible masse molaire qui tend à diminuer la température de transition vitreuse du liant mais aussi la contrainte à la rupture. Les plastifiants généralement utilisés sont des glycols tel que le polyéthylène glycol 300 et des phtalates, plus précisément le dibutylphtalate. Un mélange de latex acryliques de températures de transition vitreuse respectivement faible et élevée est couramment utilisé en milieu aqueux.

6.3 Propriétés rhéologiques des suspensions de coulage

Le comportement rhéologique des suspensions de coulage est très influencé par le dispersant ainsi que par les constituants organiques. Un comportement rhéofluidifiant se caractérise par la diminution de la viscosité de la suspension lors de l'application du cisaillement. Les molécules initialement emmêlées, s'étirent et s'orientent parallèlement à la force d'entraînement. Cette orientation contribue au bon étalement de la suspension tout en abaissant sa viscosité. Une fois le cisaillement terminé, la viscosité augmente jusqu'à atteindre sa valeur initiale. L'ordre d'introduction des constituants influence le comportement rhéologique des suspensions. De ce fait, le dispersant est introduit avant le liant et le plastifiant afin d'éviter toute concurrence d'adsorption.

Les échantillons mis en forme par coulage en bande subissent alors un traitement thermique en vue d'une consolidation.

7 Traitements thermiques

7.1 Frittage

7.1.1 Définition

Le frittage constitue l'étape la plus onéreuse dans la préparation de matériaux céramiques. Il s'agit d'un traitement thermique effectué à une température inférieure au point de fusion du constituant principal du matériau. En plus de la modification des propriétés finales du matériau, le frittage engendre une évolution de la microstructure par transport de matière d'un système constitué de particules individuelles empilées ou d'un agglomérat poreux avec ou sans application d'une pression externe. Le phénomène de frittage favorise la création de liaisons fortes entre les particules qui se traduit par la diminution de porosité et le retrait du matériau. Dans le cas où la porosité est éliminée, on parle de densification [47]. Le phénomène de frittage est alors décrit par le taux de densification noté d_r (**Eq. I. 15**) :

$$p = \frac{V_p}{V}$$
$$d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p$$

Eq. I. 15

Avec p la porosité, V_p le volume de pores, V le volume total, V_{th} le volume théorique à densification maximale et d_r le taux de densification.

D'un point de vue physico-chimique, il existe trois principaux modes de frittage : le frittage en phase liquide, le frittage en phase solide et le frittage par flux visqueux.

7.1.2 Frittage en phase liquide

Le frittage en phase liquide permet l'élaboration de matériaux à partir de poudres contenant au moins deux constituants. Lors de l'étape de chauffage, plus particulièrement avant d'atteindre la température de fusion de l'un des constituants, le frittage en phase solide peut être amorcé avant le frittage en phase liquide. Des ajouts de frittage à bas point de fusion ou capable de réagir avec le composé à fritter favorisent le frittage en phase liquide avant le frittage en phase solide. La densification par frittage en phase liquide se décompose en trois étapes :

- Réarrangement ;
- Dissolution ;
- Grossissement des grains.

La fusion de l'un des constituants à la température de frittage crée la phase liquide qui lors de son écoulement, assure la densification du matériau. Une très faible quantité de phase liquide (typiquement inférieure à 1 % en volume) suffit à amorcer la densification à condition qu'elle soit uniformément répartie.

La présence de cette phase liquide permet d'amorcer le réarrangement des grains par capillarité ce qui provoque l'augmentation de la compacité du système. Cette étape de réarrangement des grains est d'autant plus courte que la viscosité et la mouillabilité de la phase liquide sont respectivement faible et importante.

Une fois l'étape de réarrangement des grains terminée, une partie du solide se dissout dans la phase liquide et précipite au niveau de l'interface solide-liquide-vapeur (**Figure I. 13**). C'est ce qui caractérise l'étape de dissolution-précipitation. Les grains tendent à se rapprocher les uns des autres en vue d'une densification du matériau.

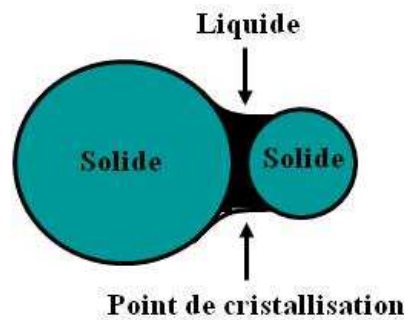


Figure I. 13 : Représentation schématique d'un ménisque formé entre deux grains

La **Figure I. 14** regroupe les trois principales étapes du frittage en phase liquide ainsi que les phénomènes caractéristiques.

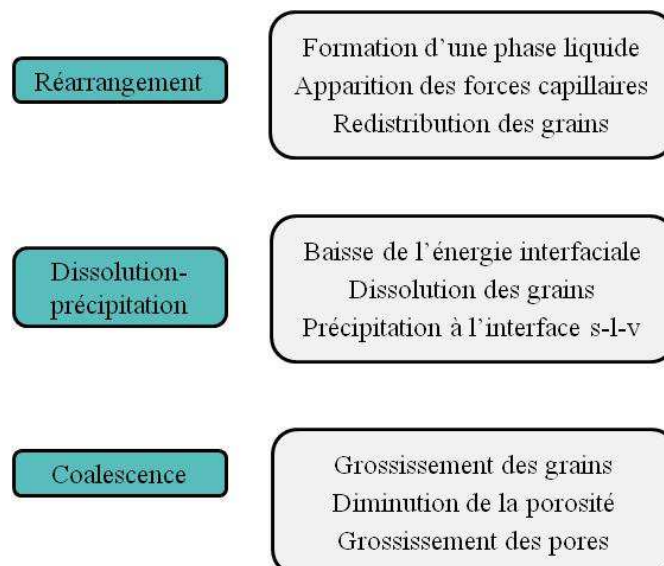


Figure I. 14 : Etapes et phénomènes associés au frittage en phase liquide

De nombreuses céramiques, des alliages denses (W-Ni, W-Ni-Cu) ou encore des alliages du type Fe-Cu se dissocient sous l'effet de ce type de frittage en phase liquide.

7.1.3 Frittage en phase solide

Contrairement au frittage en phase liquide, chaque constituant de la poudre de départ demeure à l'état solide tout au long du traitement thermique. Des liaisons interparticulaires se développent grâce au déplacement d'atomes par diffusion de matière à l'état solide. L'énergie de surface initiale est réduite sous l'effet de divers mécanismes de diffusion et de la température. Le transport de matière s'effectue vers la surface du pont de jonction entre les

grains en tension appelé « cou ». Néanmoins, le transport de matière peut s'effectuer à partir de la surface des joints de grains ou de celle des grains (**Figure I. 15**).

Au départ de la surface des grains, la matière peut être diffusée par voie gazeuse (1) et se condenser ce qui caractérise le processus d'évaporation-condensation. La diffusion en volume décrit la propagation de la matière par l'intérieur des grains (2). Le troisième chemin de diffusion se situe à la surface des grains, ce qui caractérise la diffusion superficielle ou de surface (3). La diffusion au départ de la surface des grains favorise la consolidation du matériau par le biais de ponts entre les grains. Le matériau ne subit pas de retrait ni de densification puisque la distance entre les grains demeure inchangée. On parle de processus non densifiant.

Au départ de la surface des joints de grains, la matière peut être diffusée par les joints de grains ce qui caractérise la diffusion aux joints de grains (4) ou la diffusion de type Coble. Une diffusion en volume ou de type Nabarro-Herring est également possible par l'intérieur du grain (5). Ce type de transport de matière implique le rapprochement des grains entre eux et par conséquent le retrait du matériau. Il s'ensuit une consolidation et une densification du système.

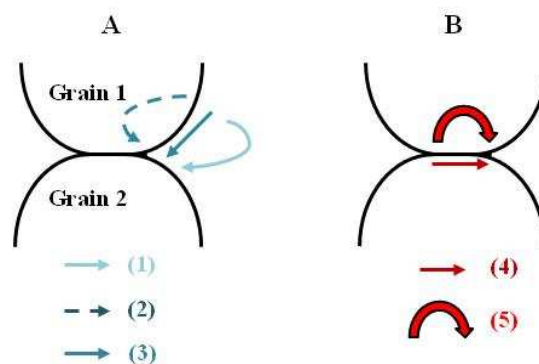


Figure I. 15 : Représentation schématique des chemins de diffusion de la matière au cours du frittage au départ A- de la surface des grains et B- des joints de grains

Lorsqu'un matériau subit un traitement isotherme à la température permettant d'obtenir un système totalement densifié, la densification s'effectue en trois principales étapes (**Figure I. 16**).

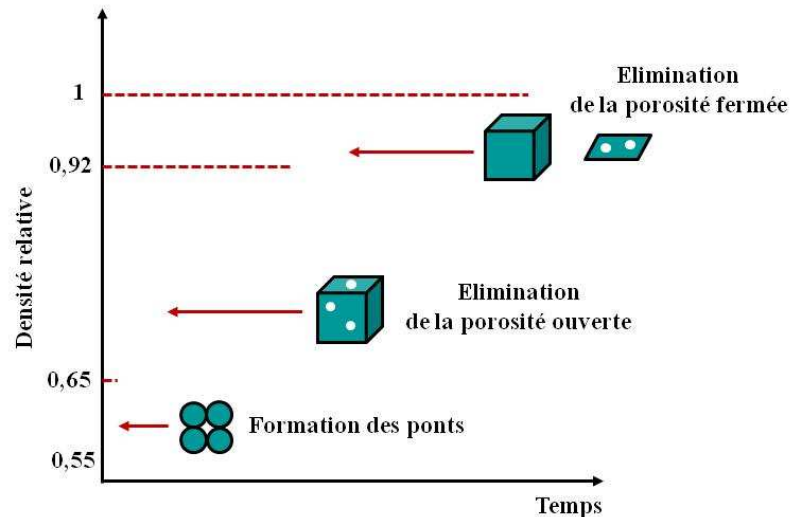


Figure I. 16 : Evolution de la densité relative du matériau au cours du frittage en phase solide [17]

La densité relative représente le rapport entre la masse volumique du matériau et celle d'un matériau complètement dense. La densité relative du matériau à analyser est initialement comprise entre 0,5 et 0,6. La formation de ponts entre les grains améliore la résistance mécanique du matériau tout en augmentant légèrement sa densité relative jusqu'à atteindre 0,65. A ce moment-là, les pores contenus dans le matériau sont cylindriques, connectés entre eux et/ou avec la surface externe du matériau (il s'agit de la porosité ouverte). Ces pores évoluent ensuite vers une forme quasi-sphérique, la porosité étant alors qualifiée de fermée (densité relative 0,92). L'interconnexion entre ces pores et la surface externe du matériau étant rompue, des gaz peuvent être définitivement piégés à l'intérieur des pores.

7.1.4 Frittage par flux visqueux

Le mécanisme de frittage par flux visqueux est le plus caractéristique des céramiques silicatées. En effet, les phases amorphes produites par ce type de matériau sont généralement trop visqueuses ($\eta > 10^5$ dPa.s) pour permettre la densification régie par les mécanismes de frittage en phase liquide. Dans le cas du frittage par flux visqueux, l'écoulement se répand dans les pores sous l'influence de gradients de pression générés par les courbures entre les grains. La vitesse d'écoulement dépend de la quantité de flux, de sa viscosité, de la composition des matières premières de départ et du cycle thermique adopté. La cinétique de l'écoulement visqueux influence significativement l'évolution de la microstructure. Plusieurs modèles ont été proposés afin de décrire plus précisément les étapes du frittage par flux visqueux.

7.1.4.1 Le modèle de Frenkel

Le modèle de Frenkel concerne les premières étapes de frittage d'un assemblage de particules sphériques monodisperses et permet de calculer la vitesse de retrait de deux de ces particules identiques. L'énergie libérée par la déformation des particules favorise l'écoulement visqueux responsable de la densification du matériau. Le modèle de Frenkel s'applique pour des retraits atteignant 10 % ce qui équivaut à une densité relative de 0,6. La limite de validité est étendue jusqu'à une densité relative égale à 0,8. Deux lois caractéristiques du frittage par flux visqueux décrivent respectivement l'évolution du retrait et de la densité relative.

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8r\eta(T)} t^{1+\gamma}$$

$$\frac{\rho_0}{\rho_g} = 1 - kt^{1+\gamma} \quad \text{Avec } k = \frac{9\gamma}{8r\eta(T)} \quad \text{et } 0 < \gamma < 1$$

$\frac{\Delta L}{L_0}$ le retrait linéaire isotrope, L_0 (cm) la longueur initiale de l'échantillon, γ (J.m⁻²) l'énergie interfaciale flux-gaz, r le rayon initial des particules, η (T) la loi de viscosité en Pa.s, ρ_0 (g.cm⁻³) la densité apparente initiale, ρ_g la densité du flux, k le facteur de forme dans le cas où les particules en question ne sont pas sphériques.

7.1.4.2 Le modèle de Mackenzie-Shuttleworth

Ce modèle se réfère à l'étape finale ($d > 0,9$) du frittage par flux visqueux d'un système contenant des pores sphériques monodisperses. La vitesse de densification s'exprime alors (**Eq. I. 16**) :

$$\frac{da(t)}{dt} = \frac{\gamma}{a(t)\rho(t)}$$

Eq. I. 16

Avec $a(t)$ le rayon des pores à un instant t , γ la tension interfaciale flux-gaz et $\rho(t)$ la masse volumique apparente à un instant t .

Une approximation de cette équation est très fréquemment utilisée (**Eq. I. 17**) :

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{3\gamma}{2a_0\eta(T)} [1 - \rho(T)]$$

Eq. I. 17

Avec a_0 le rayon initial des pores, $\eta(T)$ la viscosité à la température T .

7.1.4.3 Modèle de Scherer

Ce modèle présente l'avantage de s'appliquer au frittage des matériaux peu denses ou très denses dont les densités relatives sont comprises entre 0,15 et 0,94. De plus, le modèle de Scherer dépend très peu de la géométrie des particules frittées. D'après ce modèle, les particules forment les arêtes de longueur L d'un réseau cubique et sont apparentées à des cylindres interconnectés de rayon a qui cernent des pores de diamètre d . Ces paramètres sont reliés par l'expression (**Eq. I. 18**) :

$$4\pi d^2 = L - 2a$$

Eq. I. 18

En prenant en compte les mêmes considérations que Frenkel, Scherer a obtenu une courbe théorique mettant en évidence les variations de la compacité $\frac{\rho(t)}{\rho_b}$ en fonction du temps réduit $K \times (t - t_0)$ avec $\rho(t)$ la masse volumique apparente du matériau à l'instant t , ρ_b sa masse volumique théorique et t_0 le temps au bout duquel $\frac{a}{L} = 0$. K est une constante égale à (**Eq. I. 19**) :

$$K = \frac{\gamma}{\eta L_0} \times \frac{\rho_b}{\rho_0} \frac{1}{3}$$

Eq. I. 19

Avec γ l'énergie superficielle flux-gaz, η la viscosité, L_0 la valeur initiale de L et ρ_0 la masse volumique apparente initiale du matériau.

Le modèle de Scherer peut être appliqué dès lors que les données expérimentales $\frac{\rho(t)}{\rho_b} = f(t)$ sont disponibles. Les variations linéaires de $K \times (t - t_0) = f(t)$ reflètent l'adéquation entre le modèle et les valeurs expérimentales.

7.1.4.4 Le modèle des *clusters*

Ce modèle permet de décrire la densification de compacts contenant des particules multimodales. Un *cluster* est constitué de particules monomodales. Le modèle des *clusters* se scinde en trois étapes principales :

- Une première étape de type Frenkel ;
- Une seconde étape combinant les modèles de Frenkel et de Mackenzie-Shuttleworth ;
- La dernière étape ne fait référence qu'au modèle de Mackenzie-Shuttleworth.

D'après le modèle des *clusters*, les plus petites particules du système frittent plus rapidement puisqu'elles ont tendance à se regrouper préférentiellement dans les zones laissées vacantes par les plus grosses particules. Le retrait global du système correspond à la somme des retraits de chaque *cluster*.

7.2 Frittage micro-ondes

7.2.1 Généralités

L'énergie micro-ondes présente des avantages dans l'élaboration de matériaux céramiques en raison d'une cinétique de frittage plus rapide que celles des techniques de frittage conventionnel. De plus, la diminution de l'énergie d'activation du frittage micro-ondes favorise la consolidation du matériau à des températures plus faibles que celles nécessaires lors du frittage conventionnel. Tout cela implique une réduction du coût énergétique non négligeable. Contrairement au frittage conventionnel, la chaleur se propage du cœur vers la surface du matériau par conduction thermique : il s'agit donc d'un chauffage volumique. Il faut néanmoins rester vigilant quant à l'hétérogénéité de la chaleur pouvant être à l'origine de points chauds. De plus, les céramiques ne sont pas les matériaux les plus

adaptés au frittage micro-ondes puisqu'elles n'absorbent que très peu l'énergie du champ électromagnétique.

7.2.2 Ondes électromagnétiques

Les micro-ondes désignent des ondes électromagnétiques dont la fréquence est comprise entre 300 MHz et 300 GHz ce qui équivaut à des longueurs d'onde comprises entre 1 m et 1 mm. Une onde électromagnétique est considérée comme étant un flux de particules sans masse (photons) qui se déplacent à la vitesse de la lumière dans le vide. Une onde électromagnétique peut être caractérisée par sa longueur d'onde ou sa fréquence, toutes deux reliées par l'**Eq. I. 20** :

$$\lambda = \frac{c_0}{f}$$

Eq. I. 20

Avec λ (m) la longueur d'onde, c_0 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) la vitesse de la lumière et f (Hz ou s^{-1}) la fréquence de l'onde.

Les fréquences habituellement utilisées en frittage micro-ondes sont : 434 MHz, 915 MHz, 2,45 GHz et 28 GHz. Ces travaux de recherche ont été réalisés à $2,45 \pm 0,5$ GHz. Cette fréquence a été très largement utilisée depuis le développement des fours micro-ondes domestiques. Le choix d'une fréquence repose sur la dimension, le coût de la cavité mais aussi sur l'homogénéité du champ électromagnétique. Une fréquence élevée favorise l'homogénéité du champ bien qu'elle exige un surcoût du générateur.

7.2.3 Générateurs de micro-ondes

Le rayonnement électromagnétique peut être produit par diverses sources dont le choix dépend de l'application et de la fréquence d'utilisation. Les gyrotrons permettent de générer des fréquences comprises entre 30 et 300 GHz, soit une puissance pouvant atteindre 1 MW. Cette gamme de fréquence est notamment adaptée à la création de plasmas par fusion nucléaire. Les klystrons particulièrement onéreux constituent une autre source de production des ondes électromagnétiques dont la fréquence est comprise entre 0,3 et 100 GHz. La fréquence d'utilisation des magnétrons est quant à elle comprise entre 1 et 30 GHz, soit une

puissance n'excédant pas 50 kW. Contrairement aux gyrotrons et aux klystrons très onéreux (plusieurs centaines de milliers de dollars), les magnétrons de fréquence 2,45 GHz sont peu coûteux (50 à 3000 \$ l'unité) et de ce fait couramment utilisés dans le domaine du chauffage par micro-ondes. Le rendement des magnétrons oscillent entre 60 et 70 % et la puissance perdue permet de chauffer la cathode du magnétron ou est dissipée par effet Joule dans l'anode, ce qui rend indispensable la présence d'un système de refroidissement notamment par circulation d'eau.

7.2.4 Propagation de l'onde

7.2.4.1 Cavités électromagnétiques

Une cavité ou un applicateur électromagnétique représente un volume limité par une surface conductrice fermée favorisant le transfert d'ondes électromagnétiques d'un guide d'onde vers le matériau à chauffer. La conception et le choix du type de cavités dépendent non seulement des caractéristiques du matériau à chauffer (nature, géométrie, volume, propriétés) mais aussi de celles de l'onde (fréquence et puissance d'utilisation). Les cavités peuvent être « multimodes » ou « monomodes ».

Cavités multimodes

Ce type de cavité très largement utilisé dans le domaine des fours micro-ondes domestiques à 2,45 GHz constitue une enceinte métallique de quelques litres dont les dimensions sont supérieures à celles du guide d'onde. Une fois dans la cavité, les ondes se propagent dans toutes les directions de l'espace et se réfléchissent sur les parois métalliques. Ces multiples réflexions sont à l'origine d'une distribution hétérogène du champ électromagnétique et par voie de conséquence, d'un chauffage non uniforme de la pièce à traiter. L'homogénéisation du chauffage requiert la présence d'un brasseur d'ondes ou de plateaux tournants plus appropriés au four à micro-ondes domestique. Le brasseur d'ondes se caractérise par des hélices métalliques qui en tournant assurent la diffusion des ondes électromagnétiques.

Cavités monomodes ou résonantes

Ce type de cavités peut donner lieu à des phénomènes de résonance et s'avère plus adapté aux échantillons de petites tailles. Les parois conductrices de la cavité résonante sont composées d'un métal non parfait à l'origine de pertes ohmiques. Une extrémité de la cavité monomode est fermée par l'intermédiaire d'une paroi réfléchissante appelée « piston court circuit ». L'applicateur électromagnétique est relié côté magnétron au guide d'ondes grâce à un iris ou des vis plongeantes. La cavité résonante présente également des ouvertures permettant de disposer l'échantillon à chauffer. Il s'avère que ces ouvertures et toutes les liaisons de l'applicateur avec les éléments externes sont à l'origine de pertes par rayonnement. Les pertes dites diélectriques sont négligeables lorsque la cavité est remplie d'air mais deviennent significatives dès lors que des diélectriques (suscepteur, porte-échantillon...) sont introduits au sein de l'applicateur électromagnétique.

7.2.4.2 Interaction onde électromagnétique-matière

L'irradiation de la matière par les micro-ondes peut donner lieu à différents types d'interactions (**Figure I. 17**). Premièrement, l'onde électromagnétique peut être réfléchiée sans pénétrer dans le matériau qui est alors qualifié d'opaque. C'est le cas des matériaux conducteurs ou massifs. Les matériaux diélectriques présentent un comportement différent qui dépend de la perméabilité complexe notée ϵ^* (**Eq. I. 21**) :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

Eq. I. 21

Avec ϵ' la partie réelle correspondant à la constante diélectrique et ϵ'' la partie imaginaire désignant le facteur de perte.

Deuxièmement, l'onde électromagnétique peut être transmise sans aucune perte d'énergie lors de sa diffusion au sein du matériau dit « transparent » et qui se caractérise par une faible perte diélectrique (ϵ'' faible). L'effet de la température n'est pas négligeable puisque des matériaux transparents chauffés au-delà d'une certaine température critique deviennent absorbeurs de micro-ondes. De nombreux matériaux céramiques (Al_2O_3 , MgO ou SiO_2) et des verres minéraux sont des matériaux transparents. Troisièmement, une partie plus

ou moins importante de l'onde électromagnétique est absorbée par le matériau dit « absorbant » et qui se caractérise par un facteur de perte élevé.

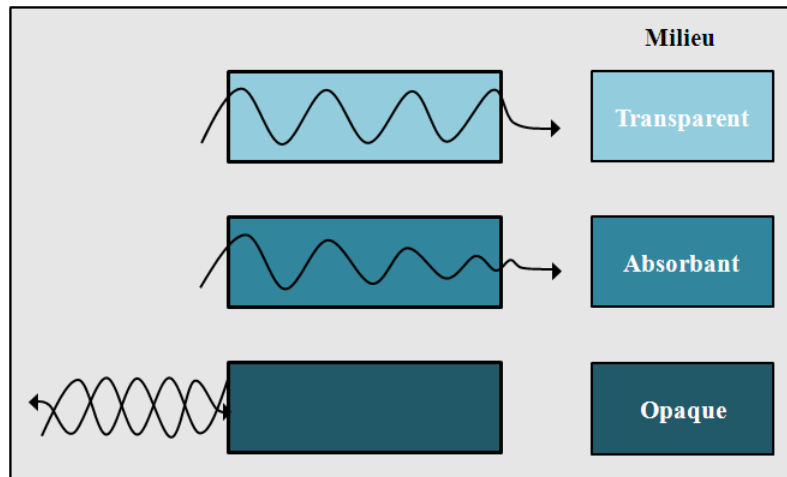


Figure I. 17 : Comportement de la matière vis-à-vis des micro-ondes

7.2.4.3 Polarisation

La polarisation est un phénomène très important à prendre en considération puisqu'elle est à l'origine du chauffage du matériau. Elle constitue la réponse d'un matériau sous l'effet d'un champ électrique et se traduit par la mobilité des porteurs de charges contenus au sein du matériau. Le déplacement des charges peut être décrit par divers mécanismes qui dépendent non seulement de la nature du milieu diélectrique mais aussi de la fréquence du champ électrique :

- Sous l'effet d'un champ électrique, les porteurs de charge peuvent se déplacer à courtes distances et être piégés par des barrières physiques : c'est la polarisation de charge d'espace ou de Maxwell-Wagner ;
- Les charges entre des atomes non identiques ne sont pas distribuées de façon symétrique ce qui explique l'existence de moments dipolaires permanents. Sous l'effet d'un champ électrique, ces moments dipolaires s'orientent dans la direction du champ : il s'agit de polarisation d'orientation ;
- Les polarisations atomique et ionique se produisent à des fréquences très élevées comprises entre 0,3 et 400 THz. Elles résultent du déplacement des noyaux atomiques les uns par rapport aux autres sous l'effet d'un champ électrique ;

- Sous l'influence d'un champ électrique de haute fréquence (entre 10^{14} Hz et 10^{18} Hz), les nuages électroniques se déplacent et se déforment par rapport aux nuages atomiques. On parle de polarisation électronique.

7.2.4.4 Spécificités

Les transferts de chaleur par micro-ondes et par la voie conventionnelle se propagent respectivement du cœur du matériau vers sa surface et de la surface en direction du cœur de l'échantillon. Dans le cas du chauffage naturel, les longueurs d'onde du transfert d'énergie entre les ondes électromagnétiques et la matière appartiennent au domaine du visible-infrarouge soit de l'ordre du micromètre. La pénétration du rayonnement électromagnétique a lieu en surface : c'est la raison pour laquelle la chaleur se propage de la surface du matériau en direction de son centre et ce grâce à la conduction thermique du matériau. En revanche, les longueurs d'onde associées au transfert d'énergie entre les ondes électromagnétiques et la matière sont de l'ordre de la centaine de millimètres. La pénétration du rayonnement électromagnétique est de ce fait plus profonde que dans le cas du chauffage naturel. Le chauffage du matériau est lié à des phénomènes dissipatifs notamment par effet Joule.

8 Conclusions

Dans ce chapitre, les différentes étapes nécessaires à l'élaboration d'un matériau céramique à base de phyllosilicates ont été présentées. La préparation des suspensions aqueuses et la présentation des phénomènes contrôlant la qualité de celles-ci ont ainsi été décrites. Une attention a été portée au procédé de mise en forme retenu et à la description des phénomènes entraînant la formation d'un matériau céramique lors de l'étape de frittage conventionnel ou en utilisant l'énergie provenant d'une source micro-ondes.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales

Ce chapitre présente i) les méthodes utilisées pour caractériser les matières premières argileuses, ii) les techniques employées pour vérifier l'optimisation de la dispersion des suspensions, iii) la caractérisation physico-chimique du dispersant iv) la description du procédé de mise en forme et des différents traitements thermiques appliqués et v) la caractérisation des propriétés d'usage des matériaux finaux.

1 Méthodes de caractérisation des matières premières argileuses

1.2 Technique BET

La surface spécifique d'une poudre exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, désigne sa surface totale par unité de masse. Il s'agit d'un paramètre important régissant les phénomènes d'adsorption des argiles. La surface spécifique est principalement influencée par la forme, la taille des particules mais aussi par l'état d'agglomération de la poudre. La mesure de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température utilisant le modèle BET (Brunauer - Emmet - Teller).

1.2.1 Principe

La méthode BET consiste à mesurer la quantité de gaz adsorbée à la surface des particules sous différentes pressions. Deux hypothèses étayent le modèle BET :

- Plusieurs couches de molécules de gaz peuvent être adsorbées à une même pression d'équilibre à la surface de l'échantillon ;
- Les forces d'adsorption à la surface de l'échantillon sont du type Van der Waals ou London.

La surface spécifique de l'échantillon est obtenue en combinant la quantité d'absorbât, la dimension des molécules adsorbées et leurs possibilités d'arrangement. L'**Eq. II. 1** désigne la transformée BET [48] :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \times \frac{P}{P_0}$$

Eq. II. 1

Avec V (cm^3) le volume cumulé adsorbé, P (Pa) la pression d'équilibre de vapeur, P_0 (Pa) la pression de vapeur saturante à une température donnée, C la constante caractéristique du système gaz-solide, V_m ($22414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) le volume molaire. Il s'agit de l'équation d'une droite ayant respectivement pour pente et ordonnée à l'origine $\frac{C-1}{CV_m}$ et $\frac{1}{CV_m}$. La valeur de V_m et les informations relatives à l'encombrement superficiel d'une molécule adsorbée à la température isotherme permettent de calculer la surface spécifique de l'échantillon grâce à l'**Eq. II. 2** :

$$S_{\text{BET}} = \frac{\sigma NV_0}{V_m}$$

Eq. II. 2

Avec σ la section efficace de la molécule adsorbée, N le nombre d'Avogadro et V_0 le volume molaire. Dans le cas précis de l'adsorption d'azote à 77 K où la section efficace vaut $16,26 \text{ \AA}^2$, la surface spécifique de l'échantillon est alors donnée par l'**Eq. II. 3**:

$$S_{\text{BET}} = 4,353 \times V_m$$

Eq. II. 3

1.2.2 Conditions expérimentales

Préalablement aux mesures, les échantillons sont conservés à l'étuve à 60°C . L'appareil utilisé au cours de cette étude est du type « Micromeritics Tristar II ». Les mesures de surface spécifique sont précédées d'une étape de dégazage visant à éliminer les molécules d'eau ou de dioxyde de carbone adsorbées à la surface de l'échantillon et ainsi permettre l'adsorption d'azote. Le dégazage est mené à 250°C durant 16 h afin d'atteindre une pression de 50 mTorr requise pour effectuer les mesures dans les meilleures conditions.

1.3 Pycnométrie à hélium

1.3.1 Principe

La masse volumique d'un échantillon désigne sa masse par unité de volume. Dans le cas des échantillons solides, les mesures peuvent être effectuées grâce à un pycnomètre à gaz. Pour ce faire, le gaz injecté dans une cellule de référence à une pression P_1 est détendu à une pression P_2 dans la cellule de mesure. Le volume de l'échantillon noté V_{ech} est déterminé grâce à la loi de Mariotte (**Eq. II. 4**) :

$$V_{ech} = V_{e.m.} - V_{e.r} \times \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

Eq. II. 4

Avec $V_{e.m}$ et P_2 le volume et la pression dans l'enceinte de mesure, $V_{e.r}$ et P_1 le volume et la pression dans l'enceinte de référence.

1.3.2 Conditions expérimentales

L'appareil utilisé au cours de ces travaux est un pycnomètre à hélium du type « Micromeritics AccuPyc II 1330 » et le volume de la cellule de mesure est de 5 cm³. Les mesures sont effectuées à 19°C. La masse de l'échantillon doit être préalablement enregistrée. Une fois le volume de l'échantillon calculé grâce à la loi de Mariotte, une valeur moyenne issue de cinq mesures successives par échantillon peut ainsi être calculée.

1.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet i) d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau par comparaison avec un fichier de références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard), ii) de calculer leur degré de cristallinité et les paramètres de maille associés. Toute perturbation de la périodicité du réseau se traduit par un élargissement des raies sur un diffractogramme. La largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale (FWHM) est le paramètre généralement utilisé pour estimer l'élargissement des raies.

1.4.1 Principe

Les électrons constituent la principale source de diffusion des rayons X sans perte d'énergie. La diffraction dans les solides cristallins se caractérise par une importante quantité de rayonnement dans les directions selon lesquelles les rayons diffusés sont en phase. La loi de Bragg décrit la condition essentielle à la diffraction selon laquelle deux rayons diffusés dans un cristal sont en phase et s'ajoutent si la différence de leurs chemins parcourus dans le cristal est égale à n fois leur longueur d'onde (**Eq. II. 5**).

$$2d\sin(\theta) = n\lambda$$

Eq. II. 5

Avec d la distance réticulaire entre deux plans réticulaires de même famille, θ l'angle de réflexion, n un nombre entier désignant l'ordre de réflexion et λ la longueur d'onde du rayonnement.

Les équidistances des familles de plans caractéristiques du matériau peuvent être déduites à partir des valeurs de l'angle d'incidence et de la loi de Bragg. La moindre imperfection qui perturbe la périodicité du matériau limite l'étendue des domaines cohérents dans lesquels la périodicité est conservée. La loi de Scherrer permet de déterminer le domaine cohérent (**Eq. II. 6**).

$$D_{hkl} = \theta\lambda\cos l_{hkl}k'$$

Eq. II. 6

Avec D_{hkl} la longueur du domaine cohérent dans la direction hkl , θ l'angle de diffraction, l_{hkl} la largeur à mi-hauteur des raies et k' une constante propre à l'appareil.

1.4.2 Conditions expérimentales

Les diffractogrammes ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre « Siemens D 5000 » doté d'un montage Bragg-Brentano à monochromateur arrière en graphite et fonctionnant avec le rayonnement de la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\sim 1,54 \text{ \AA}$). La particularité de ce type de montage réside dans le fait que la distance entre l'échantillon et le détecteur reste constante et

ce quelle que soit la valeur de l'angle entre le rayonnement incident et les plans diffractant. Le logiciel d'identification des phases présentes au sein de l'échantillon est DIFFRAC Plus release EVA. Les phases identifiées sont bien cristallisées et peuvent être détectées à partir de 2 à 3 % en volume.

L'angle de diffraction influence significativement la profondeur de pénétration des rayons X au sein du matériau, d'où la nécessité d'analyser des échantillons les plus homogènes possible. Les poudres de départ ont été analysées en lame orientée. Pour ce faire, 2,5 g de matière première ont été mis en suspension dans 40 mL d'eau distillée. Après avoir subi un traitement aux ultrasons pendant 5 min, la suspension est laissée au repos pendant au moins 2 h. Quelques gouttes de surnageant sont alors déposées sur une lame de verre soigneusement nettoyée au préalable et placée dans une boîte. La boîte ouverte est ainsi disposée dans une étuve à 40°C jusqu'à ce que la fine couche déposée sur la lame de verre soit sèche.

1.5 Analyses thermique-différentielle et thermogravimétrie

1.5.1 Principe

L'analyse thermique-différentielle (ATD) consiste à mesurer, sous atmosphère contrôlée la différence de température, ΔT , entre un échantillon et un matériau chimiquement inerte dépourvu de toute transformation physico-chimique dans le domaine de température exploité. Sous l'effet d'un traitement thermique, les transformations physico-chimiques subies par un échantillon sont accompagnées de dégagements ou d'absorptions de chaleur eux-mêmes associés à des écarts de température par rapport au matériau de référence. Les différences de température engendrées par l'existence de transformations physico-chimiques peuvent être de deux sortes :

- Lorsque l'échantillon absorbe de l'énergie, $\Delta T < 0$, on parle de réaction endothermique ;
- Dans le cas où l'échantillon libère de l'énergie, $\Delta T > 0$, la réaction est alors qualifiée d'exothermique.

L'ATD se révèle être une technique adaptée à l'étude du comportement des minéraux vis-à-vis de la chaleur tout en permettant dans certains cas l'identification et la quantification des phases en présence. Le couplage de la diffraction des rayons X et de l'ATD permet notamment de mettre en évidence les changements de structure au cours de traitements thermiques. Les conditions expérimentales adoptées sont à prendre en considération puisqu'en plus de la nature minéralogique des constituants, l'ATD est une technique influencée par la taille des particules, la similarité entre l'échantillon et la référence, l'atmosphère de traitement thermique, la nature du thermocouple, la vitesse de montée en température et bien d'autres facteurs [49].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer au cours d'un traitement thermique et sous atmosphère contrôlée les pertes de masse d'un échantillon par rapport à une référence. Les pertes de masse de la matière peuvent être dues à une combustion, un départ d'eau ou de tout autre composé volatil. La complémentarité des données respectivement propres à l'ATG et l'ATD permet d'identifier de manière plus précise les phénomènes physico-chimiques associés aux pertes de masse et aux variations de température.

1.5.2 Appareillage

Les analyses thermique-différentielle et thermogravimétrique ont été réalisées grâce à un dispositif ATD-ATG couplé Setsys 2400 (SETARAM) (**Figure II. 1**).

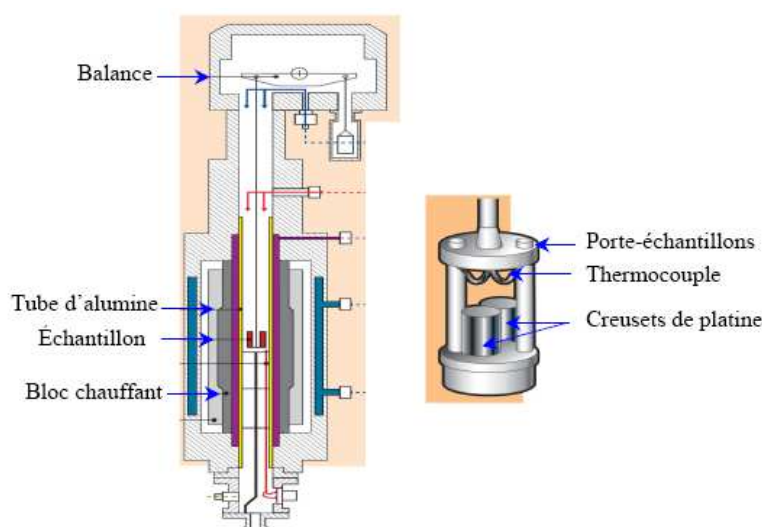


Figure II. 1 : Représentation schématique d'un dispositif ATD-ATG couplé

1.5.3 Conditions expérimentales

Avant toute analyse, les échantillons sont broyés et séchés à l'étuve à 60°C durant une semaine. La référence utilisée est une alumine calcinée à 1500°C. L'échantillon et la référence sont placés dans deux creusets identiques en platine contenant chacun 60 mg de poudre. Les analyses ont été effectuées sous air sec à une vitesse de montée en température de 5°C.min⁻¹ jusqu'à 1400°C. Lors du refroidissement, la vitesse de descente en température est de 10°C.min⁻¹.

1.6 Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la microstructure d'un matériau avant ou après traitement thermique. Dans le cas où le contraste chimique le permet, la microscopie électronique à balayage met en évidence la présence de nouvelles phases dans des échantillons traités thermiquement. Des analyses qualitatives et quantitatives peuvent être effectuées en couplant un analyseur de dispersion d'énergie au MEB. Le microscope électronique à balayage se caractérise principalement par sa capacité à réaliser des images à fort grandissement et à une forte profondeur de champ.

1.6.1 Principe

Le principe de la microscopie électronique à balayage repose sur l'interaction électron-matière. La surface de l'échantillon à analyser est bombardée par un faisceau d'électrons de quelques keV provenant d'un filament de tungstène. Un dispositif permet au faisceau d'électrons de balayer la totalité de la surface à analyser. La topographie de l'échantillon est alors obtenue à partir de l'émission des électrons secondaires et rétrodiffusés.

Les électrons secondaires proviennent de la bande de conduction des atomes de l'échantillon situés à 50 Å de profondeur. Ce type d'électrons est à l'origine d'un rapport $\frac{\text{signal}}{\text{bruit}}$ élevé très sensible au relief de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés quant à eux proviennent de diffusions élastiques ou quasi élastiques. Contrairement aux électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés procurent des images très bruitées puisque leur énergie

est très proche de celle des électrons incidents. Les images qui en découlent sont par conséquent très sensibles à l'orientation de l'échantillon et à sa composition.

1.6.2 Appareillage

L'instrumentation qui compose un microscope électronique à balayage est schématisée sur la **Figure II. 2**. L'échantillon est placé dans une enceinte sous vide et c'est par l'intermédiaire d'un filament que le faisceau d'électrons est généré.

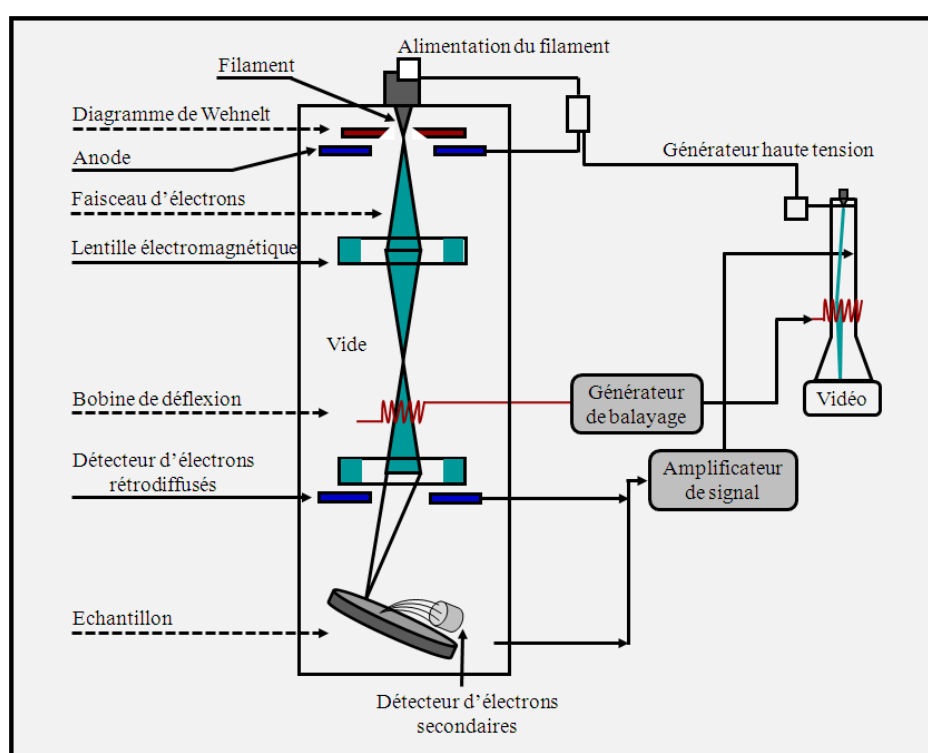


Figure II. 2 : Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

1.6.3 Conditions expérimentales

Le microscope électronique à balayage « Cambridge Stereoscan 260 Instruments » a dans un premier temps été utilisé afin de caractériser la morphologie des poudres de départ. Les minéraux argileux ont été mis en suspension dans de l'acétone et ont subi un traitement aux ultrasons durant une minute avant d'en déposer une goutte sur un porte-échantillon préalablement poli. L'étape de polissage est indispensable afin d'éliminer la totalité des rayures présentes sur le porte-échantillon et par conséquent éviter la formation d'agglomérats lors des observations. Le porte-échantillon est ensuite séché cinq minutes à 50°C sur une

plaque chauffante. Une couche d'or de 10 nm a été déposée sur tous les portes-échantillons afin d'assurer la conduction des électrons à la surface des échantillons.

2 Optimisation de la dispersion des suspensions

2.1 Protocole de préparation

L'étape de dispersion permet d'éviter la sédimentation des particules et conditionne ainsi la stabilité des suspensions. Cette étape est principalement influencée par la nature et la teneur en dispersant. L'étude de la dispersion des suspensions aqueuses de phyllosilicates a été effectuée en trois phases.

i) La première partie de l'étude consiste à comprendre l'effet de la nature et de la teneur en dispersant sur la distribution granulométrique, la rhéologie et les valeurs de pH des suspensions aqueuses préparées à des teneurs croissantes en phyllosilicates comprises entre 2 et 16 % en masse. Ces concentrations ont été volontairement choisies relativement faibles de façon à :

- Eviter une sédimentation trop importante ;
- Limiter la teneur en dispersant pour ces essais préliminaires ;
- Permettre les mesures de potentiel zêta dans de bonnes conditions.

Les dispersants sous forme de poudre sont d'abord mis en solution aqueuse à une concentration de $0,5 \text{ g.mL}^{-1}$. Les solutions de dispersants prêtes à l'emploi ont été diluées à la concentration désirée. Le volume de suspension préparée à base d'eau distillée est de 20 mL. Préalablement à toute caractérisation, les suspensions ont été homogénéisées durant 24 h à température ambiante sur un agitateur à rouleaux de façon à éliminer les bulles d'air et à favoriser les interactions argile-dispersant.

ii) La seconde partie de l'étude consiste à déterminer l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH des suspensions contenant 8 % massiques d'argile avec ou sans dispersant. Une seule teneur en matière première est sélectionnée afin de mettre en exergue l'effet du dispersant sur les valeurs de potentiel zêta. La teneur particulière de 8 % en masse d'argile est

une valeur intermédiaire parmi celles sélectionnées lors de la première campagne d'essais et elle est compatible avec les conditions expérimentales requises.

iii) Cette dernière phase consiste à optimiser le taux de dispersant de suspensions très concentrées (62,5 % en masse d'argile) utilisées lors du procédé de coulage en bande. Compte tenu de la forte teneur en argile des suspensions, deux ordres d'introduction des constituants ont été testés : (1) solvant \Rightarrow dispersant \Rightarrow poudre et (2) solvant \Rightarrow poudre \Rightarrow dispersant.

2.2 Distribution granulométrique

La granulométrie désigne l'étude de la taille moyenne des particules qui est un paramètre physique indispensable à contrôler. Cette mesure par granulométrie laser procure des résultats bien plus précis que ceux obtenus par la technique du tamisage puisqu'elle permet d'accéder à une distribution granulométrique continue de particules submicrométriques et micrométriques.

2.2.1 Principe

Le principe du granulomètre laser repose sur la diffraction d'un faisceau laser par les particules à analyser (**Figure II. 3**). L'indice de réfraction du solide majoritaire dans les particules doit être renseigné avant la mesure. L'interaction entre le faisceau et les particules engendre la formation de franges concentriques successivement claires et sombres. Un détecteur mesure ensuite l'intensité du rayonnement diffusé et en déduit la taille des particules. La courbe obtenue représente le pourcentage volumique d'une classe granulométrique en fonction de la taille des particules.

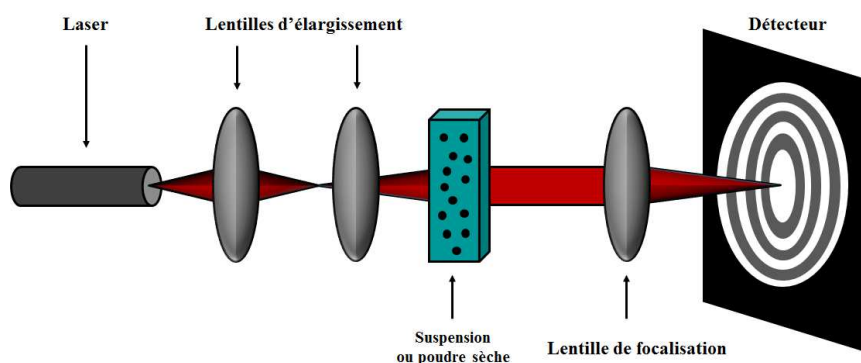


Figure II. 3 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un granulomètre laser

2.2.2 Appareillage

Le granulomètre laser utilisé au cours de ces travaux est un « Mastersizer 2000 » fourni par la société Malvern Instruments. La poudre peut être analysée en voie humide ou en voie sèche. La voie humide nécessite que la poudre soit préalablement mise en suspension avec ou sans dispersant. Quelques gouttes sont alors placées dans une cellule de mesure maintenue sous agitation ultrasonore durant la mesure. Quelle que soit la voie d'analyse, l'appareil effectue trois mesures par échantillon et calcule automatiquement la moyenne avant d'afficher sous la forme d'un graphique, la représentation granulométrique.

2.2.3 Conditions expérimentales

La voie humide s'est avérée être particulièrement adaptée puisque la suite des travaux visent à mettre en évidence l'efficacité :

- D'un dispersant sur la dispersion de suspensions aqueuses de phyllosilicates ;
- Du broyage de ces mêmes suspensions.

Toutes les suspensions ont été désagglomérées aux ultrasons pendant 10 min avant l'analyse.

2.3 Rhéologie des suspensions

La rhéologie est la science qui s'intéresse à l'écoulement et à la déformation des fluides sous l'influence de contraintes extérieures. Les propriétés rhéologiques des fluides sont déterminées à partir de l'équation rhéologique d'état qui relie la contrainte de cisaillement au gradient de cisaillement $\sigma = f(\dot{\gamma})$. Cette équation se traduit graphiquement par un rhéogramme également appelé courbe d'écoulement à température et pression constantes. La viscosité (Pa.s) désigne la résistance au glissement de deux couches de fluide les plus proches et ce sous l'influence d'une contrainte de cisaillement.

2.3.1 Principe

Un rhéomètre est généralement composé d'un axe de rotation relié à un moteur à vitesse ou couple imposé et d'une cellule de mesure. Celle-ci est constituée d'une partie fixe et d'une autre mobile respectivement appelées stator et rotor. La zone comprise entre le stator et le rotor est appelée entrefer et accueille l'échantillon. Le principe d'un tel appareil consiste à appliquer une vitesse ou un couple sur l'axe de la géométrie afin d'entraîner l'écoulement de la suspension et par conséquent la rotation du dispositif. Le couple (ou la vitesse) imposé(e), la vitesse angulaire du rotor et son angle de rotation à partir de la position au repos représentent les trois grandeurs expérimentales prises en compte lors des mesures rhéologiques.

2.3.2 Appareillage

L'appareil utilisé au cours de ces travaux est un rhéomètre à contrainte imposée du type « AR 1500ex » fourni par la société TA Instruments. Le dispositif de mesure choisi est un système de plans parallèles ou plan/plan (**Figure II. 4**). L'échantillon est confiné entre deux disques correspondant respectivement à la partie inférieure de la géométrie (rotor) et au plan Peltier (stator). Ce dernier permet de contrôler la température tout au long de la mesure et est équipé d'un système de circulation d'eau pour assurer son refroidissement. Ce type de géométrie ne nécessite qu'une faible quantité d'échantillon comprise entre 1 et 2 mL. Contrairement à la géométrie cône/plan, le dispositif plan/plan permet d'analyser des échantillons contenant des particules de tailles diverses. En effet, la présence de particules grossières lors de l'utilisation d'une géométrie cône/plan peut engendrer un blocage de l'écoulement de l'échantillon au niveau de l'entrefer, c'est-à-dire au niveau de l'espace entre le plan et la troncature du cône [50].

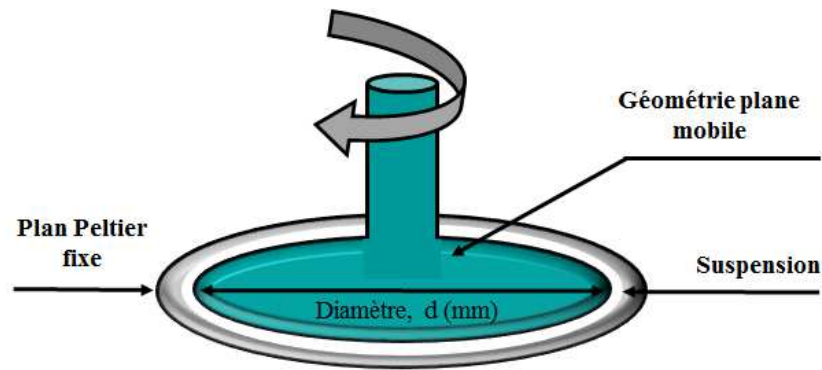


Figure II. 4 : Représentation schématique de la géométrie plan/plan d'un rhéomètre

L'utilisation de la géométrie plan/plan requiert de fixer la dimension de l'entrefer à dix fois la taille de la plus grosse particule contenue dans la suspension. De plus, la vitesse de cisaillement appliquée ne doit pas être trop élevée pour empêcher l'expulsion de la suspension via les bords de la géométrie. Deux caches de protection sont d'ailleurs disposés sur les côtés de la géométrie à cet effet.

2.3.3 Conditions expérimentales

Le dispositif de mesure retenu est une géométrie plan/plan de 40 mm de diamètre et l'entrefer a été fixé à 1 mm puisque la plus grosse particule contenue dans les suspensions n'excède pas 100 μm . Les essais rhéologiques ont été effectués en mode écoulement à 20°C. La procédure expérimentale adoptée se compose de cinq étapes :

- Une précontrainte est appliquée à la suspension pendant 10 s afin que les suspensions soient toutes dans le même état initial avant de débiter les mesures proprement dites ;
- Un temps d'attente de 30 s permet de stabiliser le système de mesure ;
- Une montée linéaire de la contrainte jusqu'à la contrainte maximale est effectuée en 90 s ;
- Un palier à la contrainte maximale est maintenu pendant 30 s ;
- Enfin, une descente linéaire de la contrainte jusqu'à une contrainte nulle est appliquée en 90 s.

La valeur de la contrainte maximale dépend de la viscosité des suspensions. La contrainte maximale est élevée dans le cas de suspensions préparées pour une mise en forme

par coulage en bande puisqu'elles contiennent une teneur importante en matière première (environ 60 % en masse) mais aussi des liants et des plastifiants assez visqueux. Les propriétés rhéologiques des suspensions de coulage en bande sont caractérisées à 10 s^{-1} .

2.4 Charges de surface

La stabilité d'une suspension dépend notamment des charges développées à la surface des particules mesurables par acoustophorèse. L'atout majeur de cette technique est de pouvoir analyser les suspensions dans des conditions réelles d'utilisation puisque les concentrations imposées par l'acoustophorèse sont comprises entre 2 et 40 % en masse.

2.4.1 Principe

Le principe de l'acoustophorèse repose sur un effet électroacoustique développé lors de l'application d'un champ électrique alternatif haute fréquence (1 MHz) entre deux électrodes plongées dans une suspension de particules chargées. L'application d'un tel champ électrique provoque l'oscillation des particules à la même fréquence. Les mouvements du liquide et des particules ne sont pas en phase en raison des différences de densité et de permittivité. L'oscillation des particules chargées est à l'origine de la création d'une onde sonore dont la fréquence est identique à celle du champ électrique préalablement appliqué. L'amplitude de cette onde appelée amplitude sonore électrocinétique et notée ESA (Electrokinetic Sonic Amplitude) dépend de la densité de charges déplacées par particule, de la concentration en particules mais aussi de l'intensité du champ électrique. Le signal ESA est détecté par un capteur piézoélectrique qui génère à son tour un signal électrique proportionnel à l'ESA [51]. A partir des mesures de mobilité électrophorétique, l'instrument déduit les valeurs de potentiel zêta en utilisant l'équation de Helmholtz-Smoluchowski (**Eq. II. 7**) :

$$\mu_e = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \xi}{\eta_l}$$

Eq. II. 7

Avec, μ_e ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) la mobilité électrophorétique, ϵ_r ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$) et ϵ_0 les constantes diélectriques respectivement du milieu et du vide, ξ (mV) le potentiel zêta, et η_l (Pa.s) la viscosité du milieu.

2.4.2 Appareillage

L'appareil utilisé est un « Acoustosizer IIS from Colloidal Dynamics » composé d'un générateur de champ électrique alternatif, d'une pompe péristaltique entraînant la suspension jusqu'au capteur piézoélectrique. Cet appareil est également composé de deux sondes, dont l'une contrôle les valeurs du pH de la suspension alors que l'autre vise à faire varier la valeur du pH (ajout d'acide ou de base) pendant les mesures de potentiel zêta. Un système informatique garanti l'acquisition des données (**Figure II. 5**).

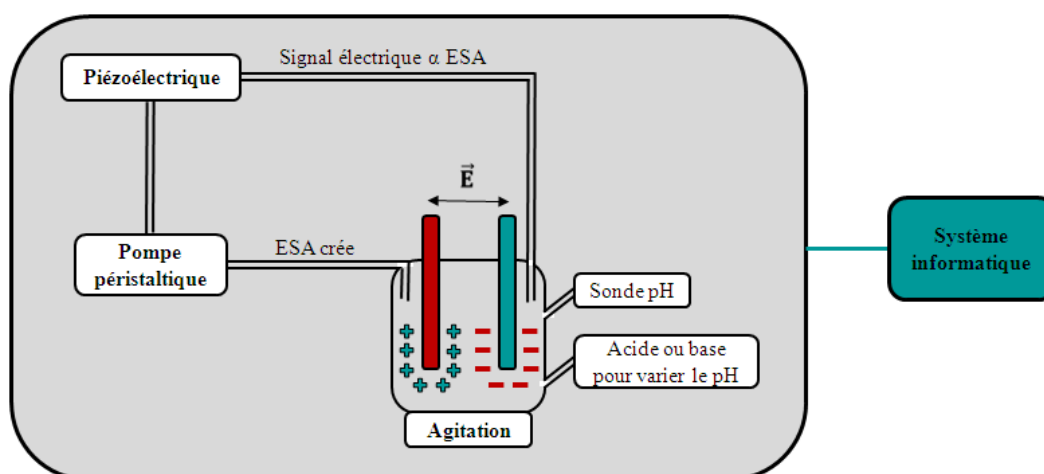


Figure II. 5 : Représentation schématique des éléments constituant l'acoustophoromètre utilisé

L'erreur comprise entre 1 et 5 mV, liée à la stabilité des suspensions, est à prendre en compte lors des mesures. Les charges de surface des particules argileuses (non sphériques) sont sous-estimées si bien que toutes les mesures aient été effectuées dans les mêmes conditions afin de pouvoir comparer le comportement des suspensions [52][53].

2.4.3 Conditions expérimentales

La technique d'acoustophorèse impose un volume minimal de suspension égal à 150 mL. Les suspensions aqueuses analysées contiennent 8 % en masse de phyllosilicate et x % en masse de dispersant par rapport à la masse sèche d'argile. Cette concentration en matière

première a été choisie afin d'assurer la fluidité de la suspension et par conséquent ne pas perturber l'oscillation des particules. Les suspensions ont été homogénéisées pendant 24 h sur un agitateur à rouleaux avant l'ajout de chlorure de sodium permettant de maintenir la force ionique à 0,1 M. Chaque mesure est précédée d'une étape de désagglomération aux ultrasons durant 5 min.

Les suspensions sont maintenues sous agitation magnétique durant toute la mesure afin d'éviter leur sédimentation. Les mesures ont été effectuées en faisant varier les valeurs de pH de 3 à 12. Pour ce faire, des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et de soude (NaOH) à 0,1 M sont ajoutées aux suspensions afin de déterminer les valeurs de potentiel zêta dans une gamme de valeurs de pH allant de 2 à 12.

3 Caractérisation du dispersant Dolaflex®

La composition du dispersant Dolaflex® n'est pas précisément connue. La fiche technique procurée par le fournisseur indique que ce dispersant comprend des silicates ainsi que des substances humiques. Pour mieux comprendre les mécanismes régissant le mode d'action de ce dispersant, il paraît utile d'en analyser la composition.

Les substances humiques sont très souvent associées à la matière organique présente dans les sols. Ces substances présentent une couleur pouvant aller du jaune au noir et sont composées d'un mélange complexe de molécules organiques à haut poids moléculaire. Des méthodes d'extraction permettant de rompre les liaisons organo-minérales et favorisent ainsi la libération de substances humiques en solution. De nombreuses méthodes de caractérisation permettent de décrire qualitativement et quantitativement ces macromolécules.

3.1 Taux de résidus

Le taux de résidus noté RS (%) désigne la quantité de produit incombustible à une certaine température. Le taux de résidus d'un acide humique pur traité à 600°C vaut 0 %. Un échantillon de 1 g de Dolaflex® préalablement séché à 60°C pendant 24 h a été calciné dans un creuset en porcelaine à 600°C pendant 10 h afin d'assurer l'élimination de la matière organique. Le taux de cendres est ainsi calculé par l'**Eq. II. 8** :

$$RS (\%) = \frac{W_c}{W_i}$$

Eq. II. 8

Avec W_c (g) la masse de l'échantillon après calcination, W_i (g) la masse initiale de l'échantillon soumis à l'essai.

3.2 Technique de dialyse

Les substances humiques doivent être purifiées par dialyse avant d'être caractérisées de façon à éliminer la présence d'éventuels minéraux qui pourraient perturber certaines analyses.

3.2.1 Principe

Les molécules sont séparées selon leur poids moléculaire grâce à l'utilisation de membranes semi-perméables dont les pores permettent aux particules de petite taille de diffuser à travers la membrane. Les composés ayant un poids moléculaire inférieur au seuil de coupure de la membrane sont éliminés alors que les molécules de taille plus importante sont conservées à l'intérieur de la membrane.

3.2.2 Conditions expérimentales

La dialyse s'effectue dans des membranes d'ester cellulosique de porosité 100 Da. Une portion de membrane d'environ 30 cm de long est plongée dans un bain d'eau distillée durant 30 min de façon à éliminer les traces de sel et de glycérol initialement contenues dans le liquide nécessaire à la conservation des membranes. L'une des extrémités de la bande est refermée à l'aide d'une pince et une suspension d'acide humique à 20 % en masse est introduite dans la membrane via la seconde extrémité en prenant soin de ne la remplir qu'aux trois quarts. La membrane fermée aux deux extrémités est plongée durant une semaine dans un récipient contenant 5 L d'eau distillée en prenant soin de renouveler l'eau toutes les 24 h pour éviter que les espèces larguées dans le récipient ne réintègrent la membrane. La dialyse se termine lorsque la conductivité de l'eau de dialyse est proche de zéro.

3.3 Evaporation rotative

Certaines analyses nécessitent des échantillons en phase solide. Le contenu de la membrane de dialyse est transvasé dans un ballon de façon à évaporer l'eau via un évaporateur rotatif. Le principe de cet appareil est basé sur la distillation sous vide. L'évaporation est réalisée sous pression réduite en chauffant l'échantillon contenu dans le ballon en dessous de sa température d'ébullition pour éviter la dégradation du matériau. La phase solide est ensuite congelée durant 24 h avant d'être lyophilisée.

3.4 Lyophilisation

La lyophilisation anciennement appelée « cryodessiccation » consiste à déshydrater un matériau par sublimation à basses pression et température. Le fait d'éliminer l'eau sans passer par la phase liquide confère aux matériaux une structure particulièrement rigide et une baisse significative des vitesses de réactions chimiques. Les matériaux peuvent donc être conservés pendant de longues périodes.

3.4.1 Principe

La lyophilisation regroupe trois étapes i) la congélation, ii) la dessiccation primaire ou sublimation et iii) la dessiccation secondaire ou désorption. L'eau libre initialement contenue dans les échantillons se transforme en cristaux de glace (congélation) sublimés lors de la seconde étape. La dernière étape se caractérise par l'élimination de l'eau liée adsorbée à la surface de la matière sèche.

3.4.2 Appareillage

Un lyophilisateur est principalement composé d'une chambre de lyophilisation et d'un condenseur reliés par un tube. La chambre de lyophilisation thermiquement contrôlée destinée à accueillir les échantillons est constituée d'étagères et le condenseur permet de séparer la vapeur d'eau pour des températures comprises entre -50 et -80°C. Une pompe à vide assure le vide dans le lyophilisateur.

3.5 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge fournit des informations relatives à la nature et l'environnement local des liaisons chimiques présentes dans un matériau. En plus d'être économique et non destructive, la spectroscopie infrarouge est une méthode analytique efficace car mis à part les atomes et les molécules diatomiques, les composés chimiques présentent un spectre vibrationnel spécifique. Cette technique s'avère complémentaire à la diffraction des rayons X puisqu'elle permet l'analyse des matériaux faiblement cristallisés.

3.5.1 Principe

La spectroscopie infrarouge repose sur l'interaction rayonnement/matière. Trois domaines infrarouges peuvent être distingués :

- Proche infrarouge ($15000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) ;
- Moyen infrarouge ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) correspondant au domaine d'énergie de vibration des molécules ;
- Infrarouge lointain ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$).

Une molécule soumise à un rayonnement infrarouge de même fréquence que sa fréquence de vibration passe d'un état fondamental à un état excité, ce qui se traduit par une absorption du rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Un ensemble de bandes d'absorption permet alors d'obtenir des informations relatives à la composition chimique du matériau analysé.

3.5.2 Conditions expérimentales

Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre infrarouge en transmission, mode qui nécessite la préparation des échantillons sous forme de pastilles. L'échantillon servant de référence est préparée en broyant et pressant à 10 N 180 mg de KBr. Les pastilles à analyser sont quant à elles préparées à partir d'un mélange de 177 mg de KBr et 3 mg de la poudre en question.

4 Mise en forme et traitement thermique des matériaux

4.1 Coulage en bande

Le coulage en bande est un procédé de mise en forme par voie liquide permettant d'obtenir des bandes céramiques ou métalliques dont l'épaisseur peut être comprise entre 25 et 1500 μm . Cette technique est très répandue dans le domaine de la microélectronique, pour la fabrication de piles à combustible et de membranes à filtration [42].

4.1.1 Principe

La mise en forme par coulage en bande (mode non continu) consiste à étaler une suspension préalablement préparée sur une surface plane et fixe. La suspension est ainsi déposée dans un réservoir et le mouvement relatif du réservoir par rapport au substrat favorise l'étalement de la suspension. Celle-ci est laminée par le biais de son passage entre la lame du sabot et le substrat. L'épaisseur de la bande obtenue est homogène et dépend de i) l'écartement entre la lame et le substrat et de ii) la vitesse du sabot de coulage.

4.1.2 Préparation de la suspension

La **Figure II. 6** regroupe les étapes nécessaires à la préparation d'une suspension de coulage en bande.

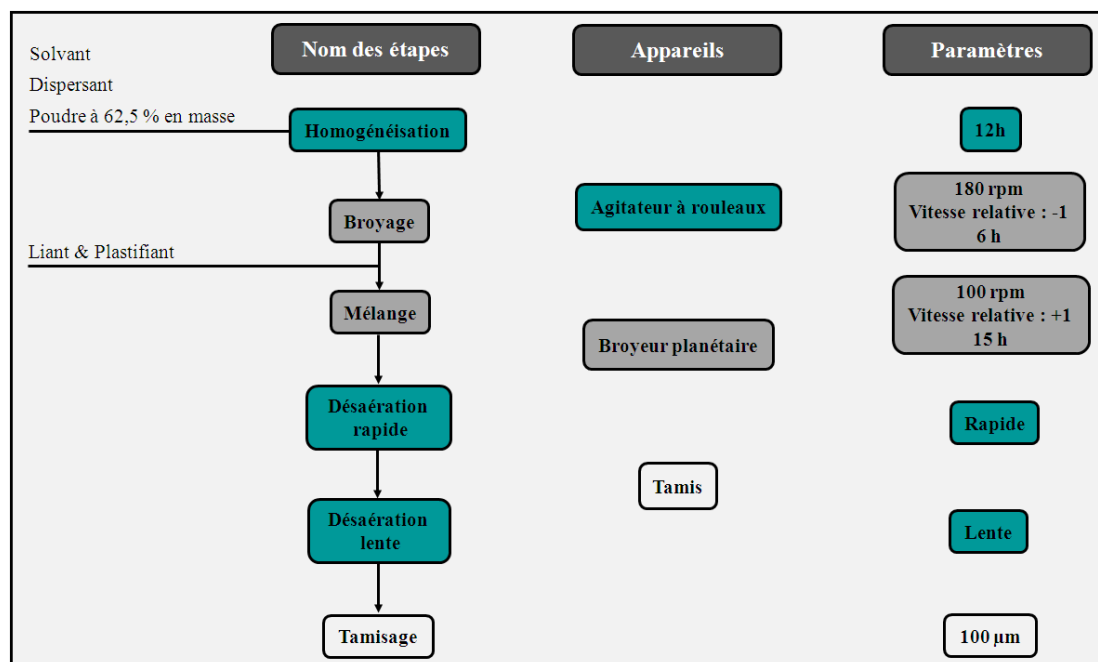


Figure II. 6 : Protocole d'élaboration des suspensions de coulage en bande

Une première suspension est préparée à base de solvant, de poudre céramique et de dispersant.

Les avantages de l'utilisation de solvants aqueux sont leur non-toxicité et leur ininflammabilité. Néanmoins, ces solvants aqueux ralentissent la cinétique de séchage des bandes, qui sont susceptibles de se fissurer facilement du fait des faibles vitesses d'évaporation et diffusivité de l'eau. Il convient alors de maîtriser l'étape de séchage et de maximiser le taux de poudre céramique dans la suspension. Les caractéristiques de la poudre utilisée sont particulièrement importantes puisqu'elles conditionnent les propriétés des bandes crues mais aussi la réactivité au frittage. La présence d'un dispersant est primordiale pour assurer la désagglomération et la dispersion des particules.

La suspension préparée à partir des trois constituants eau-argile-dispersant subit une première étape d'homogénéisation qui favorise l'adsorption du dispersant à la surface des particules argileuses. Il s'ensuit une étape de broyage au broyeur planétaire visant à détruire les agglomérats. L'étape de broyage a été optimisée en testant deux tailles de corps broyant pour une durée totale atteignant 6 h.

Un liant et un plastifiant nécessaires à la mise en forme de bandes céramiques sont introduits dans la suspension précédente. Le liant et le plastifiant choisis dans le cadre de ces travaux sont respectivement le PolyVinyl Alcool 22000 (PVA 22000, VWR Prolabo) et le PolyEthylène Glycol 300 (PEG 300, VWR Prolabo). Les suspensions de coulage en bande ont été réalisées en faisant varier le rapport $\frac{l}{p}$ où l et p désignent respectivement le liant et le plastifiant. La suspension est ensuite mélangée dans le broyeur planétaire, désaérée sur un agitateur à rouleaux à une vitesse de 32 rpm puis à 4 rpm afin d'éliminer la présence d'éventuelles bulles d'air. La suspension est finalement tamisée afin de retirer les agglomérats résiduels. A ce stade, le comportement rhéologique de la suspension peut être caractérisé afin de déterminer si sa viscosité à 10 s^{-1} est bien comprise dans la gamme tolérée par le procédé de coulage en bande : $0,6 \text{ Pa.s} < \eta < 1 \text{ Pa.s}$. Le séchage des suspensions coulées dure 24 h.

4.2 Frittage

4.2.1 Conventionnel

Le frittage conventionnel est un processus qui lors d'un traitement thermique fait évoluer les propriétés d'un ensemble de particules ou d'un massif sans ou avec l'application d'une charge (frittage sous charge). Le frittage engendre la consolidation du matériau et par conséquent la baisse voire l'élimination de la porosité. De nombreuses théories et modèles ont été développés pour comprendre les mécanismes intervenant au cours de ce processus. Le frittage en flux visqueux intervient dans les matériaux silicatés issus des matières premières minérales naturelles.

4.2.1.1 Conditions expérimentales

Préalablement au frittage, les bandes céramiques sont découpées à l'emporte-pièce sous forme de pastilles de 30 mm de diamètre et conservées dans une étuve à 60°C durant 48 h. Les cycles de traitement thermique ont été développés à partir des résultats fournis par les analyses thermodilatométrique, thermique-différentielle et thermogravimétrique. L'analyse thermodilatométrique procure des informations relatives au retrait ou à l'expansion du matériau sous l'effet de la température. Les températures de traitement thermique

sélectionnées dans le cadre de ces travaux ont donc été choisies à partir des courbes thermodilatométriques. Les analyses thermique-différentielle et thermogravimétrique fournissent des informations relatives aux pertes de masse associées aux réactions endo/exothermiques se produisant dans le matériau. Plus la perte de masse de l'échantillon est importante, plus la vitesse de montée en température lors du traitement thermique doit être faible afin d'éviter la fissuration éventuelle du matériau. La **Figure II. 7** montre quatre cycles thermiques testés.

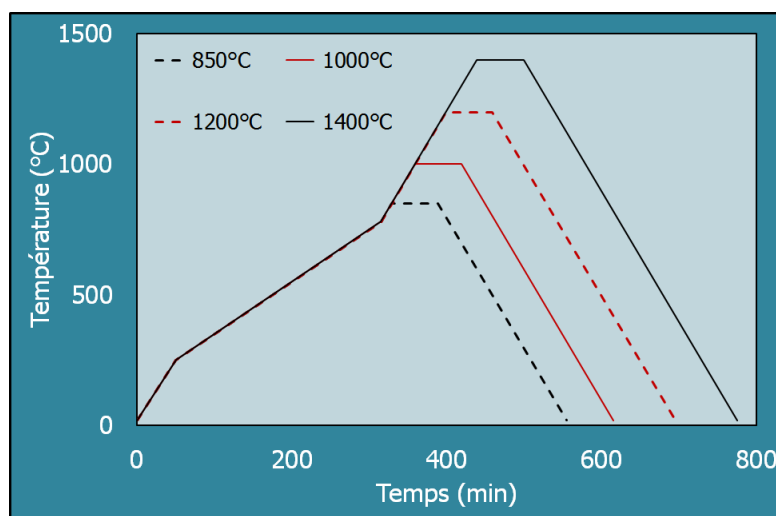


Figure II. 7 : Cycles de frittage conventionnel utilisés au cours de ces travaux

Quatre températures maximales de traitement thermique ont été sélectionnées :

- 850°C : avant le second retrait, les échantillons ont été déliantés et sont donc dépourvus de matière organique ;
- 1000°C : après le second retrait, les échantillons subissent une réorganisation structurale ;
- 1200°C : il s'agit de la température à laquelle intervient le troisième retrait qui est caractéristique de la densification ;
- 1400°C : à cette température, la densification du matériau est très fortement avancée.

4.2.2 Micro-ondes

Le frittage micro-ondes suscite un vif intérêt dans le domaine de la recherche. Ce type de traitement thermique accélère le chauffage du matériau tout en réduisant la température et

la durée du frittage par rapport à la voie conventionnelle. Contrairement au frittage naturel, la chaleur fournie par le frittage micro-ondes se propage du centre vers la surface du matériau. Lorsque les paramètres expérimentaux sont bien maîtrisés, les matériaux frittés par micro-ondes sont susceptibles de présenter des microstructures plus fines et des propriétés améliorées tout en consommant moins d'énergie que le frittage conventionnel.

4.2.2.1 Principe

Un rayonnement électromagnétique produit par un générateur est acheminé par l'intermédiaire d'un guide d'onde jusqu'à une cavité électromagnétique contenant l'échantillon. Des pistons placés à l'extrémité du guide d'onde et en amont de la cavité électromagnétique permettent de modifier la distribution du champ électromagnétique au sein de la cavité. Des pyromètres assurent un suivi de la température tout au long du traitement.

4.2.2.2 Appareillage

Présent au laboratoire SMS-MPE de l'ENS Mines de Saint-Etienne, le four micro-ondes utilisé dans le cadre de cette étude, fourni par SAIREM, est équipé d'un générateur magnétron de fréquence 2,45 GHz, d'un guide d'onde, de deux pistons, de deux pyromètres respectivement basse et haute température, d'un système de refroidissement et d'une cavité multimodes. Celle-ci est équipée d'un brasseur d'ondes visant à assurer la diffusion des ondes électromagnétiques et par conséquent l'homogénéisation du chauffage. Deux cheminées respectivement situées sur la partie supérieure et avant de la cavité permettent (**Figure II. 8**) :

- D'éviter tout contact entre le champ électromagnétique et l'opérateur ;
- D'observer l'échantillon à l'aide d'une caméra ;
- D'assurer le suivi de la température grâce aux pyromètres.

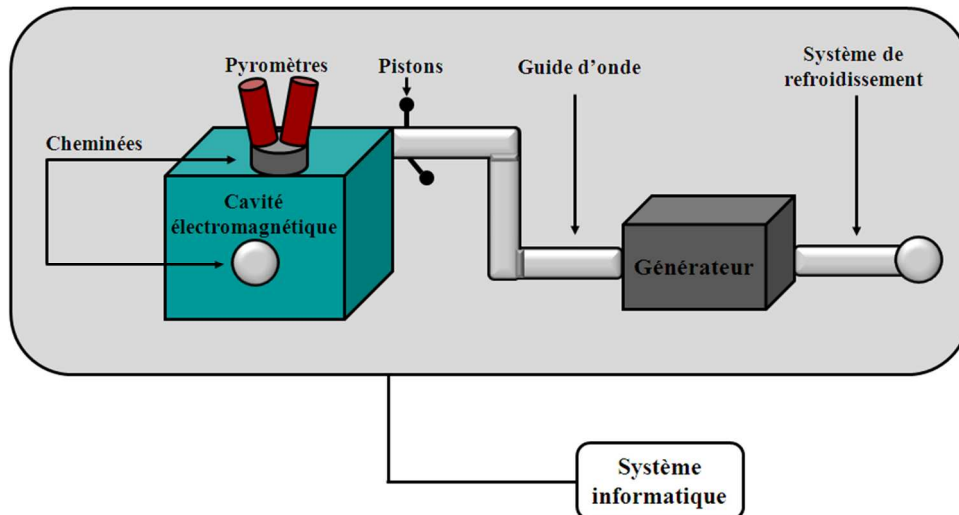


Figure II. 8 : Représentation schématique du four micro-ondes utilisé

Une interface informatique permet de collecter les images enregistrées par la caméra, de suivre l'évolution de la température et de calculer la puissance adsorbée par l'échantillon grâce à l'**Eq. II. 9** :

$$P_a = P_g - P_r$$

Eq. II. 9

Avec P_a , la puissance adsorbée par l'échantillon, P_g , la puissance envoyée par le générateur (2,5 GHz) et P_r la puissance réfléchiée par l'échantillon.

4.2.2.3 Conditions expérimentales

Du fait des faibles propriétés diélectriques des argiles, la présence d'un suscepteur est nécessaire afin de favoriser le chauffage par micro-ondes. La conception du creuset servant de porte-échantillon doit répondre à plusieurs critères :

- Résister à 1200°C, température à laquelle sont chauffés les échantillons ;
- Permettre à l'échantillon d'être dans le champ de vision de la caméra ou des pyromètres ;
- Garantir l'isolation thermique de l'échantillon ;
- Assurer le transport de chaleur du suscepteur à l'échantillon.

Une plaque en carbure de silicium (suscepteur) est déposée à l'intérieur d'un creuset en fibre d'alumine. L'échantillon est placé sur une plaque d'alumine d'épaisseur 2,63 mm et de diamètre 39,90 mm, elle-même déposée sur le susceptible en SiC. Cette configuration assure une homogénéité de chaleur entre les faces supérieure et inférieure de l'échantillon. Afin d'éviter une déformation prononcée de l'échantillon qui a tendance à se recroqueviller sur lui-même à cause de sa faible épaisseur et des vitesses de montée en température élevées ($25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), une plaque d'alumine dense a été appliquée sur l'échantillon pendant toute la durée du frittage. Deux portions de plaque en SiC sont disposées sur des plots en fibre au-dessus de l'ensemble alumine-échantillon-alumine. Le creuset est refermé sur le dessus pour limiter les pertes de chaleur préjudiciables à l'homogénéité. Le tube de mullite est le dernier élément à être inséré dans le porte-échantillon via un trou creusé dans la partie supérieure du creuset. Ce tube de diamètre intérieur 10 mm disposé entre l'échantillon et le susceptible vise à réduire le rayonnement produit par ce dernier qui a tendance à perturber les signaux des pyromètres infra-rouge (**Figure II. 9**).

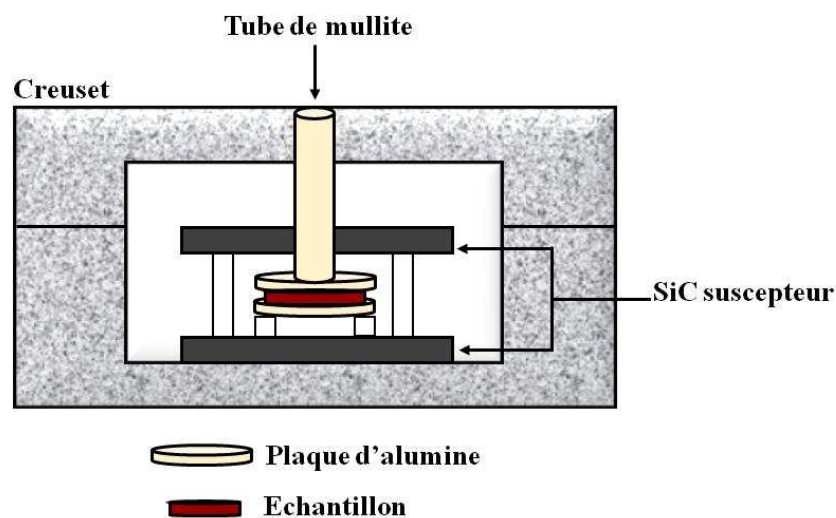


Figure II. 9 : Représentation schématique du creuset contenant l'échantillon à traiter

La montée en température des échantillons a été effectuée à $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 1200°C . D'ordinaire, les vitesses de montée en température adoptées en frittage micro-ondes peuvent atteindre $60^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Ici, le choix s'est porté sur $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ afin de pouvoir reproduire ce cycle thermique en frittage conventionnel et par conséquent s'affranchir de ce paramètre.

4.3 Comportement en température pendant le frittage

4.3.1 Méthodes d'analyses thermique-différentielle et thermogravimétrie

Ces méthodes dont le principe a préalablement été décrit dans le **paragraphe 1.5.1** et employées pour caractériser individuellement les matières premières initiales sont également utiles pour suivre les phénomènes physico-chimiques qui peuvent apparaître dans les matériaux élaborés. En effet, ces phénomènes sont susceptibles d'être décalés dans des gammes de température différentes ou tout simplement de disparaître à cause des interactions des matières premières argileuses entre elles, principalement au cours de l'étape de frittage.

4.3.2 Analyse thermodilatométrique

4.3.2.1 Principe

L'analyse thermodilatométrique se caractérise par l'enregistrement des variations dimensionnelles longitudinales d'un échantillon en fonction de la variation de température et ce grâce à un thermocouple situé au plus près de l'échantillon sous une atmosphère donnée. L'analyse thermodilatométrique permet d'évaluer le coefficient de dilatation thermique de l'échantillon sur une plage de température mais aussi de procurer des informations sur les transformations physico-chimiques du matériau. Le retrait d'un échantillon au cours de son analyse thermodilatométrique est associé à plusieurs phénomènes (**Figure II. 10**). Au début du traitement thermique, sous l'effet de la température, le volume des grains augmente légèrement par dilatation. L'échantillon subit ensuite un retrait important caractéristique de la densification de la pièce. En fin de frittage, l'échantillon se dilate légèrement en raison d'une croissance importante des grains.

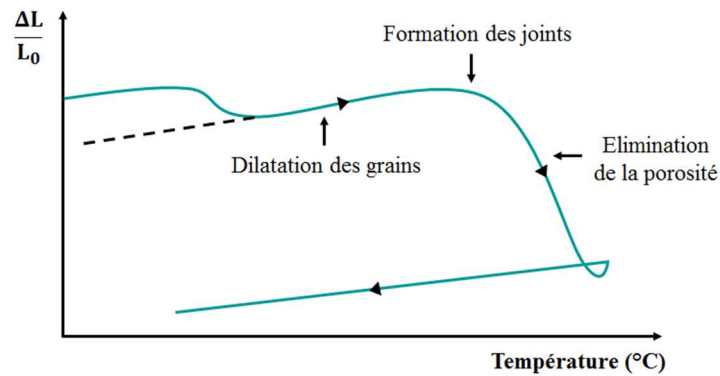


Figure II. 10 : Représentation schématique de la courbe thermodilatométrique d'un échantillon initialement cru

La température de frittage d'un matériau peut ainsi facilement être évaluée à partir de l'analyse thermodilatométrique. Le tracé de la dérivée du déplacement relatif linéaire en fonction de la température met en évidence les changements de pente et par conséquent les évolutions des étapes majeures de densification du matériau.

4.3.2.2 Appareillage

Le retrait des échantillons a été suivi grâce à un dilatomètre horizontal Netzsch 402 C (**Figure II. 11**). Le logiciel d'acquisition « DIL 402C mesure » enregistre les variations de longueur de l'échantillon et de l'alumine. Une correction entre le fichier de mesure et celui d'un blanc (alumine) est donc nécessaire dans le but d'isoler les variations de longueur propres à l'échantillon. Le fichier de correction a été préalablement obtenu en mesurant les variations dimensionnelles d'une alumine frittée standard.

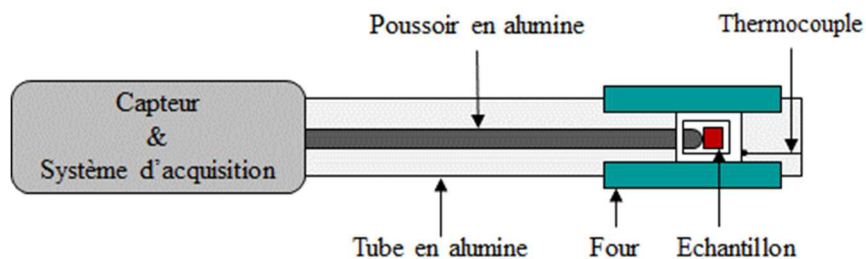


Figure II. 11 : Représentation schématique du dispositif thermodilatométrique

4.3.2.3 Conditions expérimentales

Les analyses ont été effectuées sous air sec sur des échantillons parallélépipédiques (5 mm × 5 mm × 0,3 mm) obtenus par coulage en bande. L'échantillon subit une montée en température jusqu'à 1400°C à 5°C.min⁻¹, suivie d'un palier d'une heure à la température maximale et enfin un refroidissement contrôlé à la même vitesse.

5 Caractérisation des bandes en cru et frittées

5.1 Masse volumique géométrique

Les bandes obtenues par coulage en bande sont découpées sous forme de pastilles de 30 mm de diamètre (géométrie adaptée au banc d'essais de flexion biaxiale). Trois mesures de diamètre (d en cm), d'épaisseur (e en cm) et de la masse (m en g) des échantillons sont réalisées par formulation. La masse volumique géométrique ρ (g.cm⁻³) est alors calculée à partir de l'**Eq. II. 10** :

$$\rho = \text{moyenne} \left(\frac{m_i}{\pi \frac{d_i^2}{4} e_i} \right), \text{ Avec } i \in [1 ; 2 ; 3].$$

Eq. II. 10

5.2 Propriétés superficielles

La microscopie interférométrique est une technique couramment employée afin de caractériser des déformations et vibrations de microsystèmes. La rugosité de surface mesurée par microscopie interférométrique est un paramètre relié à une notion sensorielle (surface lisse, luisante) mais aussi à des critères plus fonctionnels tels que la sensibilité à la corrosion ou à l'usure. Il s'agit d'un paramètre qui permet surtout de caractériser l'état de surface d'un matériau par rapport à une surface parfaitement plane et lisse. Plusieurs paramètres de rugosité existent, mais ces travaux de thèse s'intéressent seulement à la rugosité arithmétique de surface notée Sa (rapport EUR 15178 EN). Elle correspond à la moyenne arithmétique des écarts à la moyenne des pics et des creux sur une surface donnée.

5.2.1 Appareillage

Les microscopes interférométriques sont généralement constitués d'un microscope optique combiné à un interféromètre à deux faisceaux. Le chemin optique d'un des bras de l'interféromètre peut être ajusté grâce à un capteur piézoélectrique. Le front d'onde incident est divisé en deux par une lame séparatrice. L'interférogramme enregistré par une caméra CCD est finalement obtenu par la combinaison du faisceau réfléchi par le miroir de l'interféromètre et du faisceau réfléchi par la surface à mesurer (**Figure II. 12**).

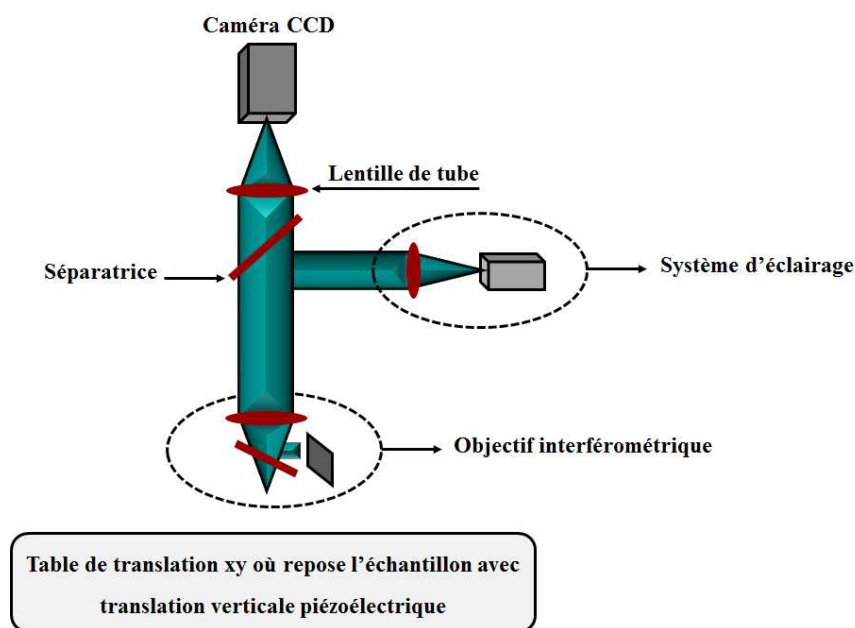


Figure II. 12 : Représentation schématique d'un microscope interférométrique

5.2.2 Conditions expérimentales

Le microscope interférométrique « Zoom Surf 3D » commercialisée par la société FOGALE NANOTECH utilisé en lumière monochromatique a permis de déterminer les valeurs de rugosité de surface. Les mesures ont aussi bien été effectuées sur les faces supérieure qu'inférieure des bandes en cru ou traitées thermiquement. Trois zones ont été analysées par face afin d'obtenir une rugosité moyenne.

5.3 Microstructure

5.3.1 Conditions expérimentales

Le microscope électronique à balayage a également été utilisé afin d'observer la microstructure des faces supérieure, inférieure et tranche des bandes en cru et après traitement thermique. Les faces supérieure et inférieure ont été observées en déposant des portions de bande sur des pastilles de carbone elles-mêmes collées sur un porte-échantillon. Pour l'observation de la tranche des matériaux mis en forme, les bandes ont été fracturées. De la laque d'argent a été appliquée de la base de l'échantillon en passant par la pâte carbone et ce jusqu'au niveau de porte-échantillon. Une couche d'or de 10 nm a été déposée afin d'assurer la conduction des électrons à la surface des échantillons.

5.4 Comportement mécanique en flexion biaxiale

La contrainte à la rupture à la température ambiante des matériaux a été déterminée par des essais de flexion biaxiale qui présentent l'avantage d'être adaptés aux matériaux céramiques en forme de disque. Contrairement aux essais de flexion trois ou quatre points, la flexion biaxiale ne nécessite pas d'usinage particulier après le coulage en bande.

5.4.1 Principe

En utilisant une configuration piston-anneau, la face inférieure des échantillons repose sur un anneau. Le piston applique une pression perpendiculairement à la face supérieure de l'échantillon (**Figure II. 13**). La contrainte radiale supposée uniformément répartie limite la déviation jusqu'à la contrainte à la rupture. Une fois la fracture de l'échantillon amorcée, les fissures peuvent se propager dans toutes les directions.

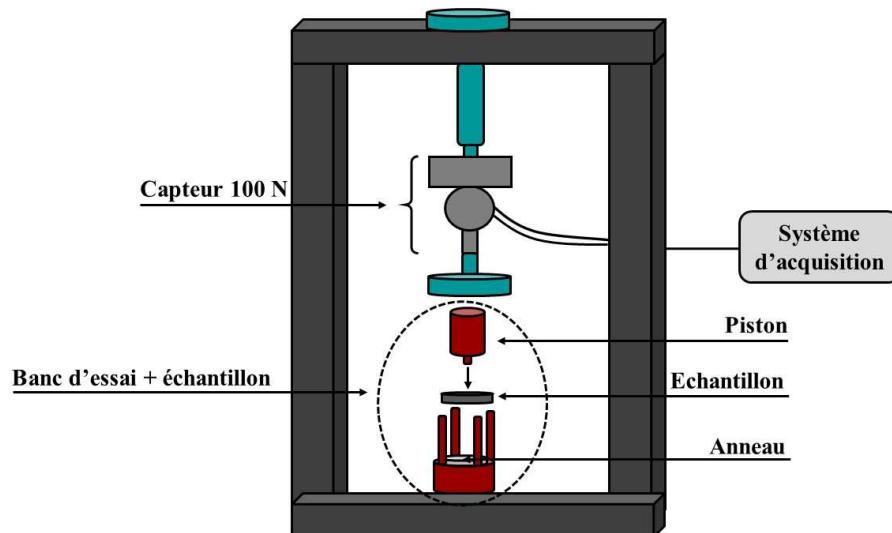


Figure II. 13 : Représentation schématique du montage de flexion biaxiale utilisé

5.4.2 Mode opératoire

Au cours de ces travaux, les tests de flexion biaxiale ont été effectués sur une machine d'essais mécaniques universels « Lloyd Easy Test EZ 20 » paramétrée en compression et piloté par le logiciel NEXYGEN PLUS 3.0. Le choix de la portée maximale du capteur est très important puisque la force que subit l'échantillon doit représenter au moins 1 % de cette portée. Cette condition favorise l'obtention d'un signal exploitable. La vitesse d'allongement, la pré-charge et la vitesse de pré-charge sont respectivement fixées à $0,5 \text{ mm.min}^{-1}$; $0,2 \text{ N}$ et 5 mm.min^{-1} .

Trois échantillons par formulation subissent les essais de flexion biaxiale afin d'obtenir une valeur significative de la contrainte à la rupture. Les courbes de la force en fonction du déplacement du piston supérieur sont alors enregistrées.

La procédure expérimentale a été appliquée selon les normes imposées dans le cas d'une configuration piston-anneau (ASTM Standard F394-78). Les calculs proposés par Kirsten et Wooley [54] ont permis à Glandus [55] d'aboutir à l'expression de la contrainte à la rupture de la face inférieure de l'échantillon (**Eq. II. 11**) :

$$\sigma_R = \frac{3P_R(1+\nu)}{4\Pi e^2} \left(1 + 2 \times \ln \frac{A}{B} + \left(\frac{1-\nu}{1+\nu} \right) \times \left(1 - \frac{B^2}{2A^2} \right) \times \frac{A^2}{B^2} \right)$$

Eq. II. 11

Les paramètres géométriques relatifs à la configuration (A : diamètre de l'anneau égal à 28 mm et B : diamètre du piston égal à 5 mm) sont indispensables au calcul de la contrainte à la rupture. L'épaisseur (e) et le diamètre (C) des échantillons ont été volontairement fixés à 0,33 mm et 30 mm afin de maintenir le volume sous charge constant. P_R (N) et ν désignent respectivement la charge maximale appliquée avant la rupture de l'échantillon et le coefficient de Poisson.

5.5 Analyse statistique de Weibull

La plasticité caractéristique des matériaux ductiles, occasionne de nombreuses redistributions de contraintes au voisinage des défauts les plus critiques [56]. Un certain nombre de défauts doivent ainsi être sollicités pour susciter la rupture du matériau. Par conséquent, les résultats fournis par les essais de flexion biaxiale procurent probablement des résultats peu représentatifs des performances moyennes des éprouvettes.

En revanche, la rupture des matériaux fragiles soumis à une distribution uniforme des contraintes est gouvernée par le défaut le plus critique. Dans ce cas, la résistance mesurée est non seulement représentative du matériau mais aussi du défaut le plus critique. Les paramètres relatifs aux défauts tels que l'orientation, la forme ou la taille influencent la résistance du matériau. L'analyse statistique de la résistance à la rupture la plus couramment utilisée a été proposée par WEIBULL [57].

5.5.1 Principe

L'analyse statistique de Weibull repose sur le modèle du « maillon le plus faible ». Supposons qu'une structure soit représentée par un ensemble de maillons sous forme de chaîne. La structure est rompue dès lors que « le maillon le plus faible » atteint sa résistance limite. Par ailleurs, la probabilité de présence d'un défaut est d'autant plus importante que la chaîne est longue. Par analogie, l'élément volumique contenant le défaut le plus important gouverne la rupture d'un matériau fragile. La probabilité de survie d'un matériau de volume V est donnée par l'**Eq. II. 12** :

$$P_S(V) = e^{-\left[\int_V \left(\frac{\sigma - \sigma_R}{\sigma_0}\right)^m dV\right]}$$

Eq. II. 12

Avec σ_R et σ_0 respectivement les contraintes à la rupture et de normalisation. Le module de Weibull (m) désigne un critère de dispersion des valeurs de contrainte à la rupture. Ce module est généralement compris entre 5 et 10 ou entre 15 et 20 respectivement dans le cas des céramiques traditionnelles et techniques.

5.5.2 Mode opératoire

Quinze pastilles sont soumises aux essais de flexion biaxiale selon les conditions décrites dans le **paragraphe 5.4.2**. Le module de WEIBULL, noté m correspond à la pente de la droite (**Eq. II. 13**):

$$\text{LnLn}\left(\frac{1}{P_S}\right) = m \text{Ln}(\sigma - \sigma_u) + \text{Ln}V - m \text{Ln}\sigma_0$$

Eq. II. 13

Avec, V le volume, σ la contrainte appliquée, σ_0 une constante de normalisation, σ_u généralement fixée à 0 puisqu'il s'agit de la contrainte en dessous de laquelle la probabilité de survie est maximale.

L'**Eq. II. 13** simplifiée devient l'**Eq. II. 14** :

$$\text{LnLn}\left(\frac{1}{P_S}\right) = m \text{Ln}\sigma_R \text{ où } P_S = 1 - P_R = 1 - \left(\frac{i - \frac{3}{8}}{N + \frac{1}{4}}\right)$$

Eq. II. 14

Avec P_S la probabilité de survie, P_R la probabilité de rupture calculé selon un modèle adapté à un nombre d'éprouvettes inférieur à 20, σ_R la contrainte à la rupture, i le numéro de l'éprouvette et N le nombre total d'éprouvettes.

Chapitre 3

Optimisation des suspensions de coulage en bande

Ce chapitre présente i) la caractérisation des matières premières argileuses, ii) la dispersion des suspensions contenant un seul constituant puis mixtes et iii) l'optimisation des étapes du procédé de mise en forme.

1 Caractérisation des matières premières argileuses

1.1 Caractéristiques physico-chimiques

Le kaolin BIP et l'halloysite NZCC respectivement fournis par « Kaolins de Beauvoir, France » et « Imerys Limoges, France » sont les matières premières principalement employées dans le cadre de cette thèse. Quelques caractéristiques physico-chimiques de ces deux matières premières sont répertoriées dans le **Tableau III. 1**.

Tableau III. 1 : Caractéristiques physico-chimiques des matières premières

A- Composition chimique (% massique)

B- Surface spécifique (SS_{BET}), masse volumique (ρ), diamètres et valeur de pH naturel

A

Oxydes (%m)	Kaolin	Halloysite
SiO ₂	48,1	49,5
Al ₂ O ₃	36,9	35,5
Fe ₂ O ₃	0,3	0,3
TiO ₂	< 0,05	0,1
CaO	< 0,2	ε
MgO	0,2	ε
K ₂ O	1,9	ε
Na ₂ O	< 0,2	ε
Perte au feu 1000°C	11,8	13,8

B

Caractéristiques	Matière première	
	Kaolin	Halloysite
SS_{BET} (m ² .g ⁻¹)	12	28
ρ (g.cm ⁻³)	2,6	2,8
d _{0.1} ; d _{0.5} ; d _{0.9} (µm)	2,7; 9,3; 28,1	0,1; 0,3; 3,4
pH naturel	5	4,4

D'après le **Tableau III. 1A**, le kaolin BIP et l'halloysite NZCC respectivement notés kaolin et halloysite, contiennent majoritairement de la silice et de l'alumine. Les rapports massiques $\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$ du kaolin, de l'halloysite et d'un kaolin pur tel que le kaolin KGa-1b valent respectivement 1,3 ; 1,4 et 1,1. L'écart par rapport à un kaolin pur se traduit par la présence de silice sous forme de quartz ou de phyllosilicates du type 2:1.

D'après le **Tableau III. 1B**, la surface spécifique du kaolin est proche de celle du kaolin KGa-1b ($10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) considéré comme étant une référence [58]. L'halloysite contient de plus fines particules que le kaolin et présente par conséquent une surface spécifique plus élevée. La différence entre les valeurs de masse volumique est liée à la nature des phases associées. Les valeurs de pH des suspensions préparées à partir de kaolin et d'halloysite sont acides et proches de celle du kaolin KGa-1b (4,5). La légère différence des valeurs de pH entre les suspensions de kaolin et de KGa-1b est due à la présence d'une proportion plus importante de phases associées [58].

1.2 Minéralogie

Les phases présentes dans les matières premières ont été détectées par diffraction des rayons X (**Figure III. 1**).

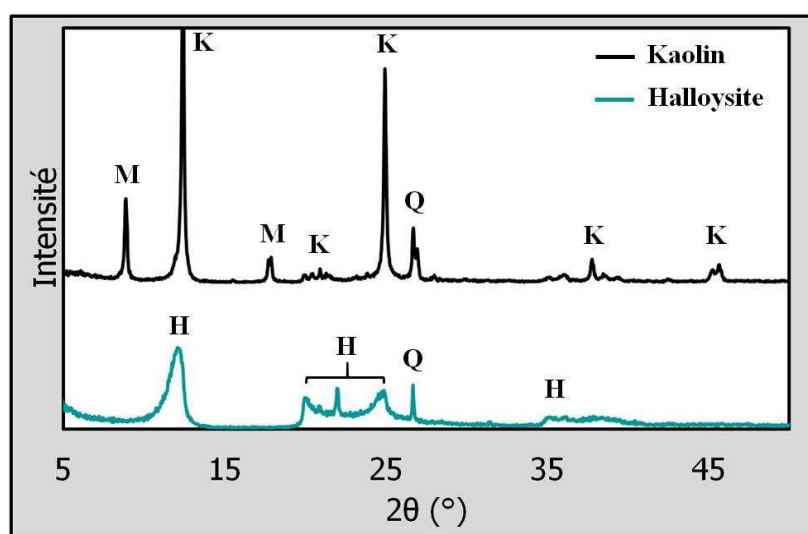


Figure III. 1 : Diffractogrammes du kaolin et de l'halloysite

H : Halloysite (fiche technique du fournisseur), K : Kaolinite (JCPDS 29-1488), Q : Quartz (JCPDS 46-1045) et M : Muscovite (JCPDS 7-25)

Comme le montre la **Figure III. 1**, plusieurs raies caractéristiques de la kaolinite (positions 2θ : $12,40^\circ$; $20,38^\circ$ et $24,96^\circ$) ont été indexés pour l'échantillon de kaolin. Ces raies sont respectivement attribuées aux réflexions sur les plans (001), (110), (002) et (110). La détection de deux autres phases cristallines dans l'échantillon de kaolin corrobore les données de la fiche JCPDS 29-1488. Les pics caractéristiques (2θ) de la muscovite sont présents à $8,89^\circ$ et $17,83^\circ$ et ceux du quartz sont détectés à $26,27^\circ$ et $20,86^\circ$.

Dans le cas de l'halloysite, ses raies de diffraction ont des valeurs d'angle 2θ respectivement égales à $12,12^\circ$; $20,08^\circ$; $24,59^\circ$ et 35° . Les pics spécifiques à la cristobalite sont positionnés à $21,92^\circ$; $31,5^\circ$ et 36° .

Les diffractogrammes obtenus montrent que le kaolin et l'halloysite diffèrent principalement par leurs cristallinités et par la nature des phases associées.

1.3 Microstructure

La microscopie électronique à balayage a été utilisée dans un premier temps afin d'observer la morphologie des particules de poudres (**Figure III. 2**).

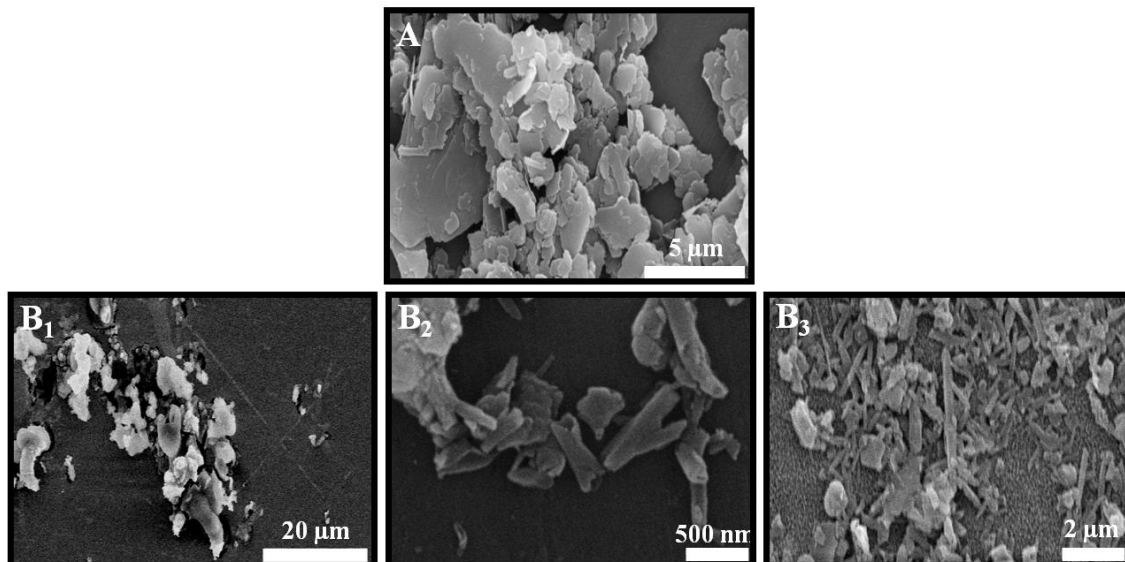


Figure III. 2 : Morphologie A- du kaolin et
B – de l'halloysite à
1- pH=2 ; 2- pH naturel et 3- pH=6

D'après la **Figure III. 2A**, les particules de kaolinite sont sous forme de plaquettes de 1 à quelques dizaines de μm . L'halloysite est connue pour sa structure tubulaire. Singh [4] a proposé un modèle selon lequel les feuillets d'halloysite s'enroulent afin de pallier le défaut d'empilement latéral situé au centre du phyllosilicate 1:1.

Les observations MEB de l'halloysite montrent que l'arrangement des feuillets dépend des valeurs de pH et par conséquent de la concentration de la suspension [59]. En effet, deux suspensions contenant 2 et 16 % en masse d'halloysite ont des valeurs de pH respectivement

égales à 5,8 et 4. Plus la concentration en halloysite est importante, plus la suspension semble contenir de groupements acides. Les concentrations évoquées étant trop élevées pour permettre l'observation de plaquettes individuelles au MEB, les analyses ont donc été effectuées à partir de trois suspensions diluées à $0,1 \text{ g.mL}^{-1}$ en ajustant leurs valeurs de pH respectivement à 2, 4 (pH naturel) et 6.

D'après la **Figure III. 2B₁**, les feuillets d'halloysite semblent se repousser les uns des autres alors qu'un début d'enroulement est détecté à pH naturel. Le mécanisme d'enroulement des feuillets semble avancé à une valeur de pH égale à 6. Des mesures de surface spécifique confirment que la conformation de l'halloysite dépend des valeurs de pH. A pH égal à 2, la surface spécifique de l'halloysite vaut $40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ alors qu'au-delà du pH naturel, la surface spécifique décroît de 25 % pour atteindre $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Selon Gupta et al. [60], les interactions surfaciques de la kaolinite dépendent des charges de surface. Ce modèle est susceptible d'être transposable à l'halloysite (**Figure III. 3**) puisque la formule chimique de ce minéral est identique à celle de la kaolinite.

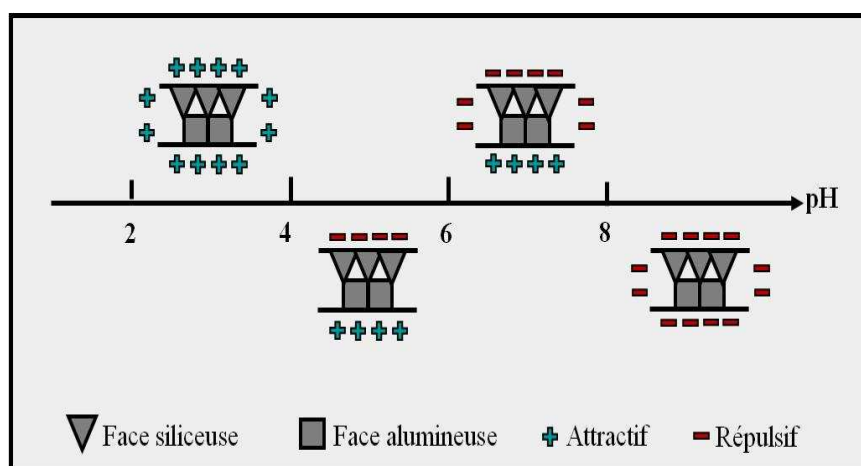


Figure III. 3 : Schématisation de l'évolution des charges surfaciques de l'halloysite en fonction du pH

Pour des valeurs de pH inférieures à 4, les interactions surfaciques sont répulsives, ce qui étaye la **Figure III. 2B₁** et la valeur de surface spécifique élevée ($40 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). A pH naturel, les interactions bords-faces alumineuses et bords-faces siliceuses sont respectivement répulsives et attractives. La nature de ces interactions corrobore la baisse de surface spécifique à $30 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et le début d'enroulement des feuillets d'halloysite mis en évidence sur la **Figure III. 2B₂**. Autour d'une valeur de pH égale à 6, les interactions faces alumineuses-

faces siliceuses et bords-faces alumineuses sont attractives alors que les interactions bords-faces siliceuses sont répulsives. Au-delà d'une valeur de pH de 8, toutes les interactions sont répulsives ce qui suggère que les feuillets d'halloysite devraient se repousser les uns des autres. Or, il s'avère que les charges de surface sont saturées au-delà de pH 6 puisque la surface spécifique ne varie plus. La morphologie de l'halloysite dépend alors fortement des valeurs de pH.

1.4 Comportement en température

Les analyses thermique-différentielle et thermogravimétrie ont permis de mettre en évidence les transformations de phases et les pertes de masse associées au sein des matières premières étudiées sous l'effet de la température.

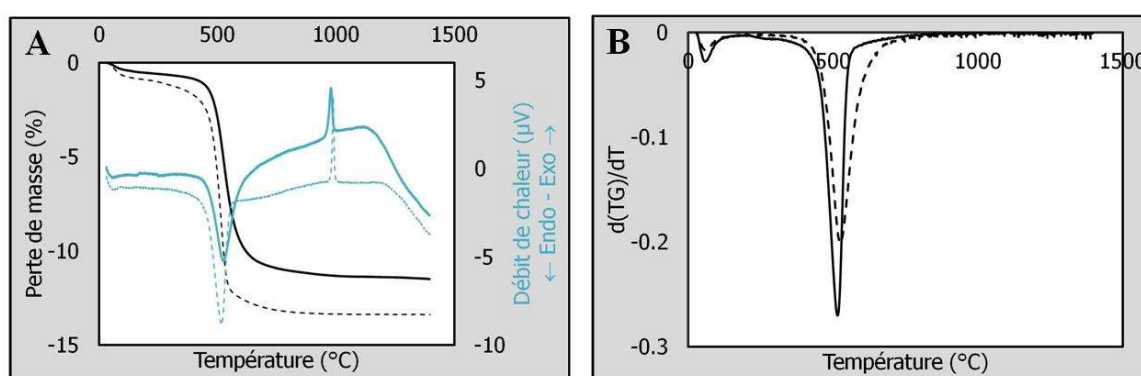
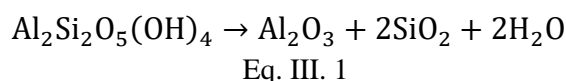


Figure III. 4 : Courbes A- ATD-ATG et B- dérivée du signal thermogravimétrique du - kaolin et de --- l'halloysite

L'analyse thermique-différentielle du kaolin révèle la présence d'un large pic endothermique aux alentours de 520°C (**Figure III. 4A**) caractéristique de la déshydroxylation de la kaolinite c'est-à-dire de la transformation de la kaolinite en métakaolinite selon l'**Eq. III. 1**.



D'après la **Figure III. 4B**, la déshydroxylation de l'halloysite occupe une plus large gamme en température que celle de la kaolinite du fait de la présence de molécules d'eau entre les feuillets d'halloysite.

Aux alentours de 970°C, l'analyse thermique-différentielle du kaolin et de l'halloysite révèle l'existence d'un pic exothermique associé à la transformation de la métakaolinite en minéraux plus cristallisés comme par exemple le spinelle ou la mullite.

De légères déviations concernant la formation de mullite secondaire ont été mises en évidence grâce à l'analyse thermique-différentielle respectivement à 1140°C et 1200°C pour la kaolinite et l'halloysite.

La kaolinite et l'halloysite subissent les mêmes transformations de phase sous l'effet de la température. Les analyses thermiques ne mettent pas en évidence le changement de phase du quartz ($\alpha \rightarrow \beta$) à 573°C puisque ce minéral révélé par DRX n'est présent qu'en faible quantité (inférieur à 3 %) dans les échantillons de kaolin et d'halloysite.

Contrairement à la morphologie de la kaolinite et de l'halloysite, cette étude comparative ne révèle pas de différences significatives sur la composition chimique et les transformations thermiques. L'enroulement des feuillets d'halloysite dépend de la valeur du pH des suspensions. La question est maintenant de savoir si la morphologie de l'halloysite peut faciliter sa dispersion.

2 Optimisation de la dispersion des suspensions

La plupart des procédés de mise en forme nécessitent la mise en suspension des matières premières et par conséquent une étape de dispersion de façon à éliminer les agglomérats tout en évitant leurs réagréations. Le comportement des particules argileuses est plus difficile à maîtriser que celui des particules colloïdales sphériques et ce en raison de leurs formes irrégulières, leurs larges distributions en tailles et leurs charges de surface.

Les caractérisations des matières premières détaillées dans le **paragraphe 1**, ont permis de révéler que la morphologie de l'halloysite dépendait de la valeur du pH de la suspension, elle-même influencée par la teneur en halloysite contenue dans la suspension. La littérature ne contient que très peu d'études concernant la dispersion de l'halloysite. Des travaux [61] ont montré l'inefficacité du carboxyméthylcellulose considéré comme étant trop encombrant pour disperser des particules d'halloysite. Cependant, certains additifs anioniques

ou cationiques sont efficaces quant à la dispersion de l'halloysite à condition que leurs tailles favorisent leur adsorption à la surface des particules.

Contrairement à l'halloysite, de nombreux travaux concernent la dispersion du kaolin puisqu'il s'agit d'une matière première très couramment utilisée dans le domaine des céramiques traditionnelles [62]. Certaines études se sont notamment intéressées aux interactions ayant lieu dans les suspensions de kaolin en présence de polymères anioniques ou cationiques [63]. En milieux aqueux, les interactions additif-phyllosilicate sont généralement considérées comme étant principalement électrostatiques. De récentes études [64][65][66][67] contredisent cette hypothèse et suggèrent la complexité des mécanismes d'interaction.

La suite des travaux consiste à analyser l'influence de la nature et de la teneur en additif sur la dispersion de suspensions aqueuses préparées à partir de kaolin ou d'halloysite. L'objectif est de sélectionner un dispersant unique permettant de disperser au mieux les particules d'halloysite et de kaolin dans les suspensions aqueuses. Compte tenu de la mise en forme ultérieure des suspensions, plusieurs paramètres doivent être pris en compte dans le but d'optimiser leurs dispersions :

- Valeurs de pH ;
- Distribution granulométrique des particules ;
- Comportement rhéologique et plus précisément, la contrainte seuil et la consistance ;
- Potentiel zêta déduit des mesures de charges de surface.

La taille des particules et le comportement rhéologique procurent des informations propres à la dispersion des suspensions. L'additif sera donc appelé dispersant. En revanche, le potentiel zêta fournit des indications relatives aux propriétés surfaciques. L'additif sera alors appelé surfactant.

La suite des travaux détaille les résultats obtenus dans le cas des suspensions d'halloysite et de kaolin, respectivement notées $H_i D_j^k$ et $K_g D_j^k$ où K et H désignent le kaolin et l'halloysite (. Les paramètres i, j et k sont détaillées dans le **Tableau III. 2**.

Tableau III. 2 : Paramètres i, j et k

Paramètres		
i	Teneur en halloysite (% en masse)	2
		4
		8
		16
j	Teneur en dispersant (% en masse)	0,25
		0,5
		1
		2
k	Type de dispersant	1 : carbonate de sodium
		2 : silicate de sodium
		3 : hexamétaphosphate de sodium
		4 : Dolaflux®

2.1 Distribution granulométrique

2.1.1 Halloysite

Les distributions granulométriques représentées sur la **Figure III. 5** sont d'une part associées aux suspensions contenant un taux croissant en halloysite et dépourvues de dispersant, et d'autre part, relatives aux suspensions d'halloysite contenant un taux en dispersant préalablement optimisé.

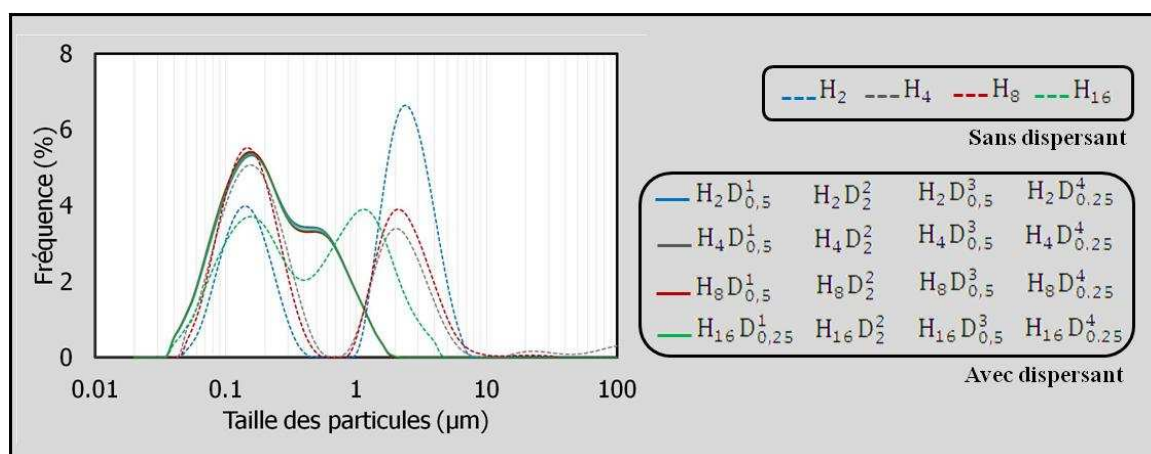


Figure III. 5 : Influence des teneurs (idéales) en carbonate de sodium, silicate de sodium, hexamétaphosphate de sodium et Dolaflux® sur la répartition granulométrique des suspensions d'halloysite

Les répartitions granulométriques des suspensions d'halloysite dépourvues de dispersant sont bimodales. Indépendamment de la teneur en halloysite, le pic prédominant est centré sur l'intervalle [1 ; 2,5 μm], le pic de moindre amplitude étant centré autour de 0,15 μm . Tous les dispersants testés (carbonate de sodium, silicate de sodium, hexamétaphosphate de sodium et Dolaflux[®]) réduisent considérablement la taille des particules d'halloysite en éliminant les agglomérats compris entre 2 et 10 μm . Indépendamment de la nature du dispersant, une teneur croissante en halloysite (de 2 à 16 % en masse) nécessite une même quantité en dispersant. Ce résultat indique que la quantité de dispersant introduite, bien qu'optimisée, est en excès et permet de saturer les surfaces exposées des particules en suspension. Outre la teneur en halloysite, il s'avère que la quantité en silicate de sodium (2 % en masse) nécessaire à la dispersion optimisée des particules d'halloysite est quatre fois supérieure à celle d'hexamétaphosphate de sodium (0,5 % en masse). Une teneur plus importante en silicate de sodium s'avère cohérente puisque les ions SiO_3^{2-} contiennent trois fois moins de charges que ceux issus de la dissolution de l'hexamétaphosphate de sodium.

2.1.2 Kaolin

La **Figure III. 6** compare les répartitions granulométriques des suspensions de kaolin (8 % en masse) avec ou sans dispersant. Les teneurs en dispersant présentées sont les plus efficaces quant à l'élimination des agglomérats.

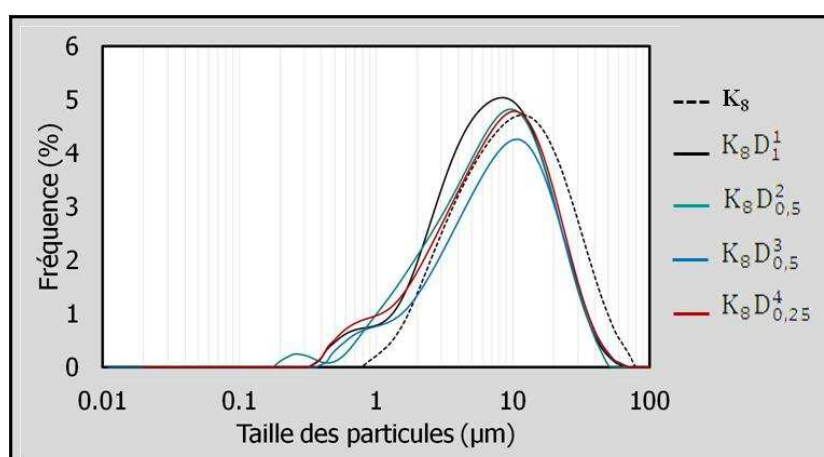


Figure III. 6 : Influence des teneurs (idéales) en carbonate de sodium, silicate de sodium, hexamétaphosphate de sodium et Dolaflux[®] sur la répartition granulométrique des suspensions de kaolin

Contrairement aux suspensions d'halloysite dépourvues de dispersant, la suspension de kaolin présente une répartition granulométrique monomodale centrée autour de 10 μm . La dispersion du kaolin semble moins significative que celle des particules d'halloysite (**Figure III. 5** et **Figure III. 6**). L'utilisation d'un dispersant favorise néanmoins la baisse de l'amplitude du pic caractéristique des suspensions de kaolin, au profit de la création de particules plus fines (entre 0,2 et 1 μm). Les quantités optimisées en dispersant ne sont pas significativement différentes d'une argile à une autre. La surface spécifique de l'halloysite est certes supérieure à celle du kaolin, mais la conformation de l'halloysite limite l'accessibilité de sa surface lors de l'adsorption de dispersant.

En l'absence de dispersant, les suspensions d'halloysite et de kaolin présentent des répartitions granulométriques respectivement bimodale et monomodale. La dispersion de l'halloyite s'avère plus aisée que celle des particules composant le kaolin. Ce résultat peut être relié à sa morphologie. En effet, les plaquettes de kaolinite présentent trois types de surface (basales siliceuses, basales alumineuses et les bords) avec des valeurs de pKa différentes. Ces surfaces sont susceptibles d'interagir avec le dispersant, mais également entre-elles. L'halloysite sous sa forme tubulaire ne dispose que d'un voire deux types de surface. Les interactions inter-particulaires sont donc fortement réduites. D'un point de vue granulométrique, le Dolaflox[®] apparaît comme étant un dispersant efficace quant à la dispersion à la fois du kaolin et de l'halloysite.

2.2 Charges de surface

La **Figure III. 7** met en exergue l'effet des valeurs de pH et de la nature des surfactants sur les valeurs de potentiel zêta des suspensions contenant 8 % en masse d'halloysite et de kaolin. Le choix de cette teneur en argile est relatif aux résultats fournis par la **Figure III. 5**. En effet, les répartitions granulométriques des suspensions d'halloysite dispersées sont identiques et par conséquent indépendantes des teneurs en halloysite. Les teneurs en surfactants présentées sont celles qui ont permis de mieux réduire la taille des particules.

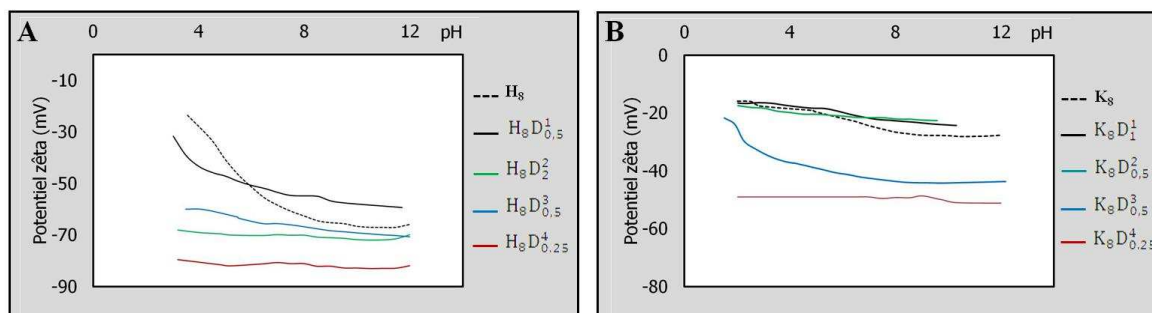


Figure III. 7 : Influence de la dispersion et des valeurs de pH sur celles du potentiel zêta des suspensions contenant 8 % en masse A- d'halloysite et B- de kaolin

Le potentiel zêta des suspensions présentées dans la **Figure III. 7** est négatif, et ce quelle que soit la valeur du pH. En l'absence de surfactant, le potentiel zêta des suspensions d'halloysite est plus élevé en valeur absolue (20-70 mV) que celui des suspensions de kaolin (15-25 mV). Encore une fois, ce résultat peut être relié aux différences de morphologie entre les deux phyllosilicates, qui engendrent des interactions inter-particulaires bien moindres entre les particules d'halloysite qu'entre celles de kaolinite.

D'après la **Figure III. 7A**, le silicate de sodium, l'hexamétaphosphate de sodium et le Dolaflex[®] améliorent significativement la dispersion des suspensions d'halloysite, puisque ces trois additifs permettent d'abaisser considérablement le potentiel zêta à -80 mV et ce quelle que soit la valeur du pH. La **Figure III. 7B** montre que la dispersion des suspensions de kaolin est moindre. Seuls l'hexamétaphosphate de sodium et le Dolaflex[®] engendrent la baisse du potentiel zêta des suspensions de kaolin. Ces premiers résultats indiquent que seuls ces deux dispersants semblent efficaces pour une dispersion optimale de suspensions aqueuses mixtes à base de kaolin et d'halloysite.

2.3 Rhéologie

Les caractérisations rhéologiques sont essentielles compte tenu de la mise en forme ultérieure des suspensions par coulage en bande. La **Figure III. 8** montre l'évolution de la contrainte seuil et de la consistance des suspensions d'halloysite et de kaolin, sous l'effet des teneurs en dispersant optimisées par granulométrie.

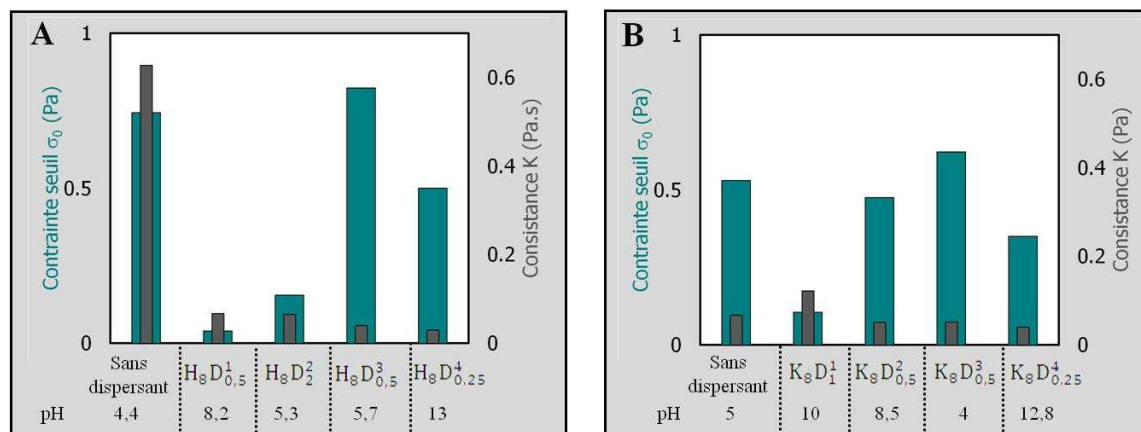


Figure III. 8 : Influence de la nature et quantité en dispersant sur les valeurs de contrainte seuil et de consistance des suspensions contenant 8 % en masse A- d'halloysite et B- de kaolin

La contrainte seuil σ_0 (Pa), la consistance K (Pa.s) et l'indice d'écoulement noté n ont été déterminés en appliquant le modèle Herschel-Bulkley (**I.5.1.4.1**) sur les rhéogrammes obtenus. L'indice d'écoulement des suspensions préparées est inférieur à 1 et par conséquent caractéristique d'un comportement rhéofluidifiant. La contrainte seuil représente la contrainte nécessaire à la désorganisation des particules et à l'écoulement de la suspension.

La **Figure III. 8** montre que les contraintes seuil de $H_8D_{0,5}^1$, $H_8D_2^2$ et $K_8D_1^1$ sont approximativement nulles alors que les applications industrielles exigent une contrainte seuil faible mais non nulle. Les dispersants tels que le carbonate et le silicate de sodium ne sont donc pas adaptés. Indépendamment de la nature en argile, l'hexamétaphosphate de sodium ne semble pas réduire la contrainte seuil des suspensions. Ceci est probablement lié au fait que le dispersant interagit principalement avec les faces alumineuses. Par conséquent, les interactions faces siliceuses-faces alumineuses sont possibles et celles entre les particules au repos sont très prononcées.

Les quantités de dispersant présentées sur la **Figure III. 8** sont celles qui ont permis de minimiser la consistance des suspensions. Les teneurs en silicate de sodium, carbonate de sodium et hexamétaphosphate de sodium valent respectivement $2,62 \times 10^{-4}$ mol ; $7,55 \times 10^{-5}$ mol et $7,84 \times 10^{-5}$ mol dans le cas de l'halloysite et $6,56 \times 10^{-5}$ mol ; $1,51 \times 10^{-4}$ mol et $7,84 \times 10^{-5}$ mol dans le cas du kaolin. Ces valeurs suggèrent la diversité des mécanismes d'interaction mis en jeu à la surface des deux argiles. La teneur en hexamétaphosphate de sodium est identique quelle que soit la nature de l'argile, bien que les

valeurs de pH de $H_8D_{0,5}^3$ et $K_8D_{0,5}^3$ valent respectivement 5,7 et 4. Ce résultat signifie que les mécanismes d'interaction entre le dispersant et les deux argiles sont identiques mais ne sont pas uniquement électrostatiques.

Le Dolaflux[®] apparaît comme étant le dispersant favorable à la baisse des valeurs de contrainte seuil et de consistance de l'halloysite mais aussi du kaolin. Les valeurs de contrainte seuil sont certes abaissées mais restent supérieures à 0 Pa. Ce sera donc le dispersant retenu dans la suite de l'étude. Toutefois, la composition exacte du Dolaflux[®] est inconnue. C'est donc en utilisant les techniques expérimentales présentées dans le **chapitre 2**, qu'une détermination de sa composition a été envisagée.

2.4 Caractérisation du dispersant Dolaflux[®]

Des analyses thermique-différentielle et thermogravimétrie ont permis de mesurer le pourcentage en acide humique contenu dans le Dolaflux[®] (**Figure III. 9** et **Tableau III. 3**).

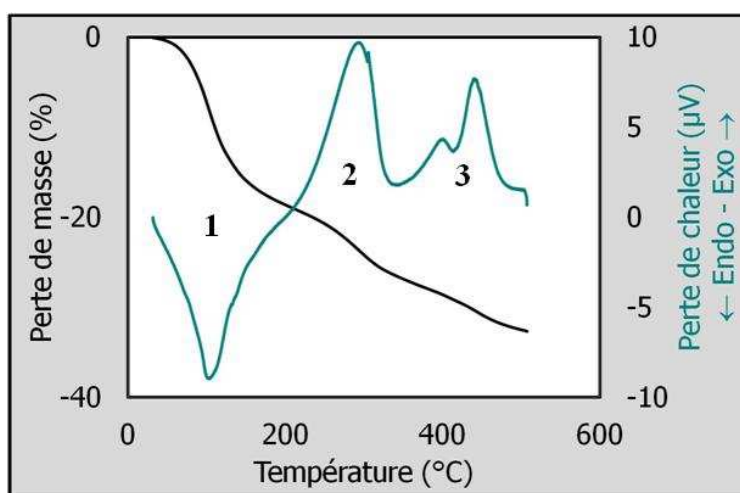


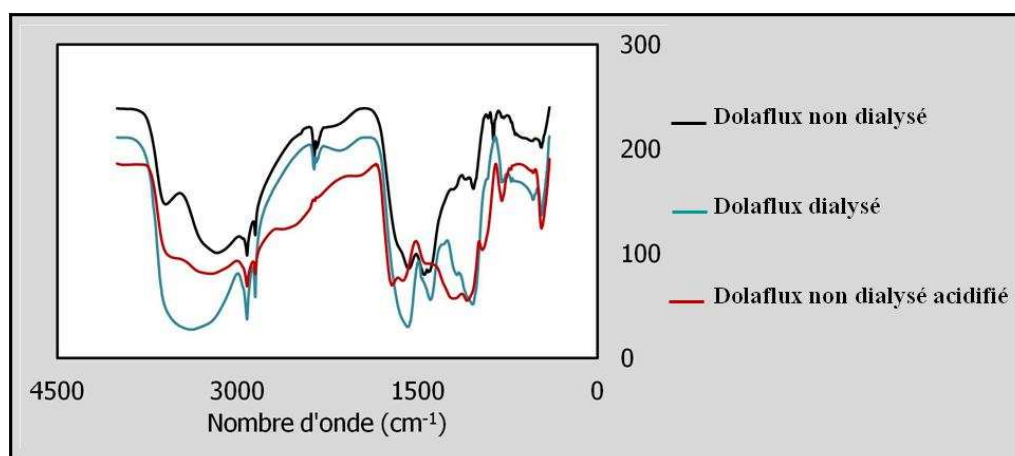
Figure III. 9 : Courbes ATD-ATG du Dolaflux[®]

Tableau III. 3 : Caractéristiques des pics de la Figure III. 9

N° et nature du pic	ΔT (°C)	Perte de masse (%)
1 : endothermique	[30-180]	17,8
2 : exothermique	[215-330]	6,8
3 : exothermique	[360-480]	4,7

La **Figure III. 9** révèle la présence d'un pic endothermique (n°1) caractéristique de la déshydratation de l'échantillon. Un pic exothermique (n°2) témoigne de la dégradation des composés organiques les moins stables thermiquement et la perte des fonctions oxygénées et azotées. Le large pic exothermique (n°3) caractérise la dégradation de composés polyaromatiques condensés. La **Figure III. 9** révèle la présence d'éléments minéraux dans le Dolaflux[®] puisqu'une fois le traitement thermique terminé, la perte de masse de l'échantillon n'est que de 35 % alors que la perte de masse d'un acide humique pur traité à 500°C est quasi-totale. Le taux de cendres du Dolaflux[®] égal à 69 % confirme les résultats obtenus par les analyses thermiques.

Le Dolaflux[®] a été analysé par spectroscopie infrarouge avant et après avoir été dialysé. La dialyse couramment utilisée dans le domaine des substances humiques, permet d'éliminer les minéraux pouvant perturber les analyses.

Figure III. 10 : Spectres infrarouge du Dolaflux[®] non dialysé, dialysé, non dialysé/acidifié

Les spectres obtenus révèlent la présence de bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels des substances humiques [68][69], en particulier :

- Autour de 3400 cm^{-1} , les bandes caractérisent les fonctions de l'eau, $-\text{OH}$ liées et non liées ;
- Aux alentours de 2920 cm^{-1} et de 2850 cm^{-1} , les bandes de faibles amplitudes témoignent des liaisons C-H aliphatiques ;
- Les bandes autour de 1450 cm^{-1} qualifient les fonctions COO^- , l'acidification du Dolaflex[®] a permis de confirmer la nature de ces groupements.

Ces résultats ont permis de confirmer la présence de substances humiques en assez grande quantité dans le Dolaflex[®] mais n'ont pas permis de déterminer précisément le rôle de ces substances sur l'action du dispersant. On peut supposer qu'elles participent plutôt à un mode d'interaction stérique.

3 Préparation des suspensions de coulage à base de kaolin

Une suspension de coulage en bande dont la préparation nécessite plusieurs étapes, est principalement constituée de matières premières, d'un solvant, d'un dispersant, d'un plastifiant et d'un liant. Dans un premier temps, une suspension composée du solvant, des matières premières (62,5 % en masse) et du dispersant fait l'objet d'une étape dite de dispersion-broyage dans le but de réduire la taille des agglomérats, minimiser la viscosité de la suspension et ainsi garantir l'élaboration de bandes céramiques en cru à densité élevée [70]. Il s'agit ensuite d'ajouter un plastifiant et un liant de façon à améliorer la résistance mécanique des bandes tout en facilitant leur manipulation ultérieure [71]. La suspension est alors soumise à une étape de mélangeage qui vise à homogénéiser les différents constituants. Finalement, une étape de désaération permet de poursuivre l'homogénéisation tout en s'affranchissant d'éventuelles bulles d'air qui pourraient provoquer des hétérogénéités à la surface des bandes coulées.

La principale difficulté repose sur le grand nombre de paramètres. La première catégorie de paramètres est liée à la nature, à la teneur et à l'ordre d'introduction des constituants. La seconde catégorie concerne les conditions opératoires adoptées avant le coulage en bande. Il s'agit par exemple du nombre et de la taille des billes de broyage, de la durée du broyage, du mélangeage et de la désaération. La dernière catégorie de paramètres

concerne les conditions opératoires du procédé de mise en forme telles que la vitesse de coulage et l'épaisseur de la bande.

3.1 Formulation et optimisation du protocole expérimental

Compte tenu de la forte teneur en matières premières dans les suspensions (ici 62,5 % en masse), deux ordres d'introduction des constituants ont été testés (1) solvant \Rightarrow dispersant \Rightarrow poudre et (2) solvant \Rightarrow poudre \Rightarrow dispersant. Ces tests concernent les suspensions $K_{100}D_t$ où K et t désignent respectivement le kaolin et la teneur en Dolaflex® {0 : 0,1 : 0,15 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3 ; 0,35 et 0,4 % en masse par rapport à la masse d'argile}. Les tests rhéologiques de ces suspensions ont permis d'accéder aux valeurs de viscosité à 10 s^{-1} , gradient de cisaillement appliqué lors du procédé de coulage en bande (**Eq. III. 2**).

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{e}$$

Eq. III. 2

Avec $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) le gradient de cisaillement, v la vitesse du sabot fixée à 7 mm.s^{-1} et e l'épaisseur de la bande céramique égale à 0,7 mm.

La **Figure III. 11** met en évidence les valeurs de viscosité (à 10 s^{-1}) des suspensions $K_{100}D_t$ obtenues en fonction de l'ordre d'introduction des constituants.

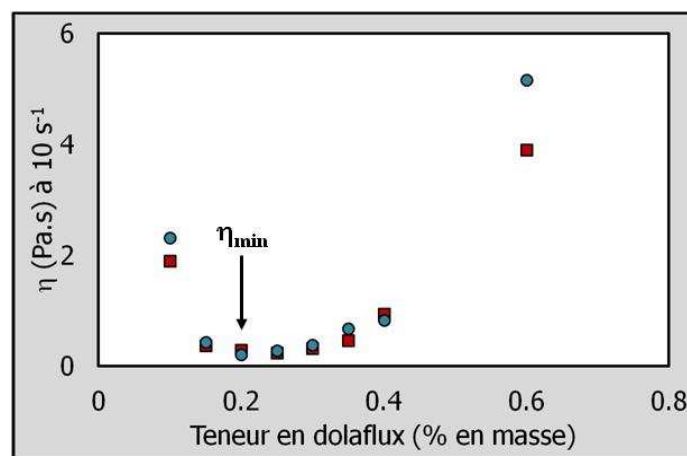


Figure III. 11 : Influence de l'ordre d'introduction des constituants sur la viscosité des suspensions $K_{100}D_t$ à 10 s^{-1} ; \circ 1^{er} mode : solvant \Rightarrow dispersant \Rightarrow poudre et \square 2nd mode : solvant \Rightarrow poudre \Rightarrow dispersant

L'ordre d'introduction des constituants ne semble pas influencer significativement les valeurs de viscosité excepté la suspension contenant 0,6 % en masse de Dolaflex®. L'effet de la cinétique prédomine par rapport à l'ordre d'introduction des constituants. En revanche, d'un point de vue expérimental, les suspensions préparées selon le 2nd mode requièrent d'être mélangées à l'aide d'une spatule avant d'être homogénéisées à l'aide d'un agitateur à rouleaux. Pour une question de facilité de mise en œuvre, le 1^{er} mode d'introduction a été privilégié pour la suite des travaux.

Le comportement rhéologique des suspensions composées d'un solvant, d'un dispersant et de poudres est principalement influencé par la dispersion des particules. Un système est généralement considéré comme étant bien dispersé lorsqu'il présente un comportement rhéologique Newtonien, c'est-à-dire que sa viscosité est indépendante du gradient de cisaillement. La viscosité d'un tel système est plus faible que celle d'un système dont la dispersion n'est pas maîtrisée [70].

La viscosité semble minimisée dans le cas où la suspension contient 0,2 % en masse de Dolaflex®. Cette teneur est donc la plus adaptée à la dispersion d'une suspension contenant 62,5 % en masse de kaolin puisqu'elle empêche la réaggrégation des particules. La suspension idéalement dispersée et qui fera l'objet de la suite de ces travaux est notée K₁₀₀D_{0,2}.

3.2 Etape de broyage

Les poudres céramiques utilisées dans le cadre de la mise en forme de matériaux texturés doivent répondre à plusieurs critères comme par exemple être exemptes d'agglomérats. Les effets de la répartition granulométrique et de la taille des particules sont étroitement liés. La mise en forme des bandes céramiques et leurs densités en cru sont améliorées grâce à une taille de particules supérieure à 1 µm et une large répartition granulométrique. Le broyage des suspensions composées de solvant, dispersant et de poudres céramiques est une étape essentielle permettant de réduire la taille des agglomérats.

De manière générale, le broyage résulte de chocs et/ou du frottement des corps broyant sur les particules de poudre [11]. L'énergie cinétique des billes transférée à la poudre est

majoritairement transformée en chaleur. Une formule (**Eq. III. 3**) a été proposée de façon à estimer l'élévation de la température au niveau des cisaillements [72].

$$\Delta T = F \times \sqrt{\frac{\Delta T}{\rho K_0 \Delta p c_p}}$$

Eq. III. 3

Avec ΔT l'élévation de la température, F l'énergie dissipée dans le plan de glissement au niveau des cisaillements, Δt est le temps durant lequel F est appliquée, K_0 , Δp et c_p représentent respectivement la conductivité thermique, la densité et la chaleur spécifique de la poudre.

Le broyage des suspensions a été effectué grâce à un broyeur planétaire « Pulverisette IV Fritsch ». Deux bols de broyage sont disposés symétriquement sur un plateau de façon à répartir la charge sur l'appareil. La rotation des bols et celle du plateau sont en opposition (**Figure III. 12**).

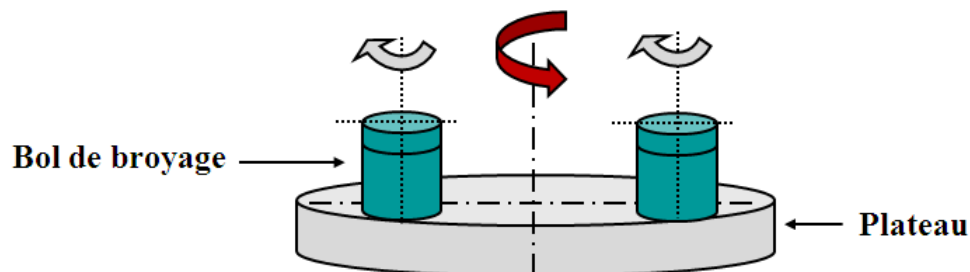


Figure III. 12 : Représentation schématique d'un broyeur planétaire

Le mouvement des boulets d'un broyeur à boulets dépend de la vitesse de rotation et du diamètre du broyeur. En augmentant la vitesse du broyeur sans varier son diamètre, les corps broyant se déplacent en régime de glissement pour finalement être plaquées contre les parois de broyeur comme le montre la **Figure III. 13** [73].

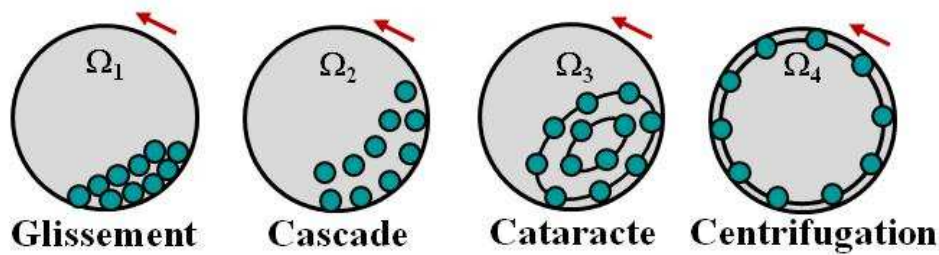


Figure III. 13 : Mouvement des corps broyant dans un broyeur à boulets avec Ω la vitesse de rotation du broyeur et $\Omega_1 < \Omega_2 < \Omega_3 < \Omega_4$

Le mouvement des corps broyant d'un broyeur planétaire dépend de plusieurs paramètres :

- Diamètres du bol et du plateau ;
- Quantité de corps broyant ;
- Coefficient de frottement corps broyant-bol de broyage ;
- Rapport des vitesses de rotation du bol et du plateau noté $\frac{\omega}{\Omega}$; en augmentant ce rapport, les corps broyant se déplacent comme le montre la **Figure III. 13**. La valeur critique de ce rapport notée r_c est déterminée grâce à l'**Eq. III. 4**.

$$r_c = \pm \sqrt{\frac{R}{l_c} - 1}$$

Eq. III. 4

Avec R (mm) le rayon du plateau et $l_c = \frac{d_M}{2} - \frac{d_B}{2}$ où d_M et d_B sont respectivement les diamètres du bol et d'un corps broyant (mm).

Une des caractéristiques du broyeur planétaire « Pulverisette IV » utilisé au cours de ces travaux, concerne la possibilité de régler la valeur critique r_c dont le signe conditionne le mode d'utilisation : broyage ou mélangeage. Un rapport négatif caractéristique du mode « broyage » signifie que les sens de rotation des bols de broyage et du plateau sont opposés. Cette étude de broyage en voie liquide a été effectuée en maintenant le rapport à -1, ce qui indique qu'en plus des sens de rotation opposés, les valeurs absolues des vitesses de rotation des bols de broyage et du plateau sont égales.

L'efficacité du broyage a été testée en faisant varier des paramètres opératoires liés au broyeur tels que le nombre, la taille des corps broyant et la durée du broyage puisqu'une durée suffisamment longue permet de créer des zones dites à fort pouvoir de cisaillement dans lesquelles les agglomérats sont dispersés. La vitesse de rotation des bols de broyage identique à celle du plateau est fixée à 180 tours/min. La distribution granulométrique, la surface spécifique et les mesures de pH-conductivité sont les principaux paramètres physico-chimiques pris en compte pour qualifier l'efficacité du broyage.

Les essais de broyage ont été effectués sur la suspension $K_{100}D_{0,2}$ en présence de cinq corps broyant de 18 mm de diamètre ou trois corps broyant de 26 mm de diamètre. La présence de dispersant au cours de l'étape de broyage permet d'assurer la stabilisation des fragments de particules en évitant leur réaggrégation. Les **Figure III. 14** et **Figure III. 15** mettent en exergue l'influence de la durée du broyage sur la répartition granulométrique et l'évolution des diamètres $d(0,1)$, $d(0,5)$ et $d(0,9)$ de la suspension.

3.2.1 Distribution granulométrique

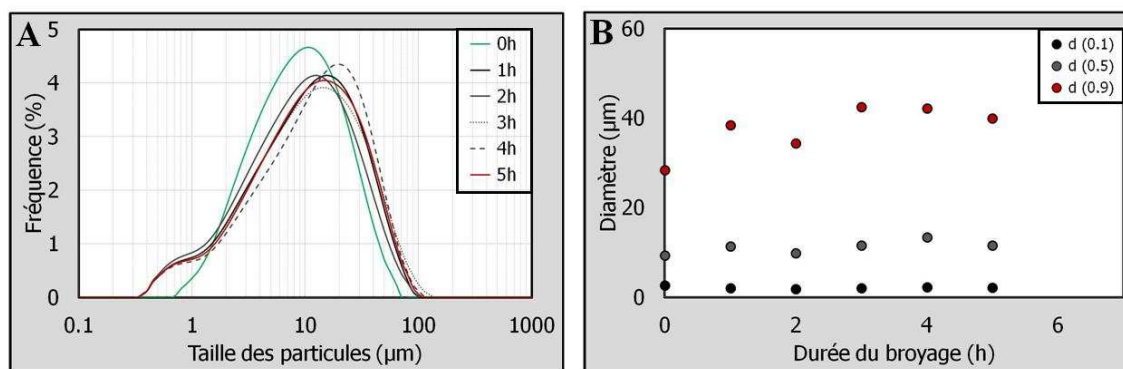


Figure III. 14 : Influence de la durée de broyage sur
A- la répartition granulométrique et B- les diamètres $d(0,1)$, $d(0,5)$ et $d(0,9)$ de la suspension $K_{100}D_{0,2}$
en présence de cinq corps broyant de 18 mm de diamètre

D'après la **Figure III. 14A**, la suspension présente une répartition granulométrique monomodale et devient bimodale après broyage. Le pic prédominant centré de 10 à 20 μm selon la durée de broyage, regroupe la majorité des particules présentes dans la suspension. Le second pic de moindre amplitude centré autour de 0,7 μm correspond aux fragments plus fins créés par le broyage. La durée de broyage ne semble pas avoir d'influence significative sur la répartition granulométrique ou le diamètre médian de la suspension qui reste compris entre 10

et 15 μm (**Figure III. 14B**). D'un point granulométrique, l'utilisation des cinq corps broyant de 18 mm de diamètre ne s'avère pas appropriée au broyage de $K_{100}D_{0,2}$.

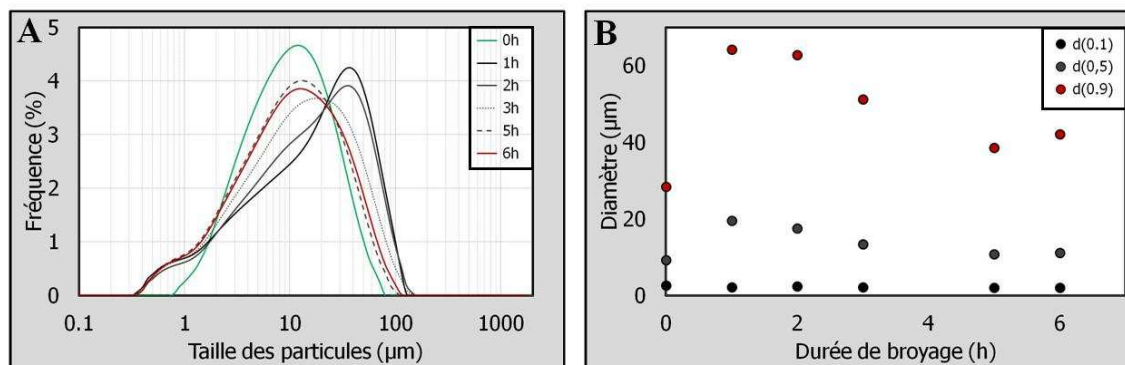


Figure III. 15 : Influence de la durée de broyage sur
A- la répartition granulométrique et B- les diamètres $d(0,1)$, $d(0,5)$ et $d(0,9)$ de la suspension $K_{100}D_{0,2}$
en présence de trois corps broyant de 26 mm de diamètre

En utilisant trois corps broyants de 26 mm de diamètre, la suspension présente également une distribution bimodale et ce quelle que soit la durée de broyage (**Figure III. 15A**). Indépendamment de la durée de broyage, le pic de faible amplitude est centré autour de 0,7 μm . D'après la **Figure III. 15A**, le pic prédominant est centré autour de 35, 20 et 10 μm respectivement pour des durées allant de 1 à 2 h, au bout de 3 h et au-delà de 3 h de broyage. Ceci signifie que la quantité d'agglomérats diminue au profit de fragments plus fins. Cette évolution est confirmée par la diminution significative du diamètre médian au fur et à mesure que la durée de broyage augmente (**Figure III. 15B**). Le diamètre médian est en effet réduit de moitié au bout de 5 h de broyage et vaut ainsi 10 μm . La combinaison de l'action mécanique du broyage et de la présence de dispersant permet de réduire la taille des particules tout en évitant leur réaggrégation. Il ne semble pas nécessaire de poursuivre l'étape de broyage au-delà de 5 h puisque la répartition granulométrique ne se décale plus vers les particules de tailles plus fines. D'un point de vue granulométrique, les **Figure III. 14** et **Figure III. 15** prouvent que les conditions idéales de broyage sont atteintes en utilisant trois corps broyant de 26 mm de diamètre et ce pendant 5 h.

3.2.2 Surface spécifique

L'effet du broyage peut également être analysé en tenant compte de l'évolution de la surface spécifique (**Figure III. 16**).

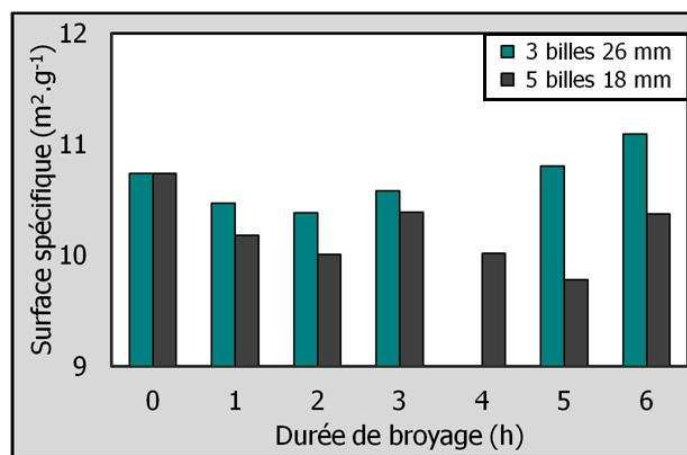


Figure III. 16 : Influence de la durée de broyage sur l'évolution de la surface spécifique de $K_{100}D_{0,2}$

Quelles que soient les conditions opératoires adoptées, la durée de broyage ne semble pas influencer significativement la surface spécifique de la suspension. En utilisant cinq corps broyant de 18 mm de diamètre, la surface spécifique de la suspension oscille puisqu'elle diminue légèrement durant les deux premières heures de broyage puis augmente après la troisième heure, diminue à nouveau avant de finalement augmenter. Cette oscillation confirme les faibles variations aléatoires de la répartition granulométrique (**Figure III. 14A**).

En présence de trois corps broyant de 26 mm de diamètre, la surface spécifique de $K_{100}D_{0,2}$ reste approximativement constante ($10,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) durant les deux premières heures de broyage puis augmente légèrement pour des durées de broyage comprises entre 3 et 6 h. Cette évolution corrobore celle des répartitions granulométriques qui se décalent vers des particules de tailles plus fines et celle du diamètre médian de la suspension qui diminue significativement au-delà de 2 h de broyage (**Figure III. 15**). D'ordinaire, l'augmentation de la surface spécifique d'une poudre nécessite un taux en dispersant plus important. Or, d'après la **Figure III. 16**, la hausse de surface spécifique n'est pas assez significative pour exiger celle du Dolaflox®.

3.2.3 Valeurs de pH et conductivité

La suspension a également fait l'objet de mesures de pH et de conductivité ionique avant et tout au long de la durée de broyage (**Figure III. 17**).

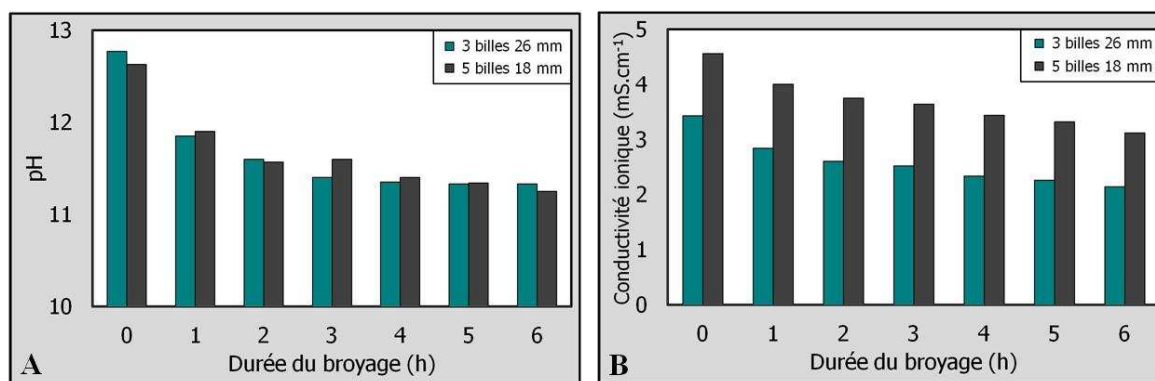


Figure III. 17 : Influence de la durée de broyage sur les valeurs de A- pH et de B- conductivité de K₁₀₀D_{0,2}

Indépendamment du nombre de corps broyant, de leur taille ou même de la durée de broyage, le pH de la suspension est basique en raison du caractère basique de la solution de Dolaflux® (**Figure III. 17A**). Les valeurs de pH de la suspension diminuent de 12,8 à 11,8 au bout d'1 h de broyage et ce quels que soient le nombre et la taille des corps broyant. Au-delà d'1 h de broyage, la diminution des valeurs de pH est moindre avant de se stabiliser à 11,3 au bout de 5 h. Cette stabilisation rejoint celles de la répartition granulométrique et du diamètre médian (**Figure III. 14** et **Figure III. 15**). Au bout de 5 h de broyage, les chaînes polymériques du dispersant ont été adsorbées à la surface des fragments de poudre dans le but d'éviter leur réaggrégation, constituant ainsi un obstacle à l'efficacité ultérieure du broyage, d'où la stabilisation du pH de la suspension.

La conductivité ionique de la suspension subit la même évolution que celle du pH. En effet, les ions initialement présents en solution ont été complexés par les ions du dispersant non-adsorbés à la surface de la poudre. Cependant, les valeurs de conductivité ionique sont plus élevées (de l'ordre de 30 %) dans le cas où l'étape de broyage s'effectue en présence des cinq corps broyant de 18 mm de diamètre. D'après la **Figure III. 14**, ces conditions de broyage n'ont pas permis la rupture des agglomérats au profit de fragments plus fins. Le dispersant n'a donc pas pu être adsorbé de façon significative à la surface de la poudre. De plus, l'importante présence d'agglomérats limite probablement la complexation des ions issu du dispersant et ceux de la poudre.

Le broyage s'accompagne de variations des valeurs de pH et de conductivité ionique qui témoignent de réactions chimiques se produisant dans la suspension. Ces réactions conduisent à des modifications de la chimie de surface et de la nature des ions en solution.

Conclusions partielles

Cette étude de broyage a mis en évidence l'influence de la durée, de la taille et du nombre de corps broyant sur la répartition granulométrique, le diamètre médian, la surface spécifique, les valeurs de pH et de conductivité ionique de la suspension. Les conditions optimales de broyage retenues pour la suite des travaux, semblent être atteintes en utilisant **trois corps broyant de 26 mm de diamètre durant 5 h**. Ces conditions opératoires ont permis de réduire le diamètre médian de moitié à 10 μm , de décaler la répartition granulométrique de la suspension vers des particules de tailles plus fines (**Figure III. 15A**), de stabiliser les valeurs de pH et de conductivité ionique (**Figure III. 17**). La légère augmentation de la surface spécifique est en accord avec l'évolution granulométrique et devrait d'ordinaire nécessiter une teneur en Dolaflox[®] plus importante que celle introduite initialement dans la suspension. Cette hausse n'étant pas assez significative (**Figure III. 16**), la quantité en Dolaflox[®] optimisée à 0,2 % en masse (**Figure III. 11**) semble toujours adaptée à la dispersion de la suspension.

La suite des essais traite de l'ajout d'un plastifiant (p) et d'un liant (l). Les suspensions seront alors notées $K_{100}D_{0,2}R$ avec R le rapport $\frac{l}{p}$.

3.3 Etape de mélangeage

La manipulation des bandes après séchage exige des films flexibles, compressibles et consistants, d'où l'introduction d'un liant et d'un plastifiant. Les effets de ces deux constituants sont combinés puisque le liant confère une certaine cohésion à la bande alors que le plastifiant démêle les chaînes polymériques du liant et améliore ainsi la flexibilité de la bande. Ces deux constituants doivent impérativement être introduits dans la suspension après l'étape de dispersion-broyage de façon à éviter :

- La détérioration des chaînes polymériques contenues dans le liant et le plastifiant lors de l'étape de broyage ;
- Toute compétition d'adsorption entre le dispersant et les deux autres constituants organiques à la surface de la poudre. Si le liant était introduit dans la suspension avant

le dispersant, ce dernier ne pourrait plus assurer son rôle puisque les sites dédiés des particules de poudre seraient déjà occupés. Le liant quant à lui peut interagir avec les sites inoccupés de la poudre ou directement avec les molécules du dispersant.

Le liant et le plastifiant choisis sont respectivement l'Alcool PolyVinyle 22000 (PVA) et le PolyEthylèneGlycol 300 (PEG) très couramment utilisés en milieu aqueux puisque ces constituants regroupent toutes les caractéristiques requises (chapitre 1, paragraphes 6.2.4 et 6.2.5). Généralement, le choix de la nature et de la teneur de ces deux polymères repose sur des études empiriques puisque les interactions existant entre les divers constituants de la suspension sont peu connues [70].

Contrairement à la solution de plastifiant prête à l'emploi, trois principaux protocoles ont été testés de façon à optimiser la dissolution du PVA et par conséquent la surface des bandes. Une série d'essais (**Tableau III. 4**) a donc été effectuée en faisant varier le protocole de dissolution du PVA, le rapport $\frac{l}{p}$ (la teneur en liant est fixée à 5 % en masse) et la durée du mélangeage. Cette étape a été effectuée au broyeur planétaire en fixant le rapport r_c à 1 signifiant que les sens de rotation du plateau et des bols sont identiques. La vitesse de mélangeage a été fixée à 100 rpm, en s'appuyant sur de récentes études [3]. Cette vitesse inférieure à celle adoptée lors de l'étape de broyage permet d'éviter la déstructuration des chaînes polymériques.

Tableau III. 4 : Conditions opératoires testés pour finaliser la suspension de coulage

N° Essai	Protocole PVA	Rapport R	$V_{\text{mélange}}$ (rpm)	Durée mélange (h)
1	P1	1	100	15
2	P1	1		30
3	P2	0,67		15
4	P3	0,67		15

Le premier essai a consisté à dissoudre le PVA selon le protocole P1 adopté lors de récentes études [3] et à appliquer un rapport l/p égal à 1. La durée de mélangeage a été doublée par rapport aux récentes études de façon à améliorer l'homogénéisation de la

suspension. Une fois le mélange terminé, la suspension contenait des hétérogénéités témoignant de la dissolution incomplète du PVA. La vitesse de mélangeage a à nouveau été doublée lors d'un second essai dans le but de s'affranchir des résidus de liant. La dissolution semble alors améliorée mais quelques rares résidus subsistent néanmoins comme en témoigne la **Figure III. 18**.

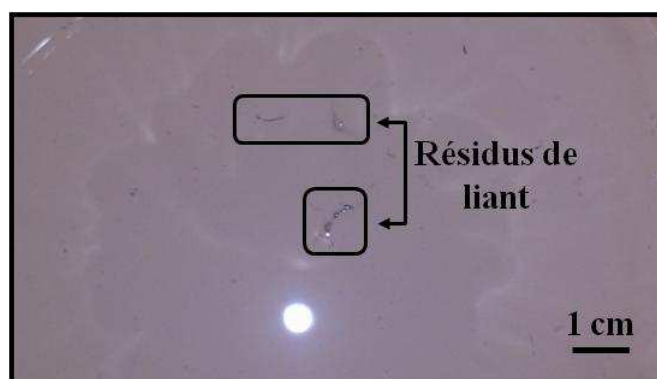


Figure III. 18 : Suspension de coulage à la fin du mélangeage (essai n° 2)

L'augmentation de la durée de mélangeage s'avère impossible car l'ensemble des étapes de préparation d'une suspension de coulage ne pourrait être effectué en une semaine. La concentration de la solution en liant a alors été significativement abaissée à $0,04 \text{ g.mL}^{-1}$ lors d'un troisième essai dans le but d'assurer la dissolution complète du PVA. Compte tenu de la faible concentration de la solution, le volume de solution à introduire dans la suspension de coulage pour atteindre 5 % en masse de liant s'avère trop important par rapport au volume de remplissage du bol de broyage limité à la moitié. La concentration de la solution en liant a donc été augmentée à $0,16 \text{ g.mL}^{-1}$ lors d'un quatrième essai. Cette concentration permet la dissolution complète du PVA et limite le volume de solution à introduire dans la suspension.

Pour la suite des essais, la solution de liant sera préparée selon le protocole P3 afin de garantir sa dissolution et sera introduite dans la suspension à hauteur de 5 % en masse par rapport à la teneur en argile. La vitesse et la durée du mélange adoptées pour la suite des essais valent respectivement 100 rpm et 15 h. Le **Tableau III. 5** récapitule les teneurs des constituants et les conditions de préparation d'une suspension type.

Tableau III. 5 : Formulation type $K_{100}D_{0,2}R_1$ et conditions de broyage-mélangeage

Constituants	Teneurs	Broyage	Mélangeage
Eau	58 mL	3 corps broyant 26 mm 180 rpm 5 h	Protocole P3 100 rpm 15 h
Dolaflux®	0,2 g		
Kaolin	100 g		
PVA	5 g		
PEG	5 g		

Les suspensions de kaolin ayant été préparées en vue d'une mise en forme par le procédé de coulage en bande sont notées $K_{100}D_{0,2}R_z$ où K, D et z $\in \{0,4 ; 0,5 ; 0,67 \text{ et } 1\}$ désignent respectivement le kaolin, le Dolaflux® et la valeur du rapport $\frac{1}{p}$. Les valeurs de ce rapport ne sont influencées que par la teneur en plastifiant décroissante (12,5 ; 10 ; 7,5 et 5 %).

3.4 Désaération et tamisage

Les suspensions ayant été broyées puis mélangées en présence de molécules organiques peuvent contenir des débris liés à l'étape de broyage, des molécules organiques non dissoutes mais aussi des bulles d'air. Une étape dite de désaération sur un agitateur à rouleaux favorise l'élimination de ces bulles d'air. Le tamisage de la suspension permet d'écarter les éventuels débris qui pourraient être à l'origine d'hétérogénéités à la surface des bandes en cru. Le maillage du tamis (ici 100 μm) doit permettre le passage des particules contenues dans la suspension.

3.5 Comportement rhéologique

Le comportement rhéologique d'une suspension de coulage (solvant, dispersant, matières premières, liant et plastifiant) doit impérativement être déterminée avant la mise en forme des bandes afin de contrôler son aptitude au coulage (**Figure III. 19**). La plupart des suspensions présentent un comportement rhéologique pseudo-plastique adapté au procédé de coulage en bande. En effet, lors du coulage, la lame du sabot cisaille la suspension et abaisse ainsi ponctuellement sa viscosité. Après le passage du sabot, la viscosité de la suspension ré-

augmente, ce qui réduit le mouvement des constituants et préserve l'homogénéité de la bande en cru [70].

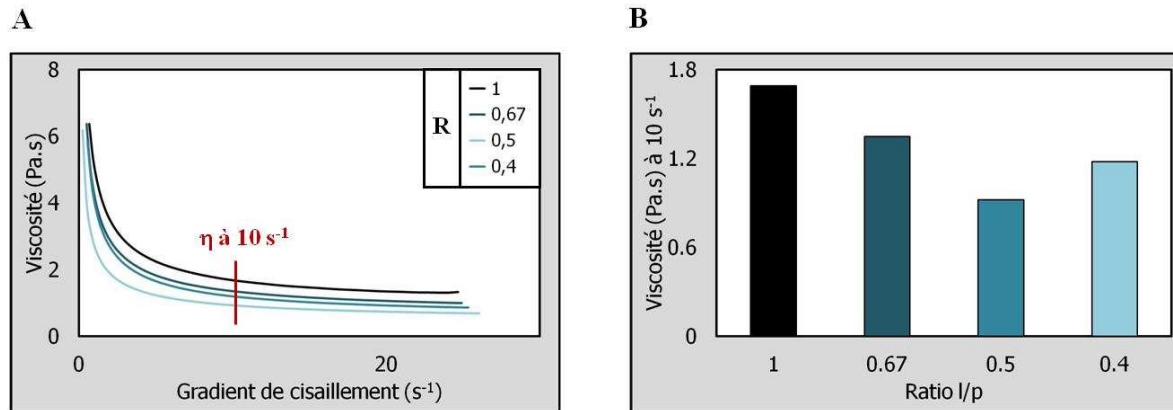


Figure III. 19 : Influence du rapport R sur les valeurs de viscosité des suspensions $K_{100}D_{0,2}R_z$
A- en fonction du gradient de cisaillement et B- à $10 s^{-1}$

La **Figure III. 19A** montre qu'indépendamment du rapport R, le comportement rhéologique des suspensions de coulage à base de kaolin est rhéofluidifiant. Ce type de comportement rhéologique est adapté au procédé de coulage en bande puisqu'il favorise l'étalement de la suspension et évite la sédimentation des particules une fois la mise en forme terminée.

La **Figure III. 19B** montre qu'indépendamment du rapport R, les valeurs de viscosité des suspensions $K_{100}D_{0,2}R_z$ comprises entre 0,9 et 1,7 Pa.s, favorisent le coulage de la suspension. Un rapport égal à 0,5 semble minimiser la viscosité (0,9 Pa.s) d'une suspension de coulage à base de kaolin. La teneur en plastifiant associée à ce rapport semble optimiser le démêlage des chaînes polymériques du liant améliorant ainsi la flexibilité des bandes.

Les suspensions et la mise en forme des bandes à base de kaolin ayant été optimisées, il s'agit à présent de substituer une partie du kaolin par des teneurs croissantes en halloysite.

4 Préparation des suspensions mixtes kaolin-halloysite

Cette partie de l'étude concerne la mise en forme de suspensions mixtes kaolin-halloysite par le procédé de coulage en bande. D'après les caractérisations présentées dans le **paragraphe 1**, la principale différence entre la kaolinite, constituant majoritaire du kaolin, et

l'halloysite, concerne l'arrangement de leurs particules respectivement sous forme de plaquettes et de tubes. L'introduction de l'halloysite dans les suspensions de coulage en bande vise à améliorer l'orientation des particules lors de la mise en forme et par conséquent les propriétés finales des bandes céramiques.

4.1 Dispersion de suspensions mixtes

La première partie de cette étude consiste à optimiser la teneur en Dolaflex[®] de suspensions mixtes notées $K_{100-x}H_xD_t$ (**Figure III. 20**) avec K et H le kaolin et l'halloysite, $x \in \{0 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 20 \text{ et } 50 \%$ en masse d'halloysite} et $t \in \{0,1 ; 0,2 ; 0,3 \%$ en masse en Dolaflex[®]). Ces teneurs sont exprimées par rapport à la teneur en matières premières (62,5 %).

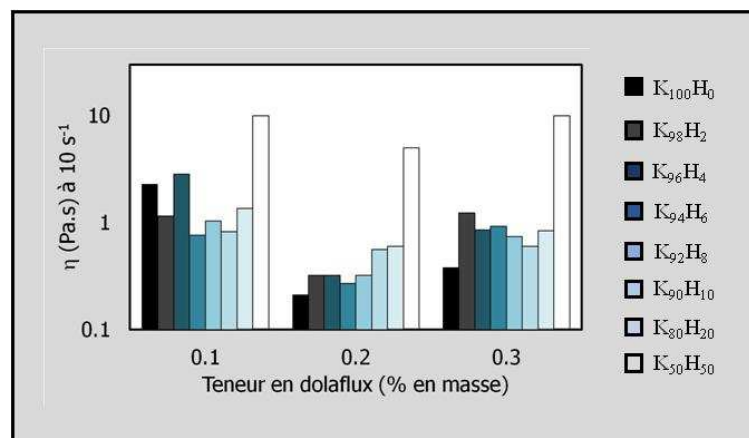


Figure III. 20 : Influence de la teneur en Dolaflex[®] sur les valeurs de viscosité à 10 s^{-1} des suspensions mixtes $K_{100-x}H_xD_t$

Quelle que soit la quantité x d'halloysite, la dispersion des suspensions semble optimisée en présence de 0,2 % en masse de Dolaflex[®], quantité grâce à laquelle la viscosité des suspensions est minimisée (**Figure III. 20**). A première vue, une suspension mixte kaolin-halloysite dont les surfaces spécifiques valent respectivement 12 et $28 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, nécessite davantage de dispersant qu'une suspension ne contenant que du kaolin. D'après une loi des mélanges, les surfaces théoriquement disponibles dans les suspensions $K_{100}H_0$ et $K_{90}H_{10}$ valent respectivement 1000 et 1180 m^2 . Or, compte tenu de la morphologie de l'halloysite, la surface de ses particules n'est pas entièrement disponible lors de l'adsorption d'un dispersant. Les surfaces réellement disponibles dans les suspensions contenant de l'halloysite ne diffèrent

donc pas significativement de celle d'une suspension dépourvue de cette matière première. C'est probablement la raison pour laquelle 0,2 % en masse en Dolaflex[®] apparaît comme étant la quantité idéale à la dispersion des suspensions $K_{100-x}H_x$.

4.2 Optimisation du taux en halloysite

Cette partie de l'étude consiste à sélectionner les taux d'halloysite pour la suite des travaux (**Figure III. 21**).

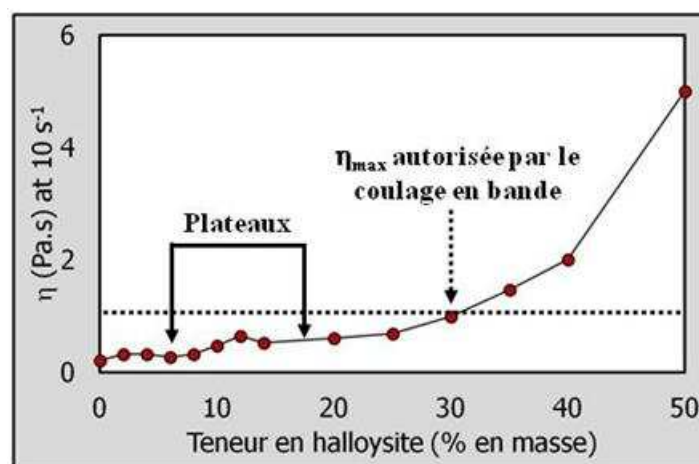


Figure III. 21 : Influence de la teneur en halloysite sur les valeurs de viscosité à 10 s^{-1} des suspensions $K_{100-x}H_xD_{0,2}$

La **Figure III. 21** montre l'influence de la teneur en halloysite sur les valeurs de viscosité des suspensions $K_{100-x}H_xD_{0,2}$ à 10 s^{-1} . Pour des teneurs en halloysite comprises entre 0 et 10 % en masse, la viscosité des suspensions vaut 0,3 Pa.s alors qu'elle augmente à 0,6 Pa.s pour des teneurs en halloysite comprises entre 10 et 25 % en masse. Au-delà de 25 % en masse d'halloysite, la viscosité des suspensions augmente significativement et dépasse la limite requise par le procédé de coulage en bande (1 Pa.s).

Cette étude a permis de sélectionner le taux en Dolaflex[®] (0,2 % en masse) permettant de minimiser la viscosité des suspensions $K_{100-x}H_x$. La viscosité de la formulation $K_{70}H_{30}D_{0,2}$ (1 Pa.s) représente la limite supérieure préconisée par le coulage en bande. Les teneurs en halloysite strictement supérieures à 30 % en masse devraient être exclues de la suite des travaux. Cependant, l'introduction ultérieure d'un liant et d'un plastifiant dans les suspensions de coulage est susceptible d'engendrer la diminution de la viscosité [70]. Par conséquent, les

formulations retenues pour la suite des travaux sont $K_{100}H_0D_{0,2}$; $K_{90}H_{10}D_{0,2}$; $K_{80}H_{20}D_{0,2}$ et $K_{50}H_{50}D_{0,2}$ de façon à comprendre l'influence d'un taux croissant en halloysite sur les propriétés finales des matériaux texturés.

Ces formulations ont été broyées dans les mêmes conditions que les suspensions ne contenant que du kaolin. Le liant et le plastifiant ont ensuite été ajoutés en testant deux rapports R égaux à 0,5 et 1 afin de comprendre l'influence de la teneur en plastifiant sur les propriétés finales des bandes céramiques.

4.3 Comportement rhéologique

4.3.1 Influence de la teneur en halloysite et du rapport R

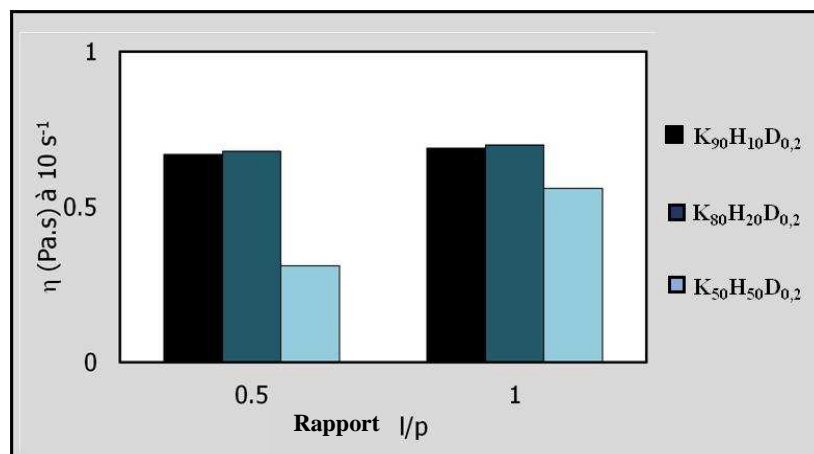


Figure III. 22 : Influence du rapport R et de la teneur en halloysite sur les valeurs de viscosité à 10 s^{-1} des suspensions $K_{100-x}H_xD_{0,2}$

La **Figure III. 22** montre qu'indépendamment de la teneur en halloysite et du rapport R, les valeurs de viscosité comprises entre 0,3 et 0,7 Pa.s favorisent la mise en forme de bandes céramiques par coulage en bande. Les valeurs de viscosité des suspensions contenant 10 ou 20 % en masse d'halloysite sont stables (0,7 Pa.s) et ce quelle que soit la valeur du rapport R. La **Figure III. 22** montre également que pour une teneur en halloysite de 50 % en masse, les valeurs de viscosité des suspensions diminuent et ce plus particulièrement lorsque le rapport R vaut 0,5. A titre d'exemple, les valeurs de viscosité de $K_{80}H_{20}R_{0,5}$ et $K_{50}H_{50}R_{0,5}$ valent respectivement 0,7 et 0,3 Pa.s. Une teneur élevée en halloysite (50 % en masse) semble avoir des propriétés fluidifiantes conduisant à une diminution de la viscosité des suspensions.

L'augmentation de la teneur en plastifiant et par conséquent la diminution du rapport R à 0,5, abaisse considérablement la viscosité de la suspension contenant 50 % en masse d'halloysite à 0,3 Pa.s au lieu de 0,6 Pa.s dans le cas de $K_{50}H_{50}R_1$. De ce fait, les propriétés fluidifiantes de l'halloysite couplées à une teneur importante en plastifiant semblent accentuer la baisse de la viscosité. Cette hypothèse est confirmée par la **Figure III. 23**.

4.3.2 Caractère fluidifiant de l'halloysite

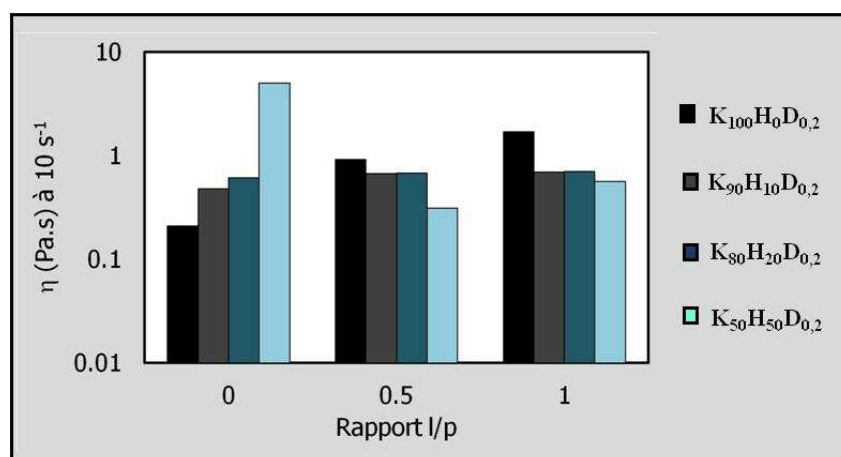


Figure III. 23 : Influence du rapport R sur les valeurs de viscosité à 10 s^{-1} des suspensions mixtes

D'après la **Figure III. 23**, en l'absence d'halloysite, l'introduction du liant et du plastifiant (rapport égal à 1) provoque une augmentation significative de la viscosité de 0,2 à 1,7 Pa.s. Un rapport égal à 0,5 correspondant à la hausse du taux en plastifiant semble abaisser la viscosité à 0,9 Pa.s. Pour des teneurs en halloysite comprises entre 10 et 20 % en masse, les valeurs de viscosité des suspensions augmentent très légèrement suite à l'introduction du liant et du plastifiant et restent constantes quelle que soit la valeur du rapport. Pour une teneur de 50 % en masse en halloysite, la présence du liant et du plastifiant baisse la viscosité des suspensions et ce plus significativement pour un rapport égal à 0,5.

D'après ces résultats, une teneur élevée en halloysite (ici 50 % en masse) combinée à une teneur en plastifiant (10 % en masse contre 5 % en masse en liant) améliore la fluidité des suspensions.

5 Conclusions

Bien que les deux matières premières possèdent la même formule chimique et le même comportement en température, elles diffèrent principalement de par leur surface spécifique, leur cristallinité, la nature des phases associées et leur morphologie. De plus, ces travaux ont mis en évidence que les valeurs de pH influençaient fortement l'enroulement (et donc la morphologie) de l'halloysite.

Dans le cas des suspensions non dispersées contenant 100 % de kaolin ([0,8-80 μm]) ou 100 % d'halloysite ([0,05-10 μm]), les répartitions granulométriques sont respectivement monomodale et bimodale. Le Dolaflox[®], dispersant à effet stérique, est le plus adapté à la dispersion des deux types de suspension. L'effet bénéfique de ce dispersant est néanmoins plus prononcé dans le cas des suspensions d'halloysite. En effet, la taille des particules de ces suspensions dispersées est comprise entre 0,03 et 2 μm , le potentiel zêta avoisine -80 mV et ce quelle que soit la valeur du pH. La teneur en Dolaflox[®] (0,2 % en masse) idéale à la dispersion des suspensions est indépendante de la nature de la matière première. En effet, malgré la surface spécifique de l'halloysite (28 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) plus élevée que celle du kaolin (12 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), la morphologie tubulaire de l'halloysite limite l'accessibilité de ses sites d'adsorption.

Dans le cas des suspensions mixtes non dispersées, une teneur croissante en halloysite (de 0 à 50 % en masse) provoque l'augmentation des valeurs de viscosité de 0,2 à 5 Pa.s. Les teneurs en halloysite choisies pour la suite de l'étude sont égales à 0 ; 10 ; 20 et 50 % en masse. La teneur en Dolaflox[®] idéale à la dispersion des suspensions mixtes vaut 0,2 % en masse et ce quelle que soit la teneur en halloysite.

Les étapes de mise en forme ayant été optimisées, le **Tableau III. 6** récapitule les formulations retenues dans le cadre de la suite des travaux.

Tableau III. 6 : Formulations retenues dans la suite des travaux

Kaolin	Kaolin-halloysite	Nomenclature
$K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$	$K_{100}H_0D_{0,2}R_1$	K : kaolin
$K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,5}$	$K_{90}H_{10}D_{0,2}R_1$	H : halloysite
$K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,67}$	$K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$	D : Dolaflex®
$K_{100}H_0D_{0,2}R_1$	$K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$	R : rapport liant/plastifiant

Chapitre 4

Propriétés d'usage des matériaux élaborés

1 Introduction

Le présent chapitre s'intéresse à la caractérisation des propriétés d'usage des matériaux mis en forme par coulage en bande avant et après traitement thermique. En effet, les matériaux céramiques sont habituellement soumis à un traitement en température en vue d'une consolidation et par voie de conséquence, d'une amélioration de leurs propriétés mécaniques.

Les analyses thermique-différentielle, thermogravimétrique et thermodilatométrique permettent de mettre en évidence le comportement en température des différentes nuances de matériaux élaborés et fournissent des informations permettant d'optimiser les cycles thermiques. Ce chapitre compare ensuite les propriétés mécaniques (comportement en flexion biaxiale) et microstructurales des bandes consolidées par frittage conventionnel (traitement en four électrique sous atmosphère oxydante) à différentes températures, à celles des matériaux en cru. Les bandes concernées correspondent dans un premier temps à la série $K_{100}H_0D_{0,2}R_z$ et dans un second temps à la série $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$ où K, H, D et R désignent respectivement le kaolin, l'halloysite, le dispersant (Dolaflux[®]) et le rapport $\frac{\text{liant}}{\text{plastifiant}}$ avec z égal à 0,4 ; 0,5 ; 0,67 ou 1 et x la teneur en halloysite égale à 0 ; 10 ; 20 ou 50 % en masse. Le choix de ces compositions a permis de mettre en évidence l'influence de deux paramètres, plus précisément le rapport R et la teneur en halloysite sur les propriétés d'usage des matériaux à base de kaolin.

Le frittage naturel très couramment utilisé dans le domaine des céramiques présente néanmoins quelques inconvénients comme par exemple des vitesses de montée en température généralement inférieures à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Ces vitesses engendrent des traitements thermiques de longue durée et coûteux en énergie. C'est une des raisons pour laquelle le traitement thermique par voie micro-ondes a également été testé. Le frittage micro-ondes de plus en plus utilisé dans le domaine des céramiques, réduit la durée des mesures, est également susceptible de favoriser l'obtention de microstructures plus fines. Cependant, la répartition des ondes électromagnétiques peut être perturbée et donner lieu à d'éventuels gradients de température. La mesure précise de la température considérée comme étant délicate est ici suivie par pyrométrie optique de façon à éviter le contact entre l'échantillon et

le système de mesure. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la comparaison des propriétés des bandes céramiques traitées thermiquement par voie conventionnelle et par voie micro-ondes.

L'aspect de surface et la microstructure des bandes (notamment l'orientation des particules) sont examinés par microscopie interférométrique et microscopie électronique à balayage. La contrainte à la rupture à température ambiante est estimée à partir d'essais de flexion biaxiale qui s'avèrent particulièrement adaptés aux matériaux céramiques en forme de disque. L'aptitude des bandes à être manipulées est conditionnée par la résistance à la rupture et la flexibilité des bandes.

1.1 Matériaux à base de kaolin

1.1.1 Comportement en température

Analyses thermique-différentielle et thermogravimétrie

Les transformations thermiques d'un matériau associées à des pertes de masse sont mises en évidence par les analyses thermique-différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG) (**Figure IV. 1**). Le **Tableau IV. 1** résume les principales caractéristiques associées aux pics.

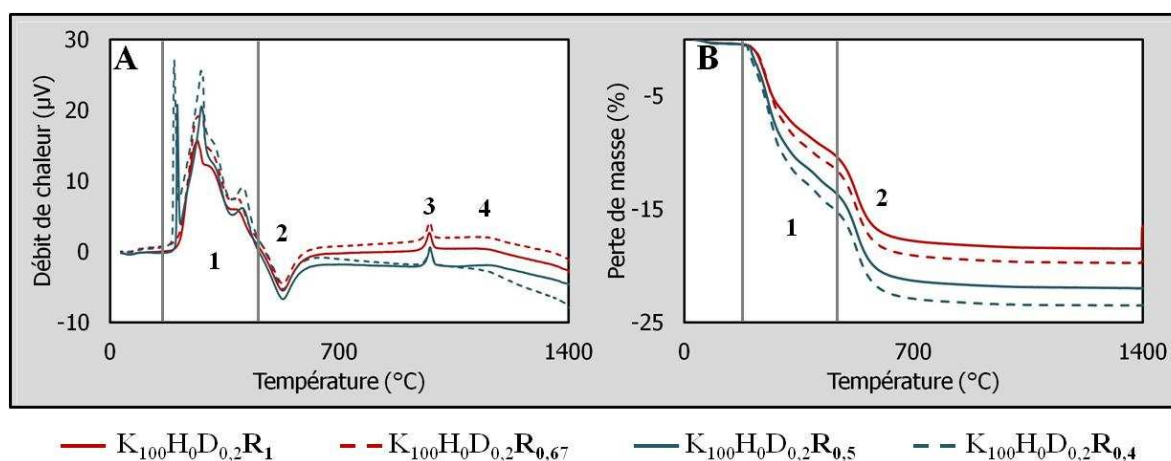


Tableau IV. 1 : Interprétation des pics de la Figure IV. 1

N° et nature du pic	ΔT (°C)	Perte de masse (%)	Interprétations
1 : exothermique	[170-430]	$R_{0,4} \rightarrow 14$	Décomposition de la matière organique
		$R_{0,5} \rightarrow 12,4$	
		$R_{0,67} \rightarrow 10,3$	
		$R_1 \rightarrow 9$	
2 : endothermique	[450-550]	$R_{0,4} \rightarrow 5,6$	Déshydroxylation
		$R_{0,5} \rightarrow 5,8$	
		$R_{0,67} \rightarrow 5,5$	
		$R_1 \rightarrow 5,5$	
3 : exothermique	[930-1000]	aucune	Formation de la mullite
4 : exothermique	> 1250	aucune	Mullite secondaire

La **Figure IV. 1A** révèle l'existence de différents phénomènes endothermiques et exothermiques, associés ou non à des pertes de masse (**Figure IV. 1B**). La synthèse de ces principales transformations physico-chimiques est décrite ci-après.

Entre 170 et 430°C, la **Figure IV. 1A** montre une série de pics exothermiques (n°1) caractéristiques de la dégradation de la matière organique (dispersant, liant et plastifiant). Les pertes de masse associées à ces transformations sont comprises entre 9 et 14 % selon la valeur du rapport R (**Tableau IV. 1**). Les matériaux dont le rapport est faible contiennent davantage de plastifiant et par conséquent présentent une teneur globale plus importante en additifs organiques. C'est la raison pour laquelle la perte de masse de $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$ (14 %) est plus importante que celle de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ (9 %). Lors de la mise en forme des matériaux, ces deux types de bandes contiennent respectivement 17,7 et 10,2 % de matière organique. Le léger écart entre ces valeurs et les pertes de masse mesurées semble plus prononcé dans le cas où le rapport est faible et s'explique probablement par la présence d'éléments minéraux dans certains auxiliaires organiques de mise en forme.

Le pic endothermique (n°2) autour de 520°C, caractérise la déshydroxylation de la kaolinite c'est-à-dire sa transformation en métakaolinite [74][75][76]. Cette étape est présente

pour tous les matériaux présentés sur la **Figure IV. 1** puisque la déshydroxylation est indépendante du rapport R.

Le pic exothermique (n°3) autour de 950°C est sujet à de nombreuses interprétations [27][77]. Les incertitudes quant à l'identification de la phase formée sont probablement liées à l'état quasi amorphe du matériau sur cet intervalle de température ainsi qu'à son caractère métastable à cette température. D'après la littérature, cette transformation de la métakaolinite conduirait à la formation d'une phase du type spinelle ou mullite aciculaire dont la quantité devient plus significative au-delà de 1050°C [27][55][77].

La **Figure IV. 1A** met en évidence autour de 1250°C un épaulement exothermique (n°4) relatif à la formation de mullite secondaire.

Analyse thermodilatométrique

L'analyse thermodilatométrique (**Figure IV. 2**) fournit des informations relatives au retrait ou à l'expansion d'un matériau sous l'effet de la température.

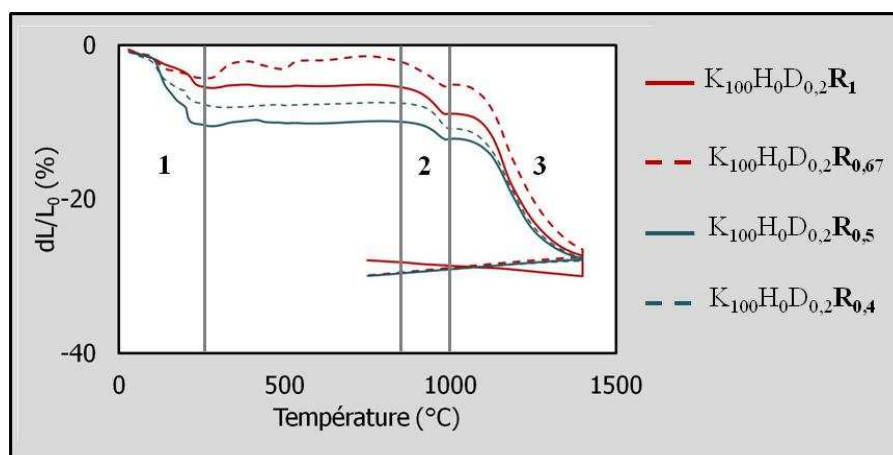


Figure IV. 2 : Courbes thermodilatométriques de $K_{100}H_0D_{0,2}R_z$

Tableau IV. 2 : Description des retraits de la Figure IV. 2

N° du retrait	ΔT (°C)	dl/L_0 (%)	Interprétations
1	[30-240]	$R_{0,4} \rightarrow -10,3$	Déliantage
		$R_{0,5} \rightarrow -7,5$	
		$R_{0,67} \rightarrow -4,2$	
		$R_1 \rightarrow -5,2$	
2	[800-980]	$R_{0,4} \rightarrow -3,2$	Réorganisation structurale
		$R_{0,5} \rightarrow -2,2$	
		$R_{0,67} \rightarrow -3,6$	
		$R_1 \rightarrow -3,6$	
3	[1050-1400]	$R_{0,4} \rightarrow -16,6$	Densification
		$R_{0,5} \rightarrow -18,5$	
		$R_{0,67} \rightarrow -22,2$	
		$R_1 \rightarrow -18,5$	

Indépendamment du rapport R, les bandes subissent trois principaux retraits sous l'effet de la température (**Figure IV. 2** et **Tableau IV. 2**).

Le retrait n°1 correspondant à la déshydratation des échantillons ayant lieu entre 30 et 230°C. Le retrait n°2 témoigne d'une réorganisation structurale entre 800 et 1000°C. Le retrait n°3 montre la densification des bandes entre 1050 et 1400°C.

A partir de ces résultats, trois températures maximales de traitement thermique ont été sélectionnées (850, 1000 et 1200°C) de façon à analyser l'évolution des propriétés d'usage des bandes en fonction de la température de traitement thermique. Le choix de ces températures est stratégique puisqu'elles correspondent respectivement au début du second retrait, à la fin du second retrait et au milieu du troisième retrait.

Lors d'un cycle de frittage, les vitesses de montée en température doivent être judicieusement choisies de façon à éviter la fissuration ou la déformation des échantillons. L'analyse thermogravimétrique (**Figure IV. 1B**) montre que la perte de masse entre 200 et 700°C est très importante (environ 20 %) par rapport à la perte de masse totale de l'échantillon. Le cycle de frittage est donc adapté de façon à ce qu'une importante perte de masse corresponde à une faible vitesse de montée en température.

1.1.2 Propriétés d'usage

1.1.2.1 Comportement en flexion biaxiale

Les essais de flexion biaxiale réalisés dans un premier temps sur les pastilles ne contenant que du kaolin, ont permis de mettre en évidence l'effet du rapport R et de la température finale du traitement thermique imposé, sur l'évolution de la force en fonction de l'allongement, et ce jusqu'à la rupture du matériau. Les essais ont été systématiquement réalisés sur trois éprouvettes cylindriques de mêmes dimensions et ce pour chaque formulation.

Les **Figure IV. 3**, **Figure IV. 5**, **Figure IV. 6** et **Figure IV. 7** montrent respectivement les résultats obtenus dans le cas d'échantillons ne contenant que du kaolin, en cru, traités à 850, 1000 et 1200°C. Le pourcentage indiqué sur la partie supérieure droite de chaque graphe indique le taux de porosité moyen des bandes noté p. La première partie ascendante des courbes peut être assimilée à une déformation élastique très proche de la linéarité sous sollicitation modérée.

Matériaux en cru

Sous sollicitation plus importante, les bandes en cru présentent un comportement plastique non-linéaire (**Figure IV. 3**) dû à la présence des auxiliaires organiques de mise en forme (dispersant, liant et plastifiant). Indépendamment du rapport R, la partie descendante de la courbe montre un léger endommagement progressif.

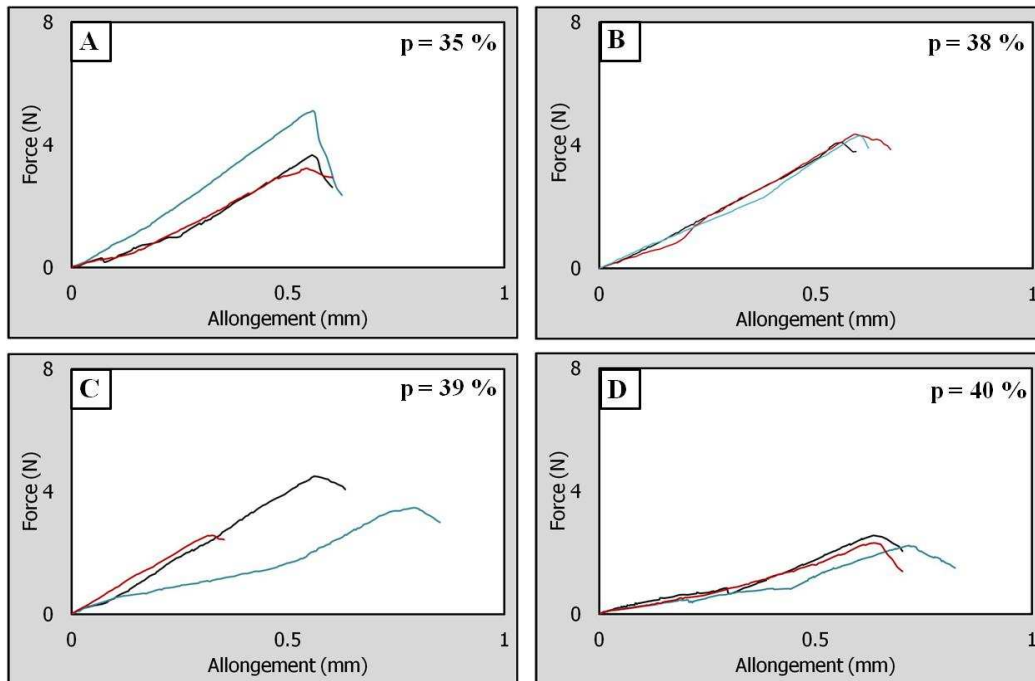


Figure IV. 3 : Force en fonction de l'allongement des éprouvettes en cru
 A- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$; B- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,67}$; C- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,5}$ et D- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$

D'après la **Figure IV. 3**, les domaines plastique et d'endommagement supportés par les matériaux sont plus prononcés dans le cas des bandes contenant une teneur élevée en plastifiant ($K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$). La diminution du rapport R de 1 à 0,4 et l'augmentation du taux de porosité associée (de 35 % à 40 %) permet de justifier en partie la diminution de la force maximale atteinte avant rupture.

La **Figure IV. 4** schématise les différents domaines du comportement des éprouvettes en cru.

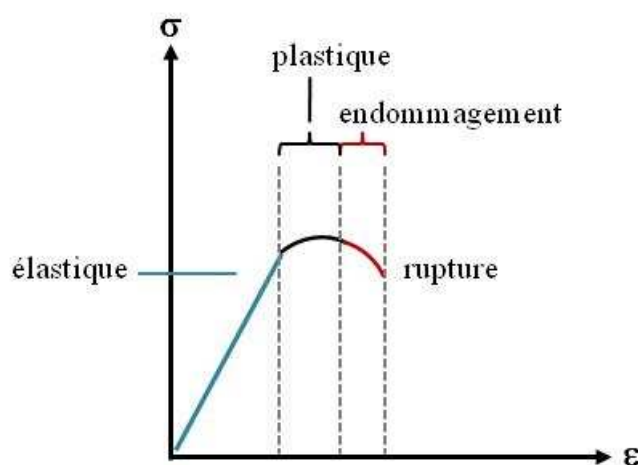


Figure IV. 4 : Représentation schématique du comportement à la rupture des matériaux en cru

Matériaux traités thermiquement

Les **Figure IV. 5**, **Figure IV. 6** et **Figure IV. 7** montrent que les matériaux ayant subi un traitement thermique développent un comportement linéaire fragile et ce indépendamment de la température du traitement thermique imposé. Ce type de comportement caractérise la faible aptitude des matériaux à supporter des déformations au-delà du domaine élastique.

Indépendamment du rapport R, la température finale du traitement thermique imposé influence significativement la capacité de résistance à la rupture des matériaux.

A 850°C, les matériaux ont subi une étape de déliantage qui se caractérise par la pyrolyse des molécules organiques mais aussi la déshydroxylation qui implique un changement structural majeur. Le second retrait relatif à la réorganisation structurale n'a pas encore eu lieu à cette température, ce qui explique l'importante perte de propriétés des bandes céramiques traitées à 850°C par rapport aux matériaux en cru. La valeur de la contrainte à la rupture est divisée par 3 à 10 et l'allongement à la rupture par un facteur de même ordre de grandeur.

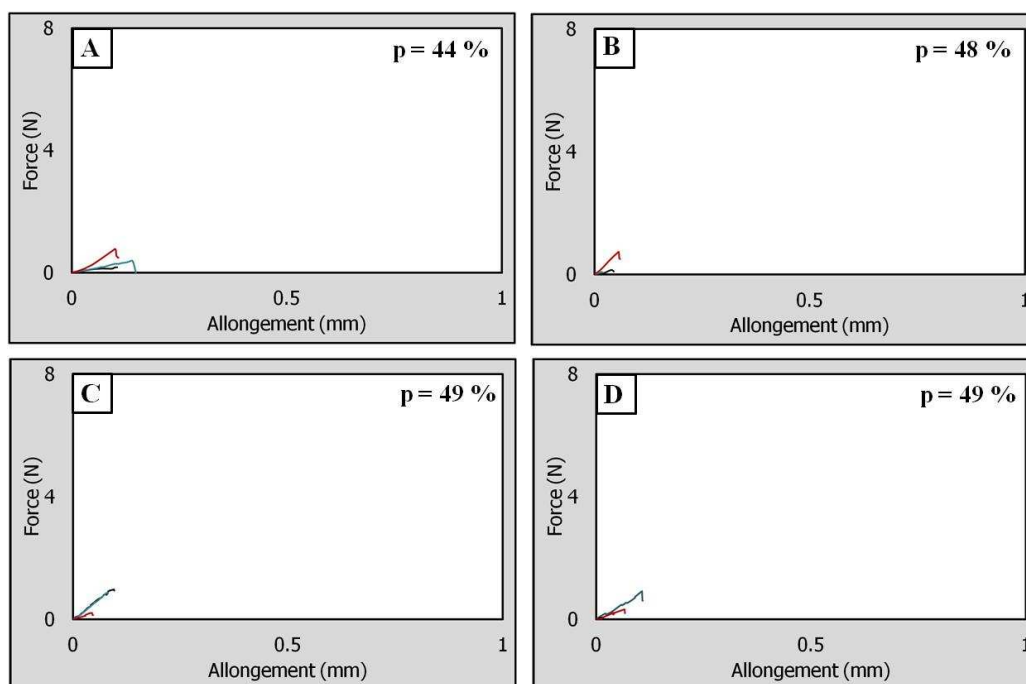


Figure IV. 5 : Force en fonction de l'allongement d'éprouvettes traitées à 850°C
 A- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$; B- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,67}$; C- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,5}$ et D- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$

Les **Figure IV. 6** et **Figure IV. 7** prouvent que l'augmentation de la température finale du traitement thermique renforce et rigidifie les bandes céramiques en raison d'une réorganisation structurale (1000°C) et d'un début de densification (1200°C) qui se caractérise par la coalescence des petits grains et la diminution du taux de porosité. La comparaison des **Figure IV. 3D** et **Figure IV. 7D** montre que les porosités des bandes $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$ en cru et traitées à 1200°C valent respectivement 40 et 22 %. Plus la valeur du rapport R est élevée et plus les bandes traitées à 1000 ou 1200°C semblent fragiles (**Figure IV. 6** et **Figure IV. 7**). Ce constat ne s'explique pas par le taux de porosité qui reste approximativement constant quelle que soit la valeur de R et pour une même température finale de traitement thermique. Le renforcement des bandes traitées à 1200°C est probablement influencé par la morphologie des pores et/ou la formation de mullite [26].

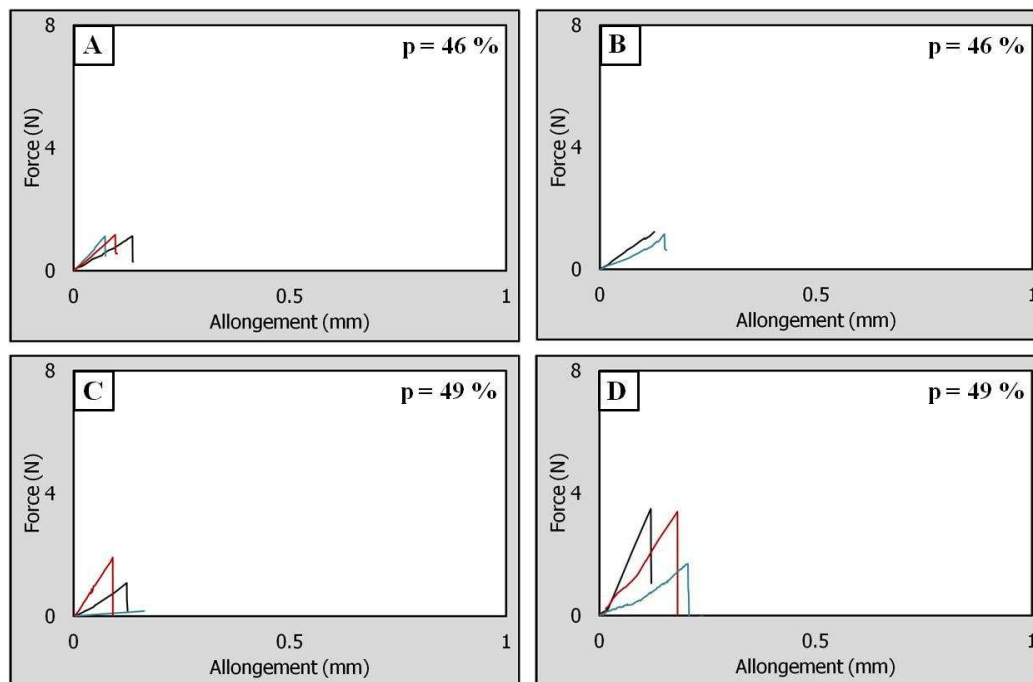


Figure IV. 6 : Force en fonction de l'allongement d'éprouvettes traitées à 1000°C
 A- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$; B- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,67}$; C- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,5}$ et D- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$

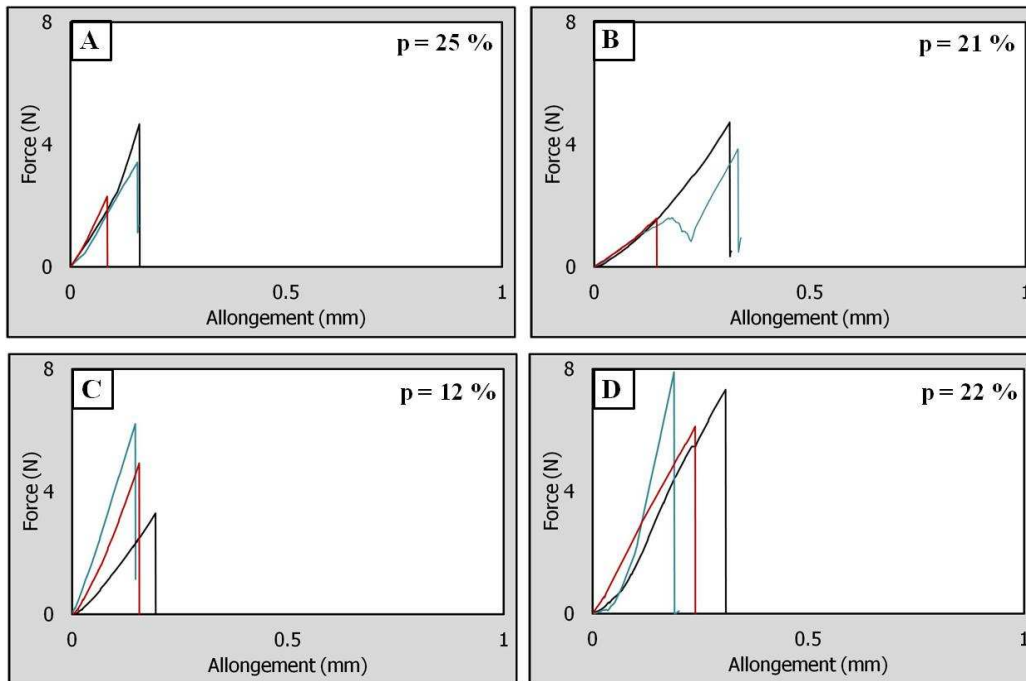


Figure IV. 7 : Force en fonction de l'allongement d'éprouvettes traitées à 1200°C
 A- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$; B- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,67}$; C- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,5}$ et D- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$

1.1.2.2 Contrainte à la rupture

Une analyse plus approfondie des résultats présentés sur les **Figure IV. 3**, **Figure IV. 5**, **Figure IV. 6** et **Figure IV. 7** permet de déterminer une valeur approximative de l'énergie de déformation emmagasinée avant rupture et de la contrainte à la rupture (**Figure IV. 8**). L'allure de la courbe peut être assimilée à un triangle dont l'aire s'apparente à une énergie emmagasinée (E) par les bandes céramiques avant rupture (**Eq. IV. 1**) :

$$E = \frac{1}{2} \times F_R \times \Delta L_{\max}$$

Eq. IV. 1

A partir des calculs proposés par Kirstein et Wooley, Glandus [55] a proposé l'équation suivante permettant d'évaluer la contrainte à la rupture σ_R en flexion biaxiale en configuration piston sur anneau (**Eq. IV. 2**) :

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

Eq. IV. 2

Avec A et B les diamètres de l'anneau et du piston respectivement égaux à 28 mm et 5 mm. E et C désignent respectivement l'épaisseur et le diamètre des échantillons volontairement fixés à 0,33 mm et 30 mm. P_R (N) et ν désignent respectivement la charge maximale imposée avant rupture de l'échantillon et le coefficient de Poisson.

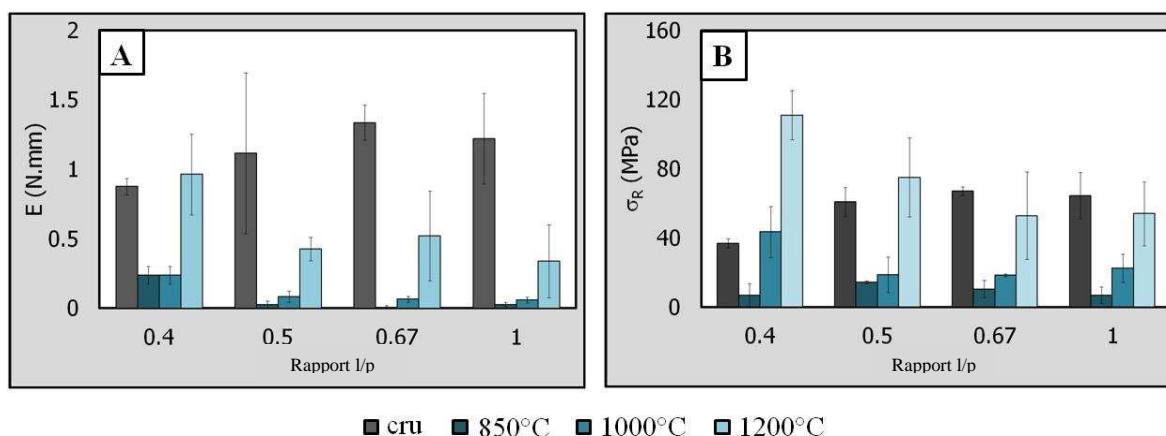


Figure IV. 8 : Influence du rapport R et de la température de traitement thermique sur A- l'énergie emmagasinée B- la contrainte à la rupture des bandes céramiques K₁₀₀H₀D_{0,2}R_z

Indépendamment du rapport R et de la température de traitement thermique, l'énergie emmagasinée par les bandes n'excède pas 2 N.mm (**Figure IV. 8A**).

En l'absence de traitement thermique, la **Figure IV. 8B** montre qu'une teneur élevée en plastifiant (rapport R faible) abaisse la valeur de la contrainte à la rupture des bandes en cru. A titre d'exemple, la contrainte à la rupture de K₁₀₀H₀D_{0,2}R_{0,4} vaut 37 MPa alors que celles des matériaux dont le rapport est compris entre 0,5 et 1 oscillent de 60 à 67 MPa. L'effet inverse est observé dans le cas des bandes traitées à 1200°C. Une teneur en plastifiant supérieure ou égale à 10 % en masse (rapport R ≤ 0,5) améliore considérablement la contrainte à la rupture des bandes et par conséquent leur réactivité au frittage. En revanche, un traitement thermique à 1200°C n'apporte aucune amélioration pour des bandes dont le rapport R est compris entre 0,67 et 1.

En définitive, la **Figure IV. 8B** montre qu'une teneur élevée en plastifiant (supérieure à 10 % en masse) semble d'une part néfaste aux propriétés des bandes en cru et d'autre part bénéfique à l'amélioration des propriétés finales (particulièrement la résistance à la rupture) des bandes traitées à 1200°C.

1.1.2.3 Taux de densification

Pour un même traitement thermique, le taux de porosité reste approximativement constant quelle que soit la valeur du rapport R. La **Figure IV. 9** met en évidence l'évolution du taux de densification des bandes $K_{100}H_0D_{0,2}R_z$ en fonction de la température maximale.

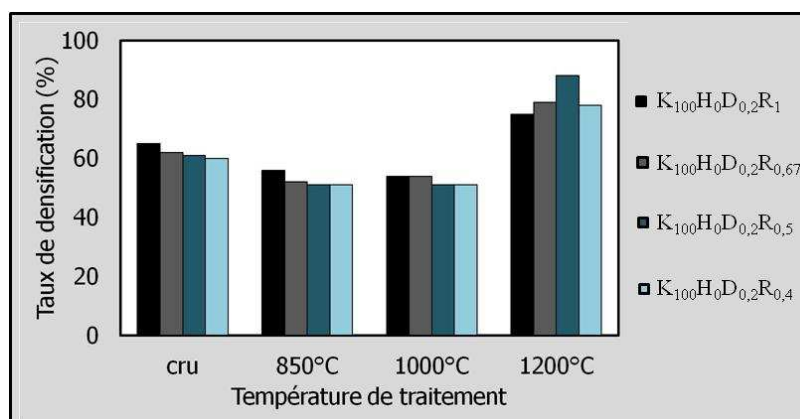


Figure IV. 9 : Influence du rapport R et de la température de traitement thermique sur le taux de densification des bandes $K_{100}H_0D_{0,2}R_z$

Indépendamment du rapport R, le taux de densification reste approximativement constant jusqu'à 1000°C (**Figure IV. 9**) et dépasse 75 % lorsque les bandes sont soumises à un traitement thermique à 1200°C, ce qui signifie que la porosité ouverte est en cours d'élimination. La valeur du rapport R ne semble pas influencer significativement le taux de densification. En revanche, les observations obtenues par microscopie électronique à balayage permettent de corrélérer les microstructures des matériaux aux comportements mécaniques des bandes céramiques.

1.1.2.4 Microstructure

Influence de la température de traitement thermique

Les microstructures présentées sur les **Figure IV. 10** et **Figure IV. 11** montrent l'influence du traitement thermique respectivement sur la fracture d'éprouvettes $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$.

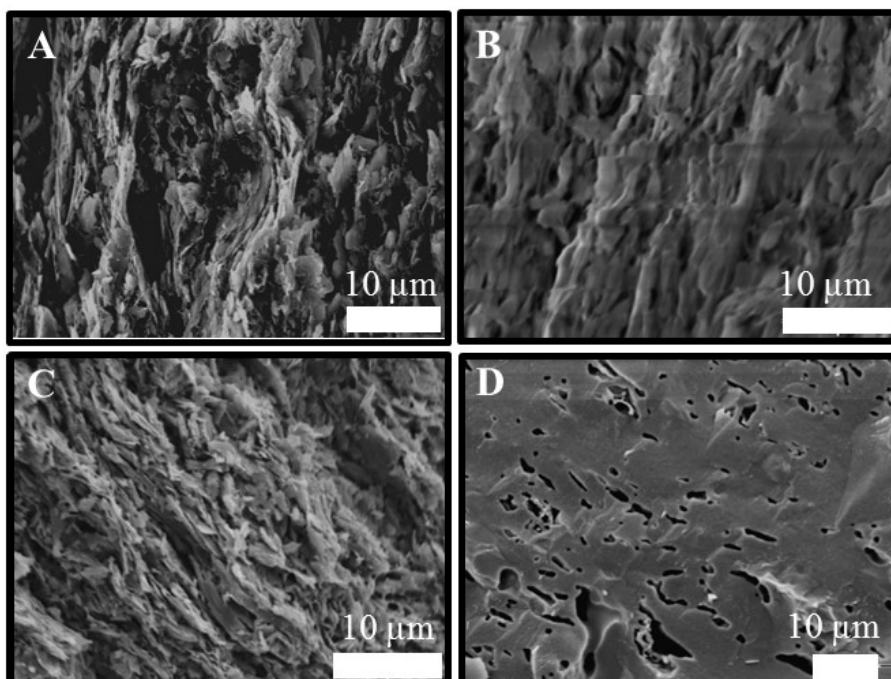


Figure IV. 10 : Microstructure de la tranche de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$
A- en cru ; B- 850°C ; C- 1000°C et D- 1200°C

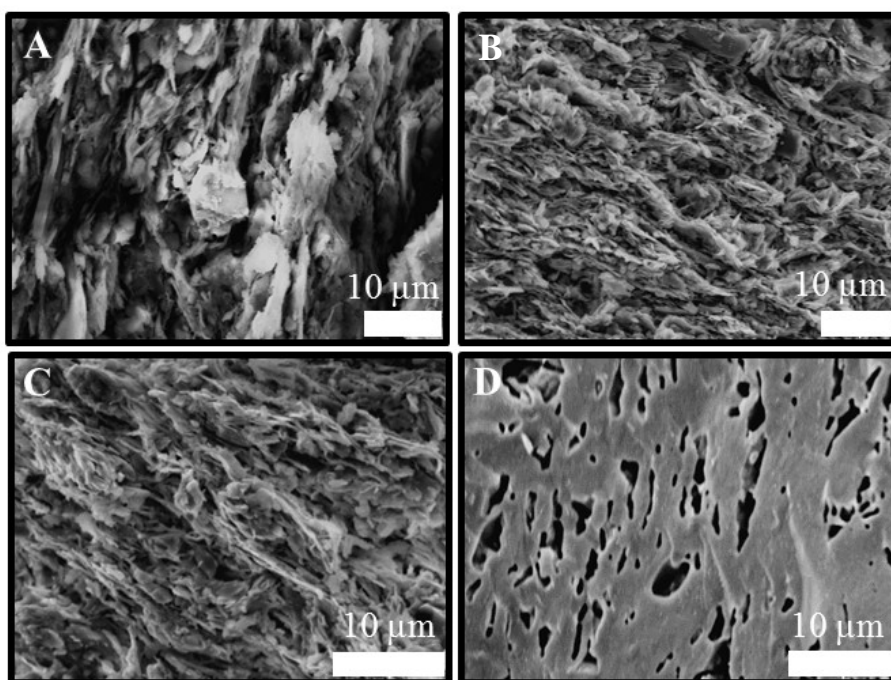


Figure IV. 11 : Microstructure de la tranche de $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$
A- en cru ; B- 850°C ; C- 1000°C et D- 1200°C

Les **Figure IV. 10** et **Figure IV. 11** montrent qu'indépendamment du rapport R et du traitement appliqué aux bandes céramiques, la microstructure est orientée selon une direction préférentielle résultant du procédé de coulage en bande et de la géométrie des particules argileuses.

La température finale de traitement thermique influence la microstructure des bandes, c'est-à-dire la répartition et la taille des pores. Les **Figure IV. 10B**, **Figure IV. 10C**, **Figure IV. 11C** et **Figure IV. 11D** montrent qu'un traitement à 850 ou 1000°C engendre le regroupement des plaquettes sous forme d'amas ; la porosité déterminée par mesure d'épaisseur, de diamètre et de masse est comprise entre 44 et 49 %. Les **Figure IV. 10D**, **Figure IV. 11D** révèlent une évolution significative de la microstructure due à l'apparition de liquide à partir de 1000°C. Les plaquettes ne sont plus visibles puisque les amas sont de plus en plus denses. La forme allongée des pores peut être liée à l'état de texturation initial des bandes et à la formation des cristaux de mullite dont la croissance est favorisée dans des directions privilégiées [3].

La valeur du rapport R influence également la taille des pores. A titre d'exemple, la **Figure IV. 11D** ($K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$ traitée à 1200°C) met en évidence une répartition des pores plus homogène et une taille maximale de pores égale à 6 μm au lieu de 14 μm dans le cas de la **Figure IV. 10D** ($K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ traitée à 1200°C). Cette analyse corrobore les valeurs de contrainte à la rupture de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$ respectivement égales à 54 et 111 MPa.

Influence du rapport R

Les microstructures présentées sur la **Figure IV. 12** montre les faces supérieure et inférieure des bandes $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$ traitées à 1200°C. Un film de type Mylar composé de polyester et d'un revêtement de silicium est déposé au-dessus du support fixe du procédé de coulage en bande afin de favoriser l'étalement de la suspension et le décollage de la bande après séchage. La face inférieure des bandes est en contact avec le film Mylar alors que la face supérieure est au contact de l'air lors du séchage.

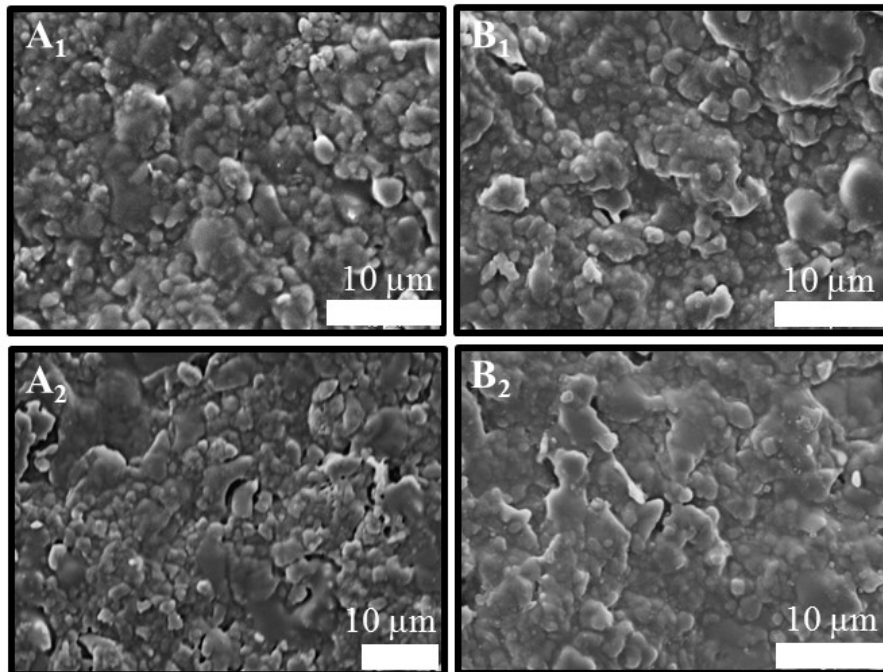


Figure IV. 12 : Microstructure des faces traitées à 1200°C
 A- supérieure et B- inférieure de
 1- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et 2- $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$

Indépendamment du rapport R et de la face, la **Figure IV. 12** montre des surfaces peu rugueuses et des structures homogènes. La face inférieure des bandes semble néanmoins moins rugueuse que la face supérieure (**Figure IV. 12B** et **Figure IV. 12D**), ce qui peut s'expliquer lors du coulage par la formation d'une très fine pellicule composée majoritairement du liant (PVA 22000). Cette pellicule a tendance à épouser les aspérités superficielles très réduites du film Mylar (**Figure IV. 13**).

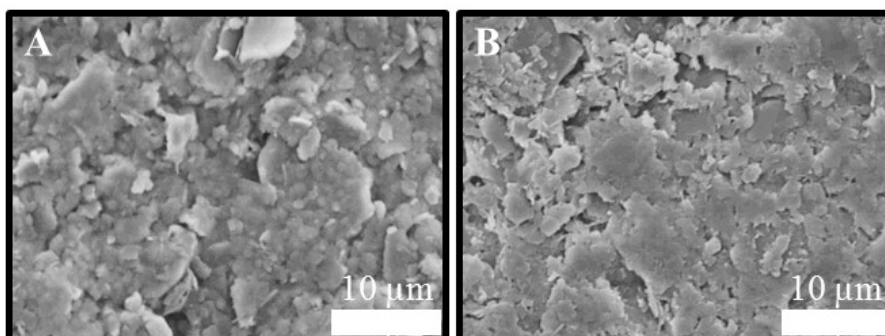


Figure IV. 13 : Microstructure des faces A- supérieure et B- inférieure de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ en cru

La formation de la pellicule de liant n'est pas à confondre avec sa sédimentation qui témoignerait d'une répartition hétérogène du liant dans la bande. Il s'agit d'un phénomène qui

ne concerne que les grains en surface. Des mesures de rugosité par microscopie interférométrique ont permis de quantifier l'effet de ces aspérités de surface (**Figure IV. 14**).

1.1.2.5 Propriétés superficielles

Rugosité

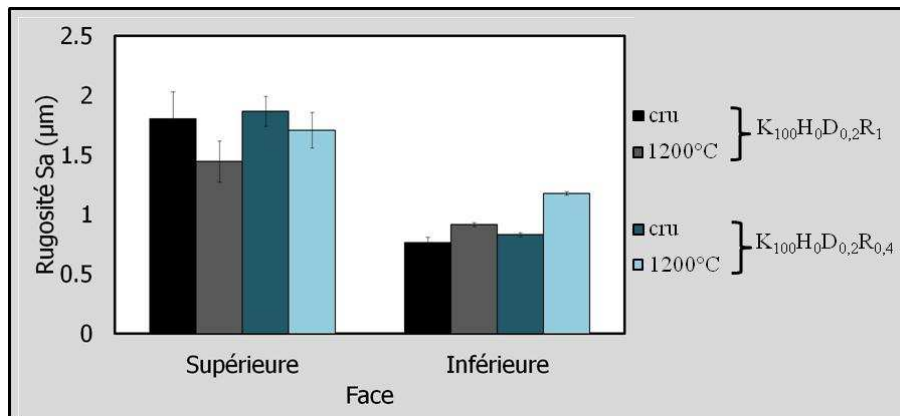


Figure IV. 14 : Valeurs de rugosité des faces supérieure, inférieure de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$ en cru ou traitées à 1200°C

D'après la **Figure IV. 14**, la valeur du rapport R ne semble pas influencer significativement les valeurs de rugosité de surface. Indépendamment du traitement appliqué aux bandes, les valeurs de rugosités de surface des faces supérieure et inférieure sont respectivement micrométriques et submicrométriques (**Figure IV. 14**). La face supérieure des bandes présente une rugosité de surface environ deux fois plus élevée que celle de la face inférieure, ce qui confirme la formation d'une pellicule de liant qui épouse la forme du film Mylar dont la rugosité avoisine 0,09 μm. Les vues 3D obtenues au microscope interférométrique étayent la différence entre les faces supérieure et inférieure de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ en cru (**Figure IV. 15**).

Vue 3D

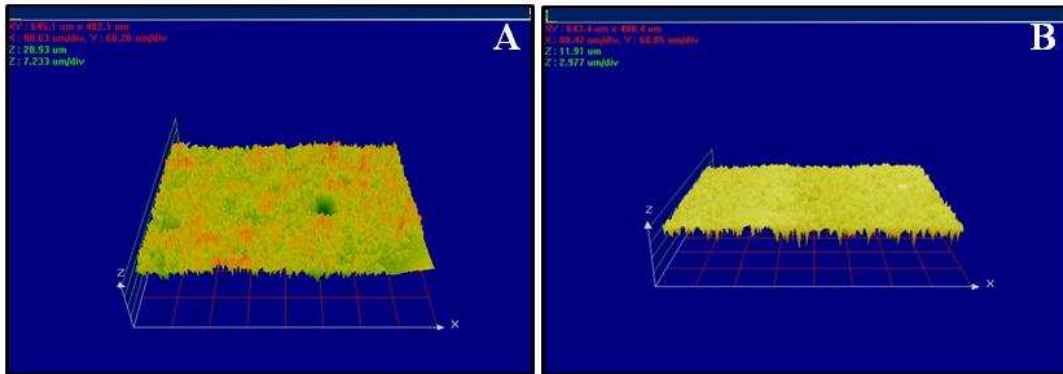


Figure IV. 15 : Vue 3D des faces A- supérieure et B- inférieure de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ en cru

La **Figure IV. 14** met également en évidence le fait que la rugosité de la face supérieure des bandes diminue après un traitement thermique à 1200°C . A titre d'exemple, les valeurs de rugosité de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ en cru et $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ traitée à 1200°C valent respectivement 1,8 et $1,4 \mu\text{m}$. En effet, le rapprochement des grains (relatif au frittage) à la surface des bandes et par conséquent la diminution des zones dites « accidentées » sont à l'origine de la baisse de la rugosité (**Figure IV. 16**).

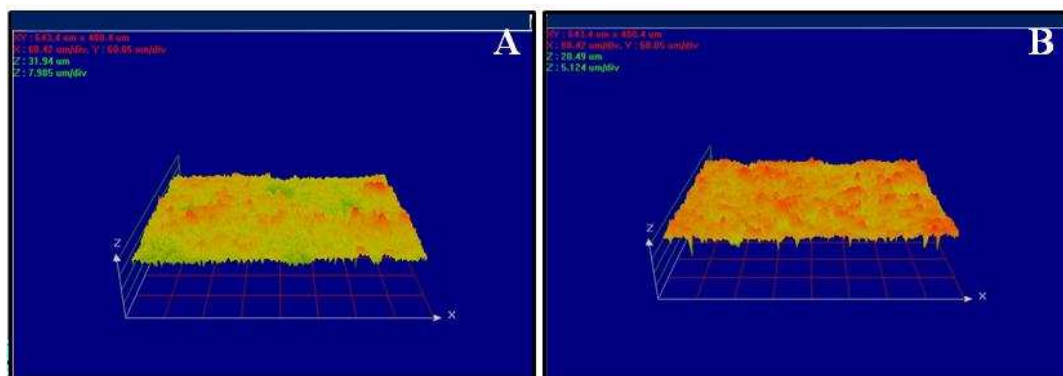


Figure IV. 16 : Vue 3D de la face supérieure de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$
A- en cru et B- traitée à 1200°C

La **Figure IV. 14** illustre aussi la légère augmentation des valeurs de rugosité de la face inférieure des bandes après un traitement thermique à 1200°C . Les bandes céramiques contenant initialement des auxiliaires organiques de mise en forme ont été déliantées. La pellicule de liant ayant ainsi disparu et malgré un rapprochement des grains, la rugosité de surface est plus élevée à 1200°C que dans le cas des matériaux en cru. La **Figure IV. 17** met en exergue l'augmentation de la rugosité de la face inférieure de $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$ après un

traitement à 1200°C. Ce comportement pourrait s'expliquer par la difficulté de combler l'espace résiduel (après déliantage) très prononcé au niveau de la face inférieure des bandes.

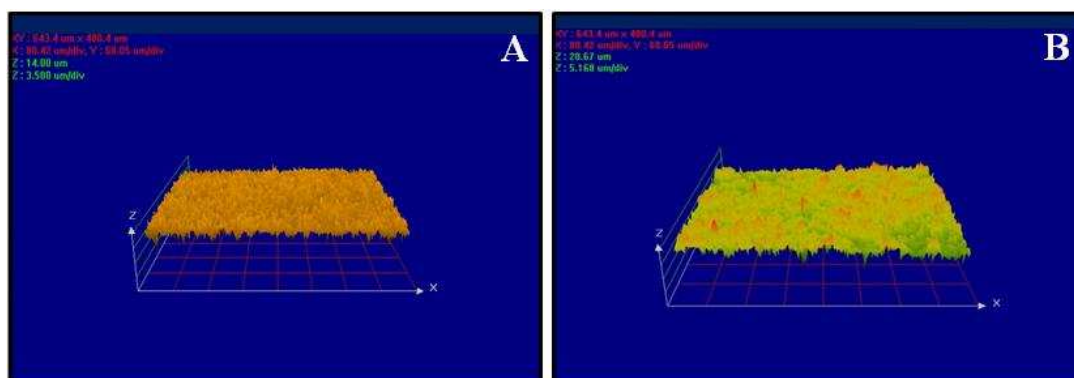


Figure IV. 17 : Vue 3D de la face inférieure de $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$
A- en cru et B- traitée à 1200°C

Conclusions partielles

Dans le cadre de ces travaux de thèse, les bandes céramiques de kaolin ont été mises en forme en faisant varier la teneur en plastifiant (rapport R) qui permet d'améliorer la flexibilité des bandes. Il s'avère qu'une proportion croissante en plastifiant est défavorable à la résistance à la rupture des bandes en cru (64 et 37 MPa respectivement dans le cas de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$) (**Figure IV. 8B**). Indépendamment du rapport R, la face inférieure est moins rugueuse que la face supérieure et ce en raison de la formation d'une pellicule très fine de liant qui s'adapte à la morphologie du film Mylar (**Figure IV. 13** et **Figure IV. 14**).

Néanmoins, une teneur croissante en plastifiant semble bénéfique à l'augmentation significative de la contrainte à la rupture des bandes céramiques de kaolin traitées à 1200°C. En effet, les contraintes à la rupture de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$ valent respectivement 54 et 111 MPa (**Figure IV. 8B**). Cette différence s'explique principalement par la présence de pores de petite taille et une répartition de pores plus homogène dans le cas de $K_{100}H_0R_{0,4}$.

Compte tenu de l'origine synthétique assez coûteuse du polyéthylèneglycol employé en tant que plastifiant, la suite des travaux s'intéresse à de nouvelles voies d'amélioration (plus respectueuses de l'environnement) des propriétés finales de bandes céramiques après

traitement. D'après la littérature, très peu d'études s'attellent au comportement de suspensions argileuses mixtes et aux propriétés des matériaux consolidés qui en découlent [1].

Dans un premier temps, une des voies d'amélioration considérée dans la suite de ces travaux concerne l'introduction d'une proportion croissante d'une autre matière première, l'halloysite. Le kaolin et l'halloysite diffèrent principalement de par la morphologie des particules.

Dans un second temps, les voies d'amélioration s'intéressent au traitement thermique plus précisément à l'augmentation de la température finale et au frittage par voie micro-ondes. Ce type de traitement thermique a été sélectionné car il est de plus en plus étudié dans le domaine des céramiques, moins coûteux en énergie et plus rapide [6]. De plus, contrairement à la voie conventionnelle, le frittage micro-ondes permet de chauffer le matériau du centre vers la surface, ce qui a certainement un impact sur les propriétés d'usage.

2 Renforcement par ajout progressif d'halloysite

2.1 Matériaux mixtes à base de kaolin et d'halloysite

2.1.1 Comportement en température

Les **Figure IV. 18** et **Figure IV. 19** font référence aux transformations thermiques et aux retraits subis par l'échantillon sous l'effet de la température.

Analyses thermique-différentielle et thermogravimétrie

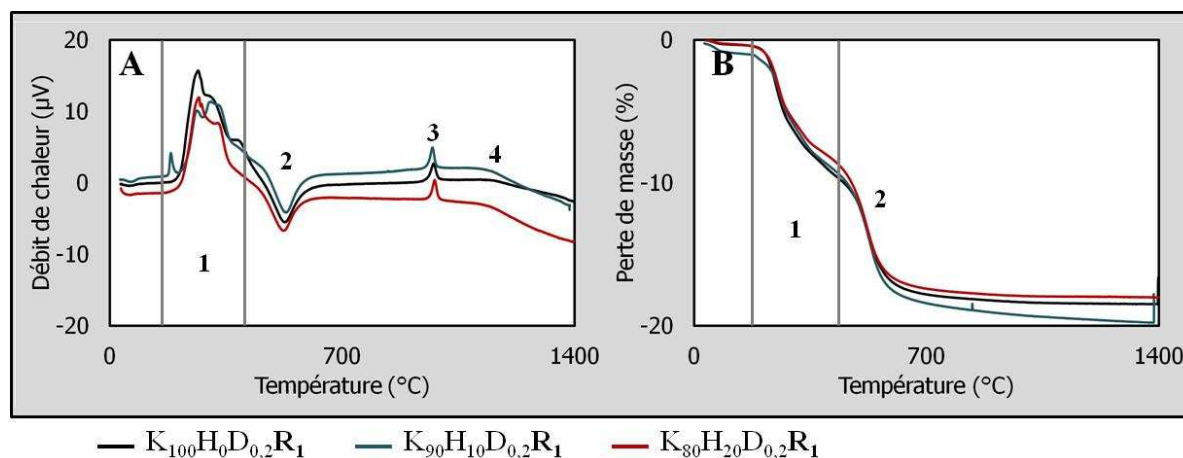


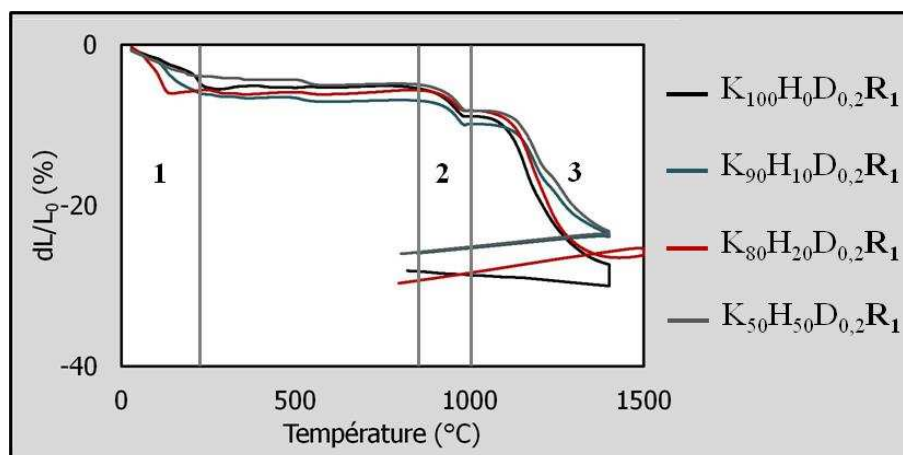
Figure IV. 18 : Courbes A- ATD et B- ATG de $K_{100-x}H_xD_{0.2}R_1$

D'après la **Figure IV. 18**, la présence d'halloysite dans les échantillons ne modifie ni la nature des transformations thermiques, ni les pertes de masse associées. Les gammes de température sur lesquelles ont lieu les transformations sont identiques à celles des bandes dépourvues d'halloysite (**Figure IV. 1**).

La série de pics exothermiques (n°1) compris entre 170 et 430°C caractérise la décomposition thermique de la matière organique ; le pic endothermique n°2 autour de 520°C témoigne de la transformation de la kaolinite en métakaolinite ; le pic exothermique n°3 aux alentours de 950°C est dû à la transformation de la métakaolinite en mullite et l'épaulement exothermique n°4 est relatif à la formation de mullite secondaire.

Il est important de noter que les pertes de masse associées aux zones n°1 (9 %) et n°2 (5,5 %) semblent indépendantes de la teneur en halloysite.

Analyse thermodilatométrique

Figure IV. 19 : Courbes thermodilatométriques de $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$

La **Figure IV. 19** montre qu'avec ou sans halloysite, les bandes subissent trois principaux retraits. Le retrait n°1 est principalement dû à la déshydratation des bandes céramiques entre 30 et 230°C. Le retrait n°2 révèle une réorganisation structurale entre 800 et 1000°C. Le retrait n°3 témoigne de la densification des échantillons entre 1050 et 1400°C. Ce dernier retrait est plus faible en présence d'halloysite puisqu'il vaut respectivement 15,8 % ; 13,2 % ; 17,8 % et 14,9 % pour des teneurs en halloysite allant de 0 à 50 % en masse.

Les similitudes révélées par les **Figure IV. 18** et **Figure IV. 19** entre les bandes céramiques dépourvues d'halloysite et celles contenant des teneurs croissantes en halloysite permettent de poursuivre l'étude dans les mêmes conditions, en utilisant le même cycle de frittage et les mêmes températures finales (850 ; 1000 et 1200°C).

2.1.2 Propriétés d'usage

Les **Figure IV. 21**, **Figure IV. 23**, **Figure IV. 24** et **Figure IV. 25** présentent les résultats des essais réalisés sur des bandes en cru ou traitées à 850, 1000 ou 1200°C.

2.1.2.1 Force en fonction de l'allongement

Dans cette partie de l'étude, les essais de flexion biaxiale présentés concernent les bandes céramiques mixtes notées $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$ où K, H, D, R et x désignent respectivement

le kaolin, l'halloysite, le dispersant, le rapport liant/plastifiant et x la teneur en halloysite $\in \{0; 10; 20 \text{ et } 50 \%$ en masse}. Ces tests ont permis de révéler l'effet de la teneur en halloysite et de la température finale de traitement thermique sur la résistance à la rupture des matériaux.

Il est important de préciser l'influence de la teneur en halloysite et de la température du traitement appliqué sur le taux de porosité des bandes céramiques (**Figure IV. 20**) afin d'élucider l'interprétation des essais de flexion biaxiale. Notons que des mesures au porosimètre à mercure auraient permis de révéler la distribution en taille des pores. Cependant, les échantillons sous forme de pastilles de 30 mm de diamètre et 0,3 mm d'épaisseur ne sont pas adaptés aux dimensions maximales autorisées par la cellule de mesure (13 mm de diamètre et 23 mm de hauteur). Les mesures par porosimétrie au mercure requièrent d'autres conditions relatives à la masse et au taux de porosité des échantillons. A titre d'exemple, une masse d'1 g est indispensable pour un taux de porosité de 50 %. La masse doit être doublée pour deux fois moins de porosité. Ces conditions s'opposent à celles de cette étude puisque la masse des pastilles est proche de 0,3 g alors que le taux de porosité n'excède pas 50 % en masse.

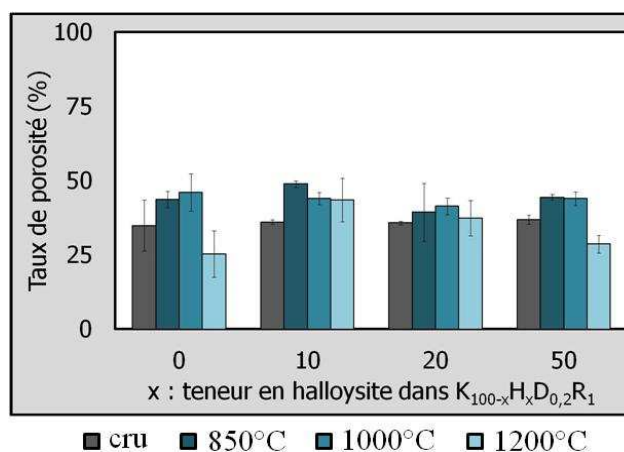


Figure IV. 20 : Influence de la teneur en halloysite et de la température de traitement thermique sur le taux de porosité des bandes $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$

Matériaux en cru

D'après la **Figure IV. 21A**, sous l'effet de la contrainte, les bandes dépourvues d'halloysite présentent un comportement plastique non-linéaire et un endommagement

progressif principalement dus à la présence d'additifs organiques (dispersant, liant et plastifiant). En effet, la **Figure IV. 3** montrait qu'une teneur croissante en plastifiant et par conséquent une diminution du rapport R accentuait le comportement plastique non-linéaire et l'endommagement des matériaux.

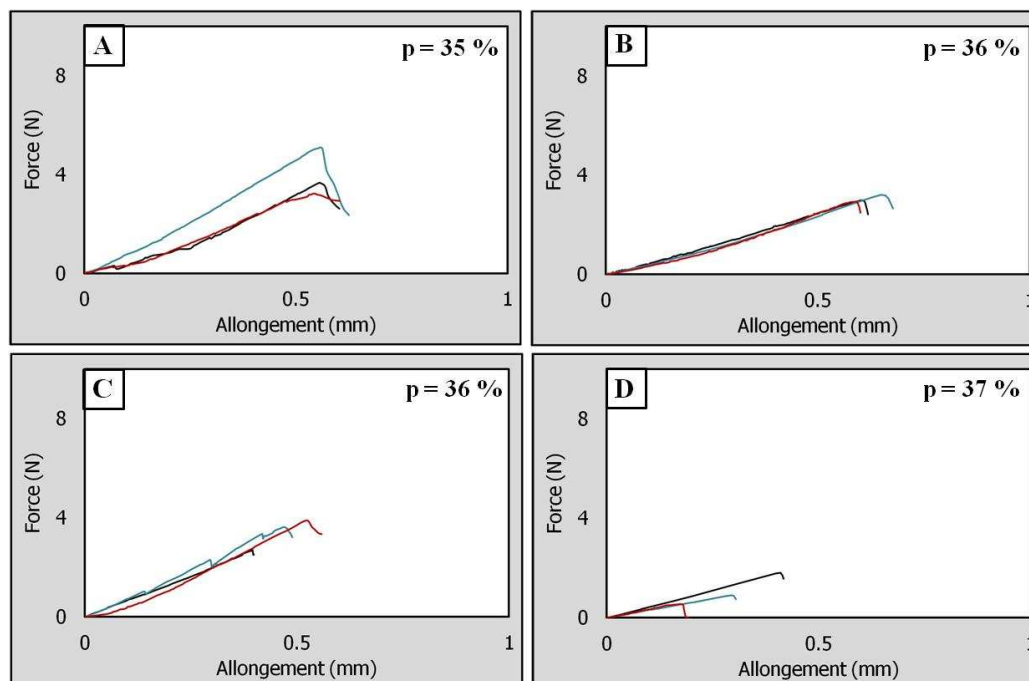


Figure IV. 21 : Force en fonction de l'allongement d'éprouvettes en cru
A- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$; B- $K_{90}H_{10}D_{0,2}R_1$; C- $K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$ et D- $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$

Par ailleurs, les **Figure IV. 21B**, **Figure IV. 21C** et **Figure IV. 21D** montrent qu'une teneur croissante en halloysite semble atténuer le comportement plastique non-linéaire et l'endommagement progressif des matériaux. Pour une teneur de 50 % en masse d'halloysite, le comportement des matériaux peut être considéré comme étant purement fragile. Le taux de porosité des bandes en cru ($\approx 35\%$), constant quelle que soit la teneur en halloysite, n'est pas à l'origine du changement de comportement. Le mélange de deux argiles de morphologie différente et la présence de tubes dans l'halloysite (**Figure IV. 22**) favorisent le développement de ce comportement fragile.

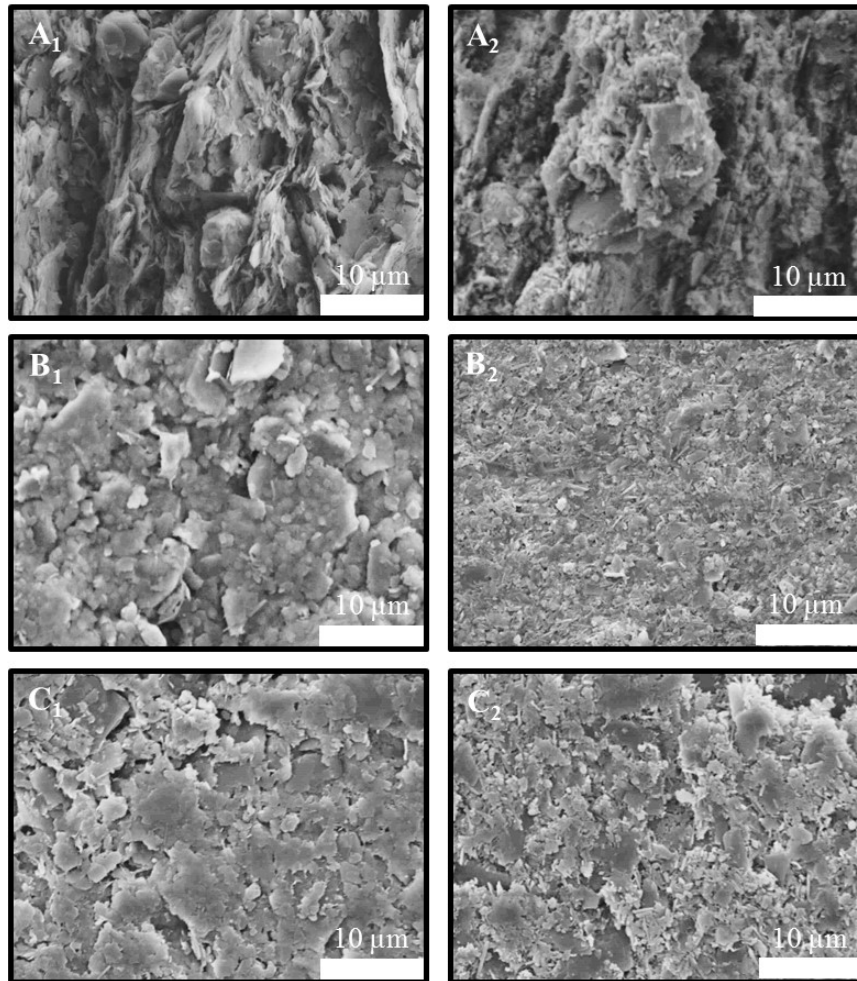


Figure IV. 22 : Microstructure des bandes en cru
 A- tranche ; B- face supérieure ; C- face inférieure
 1- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et 2- $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$

Les **Figure IV. 22A₁** et **Figure IV. 22A₂** mettent en évidence l'alignement des particules selon une direction préférentielle imposée par le procédé de coulage en bande mais aussi par la géométrie des particules argileuses. La morphologie tubulaire de l'halloysite conduit à la formation de pores volumineux et par conséquent à une microstructure plus grossière que celle des bandes céramiques dépourvues d'halloysite. D'après les **Figure IV. 22B₂** et **Figure IV. 22C₂**, le mélange d'halloysite et de kaolin conduit à des états de surface plus hétérogènes puisque leurs morphologies diffèrent mais aussi parce que l'halloysite est globalement constituée d'une population de fines particules comprise entre 40 nm et 10 µm alors que les particules contenues dans le kaolin sont plus grossières (0,8-80 µm).

Matériaux traités thermiquement

Les **Figure IV. 23**, **Figure IV. 24** et **Figure IV. 25** montrent qu'indépendamment de la température de traitement thermique et de la teneur en halloysite, les bandes présentent un comportement fragile.

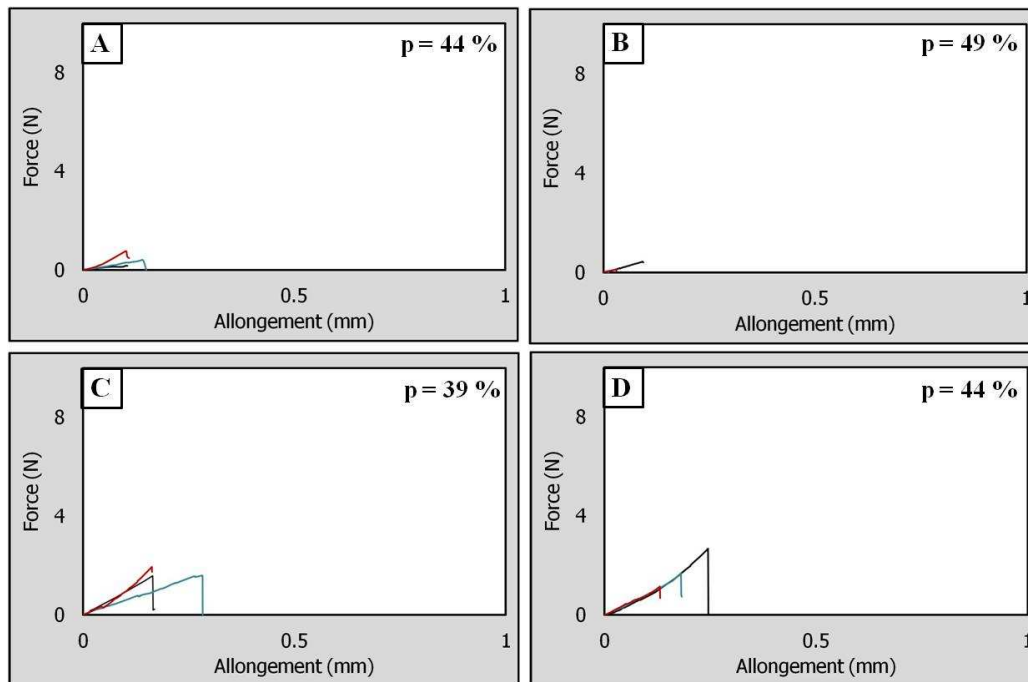


Figure IV. 23 : Force en fonction de l'allongement d'éprouvettes traitées à 850°C
A- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$; B- $K_{90}H_{10}D_{0,2}R_1$; C- $K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$ et D- $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$

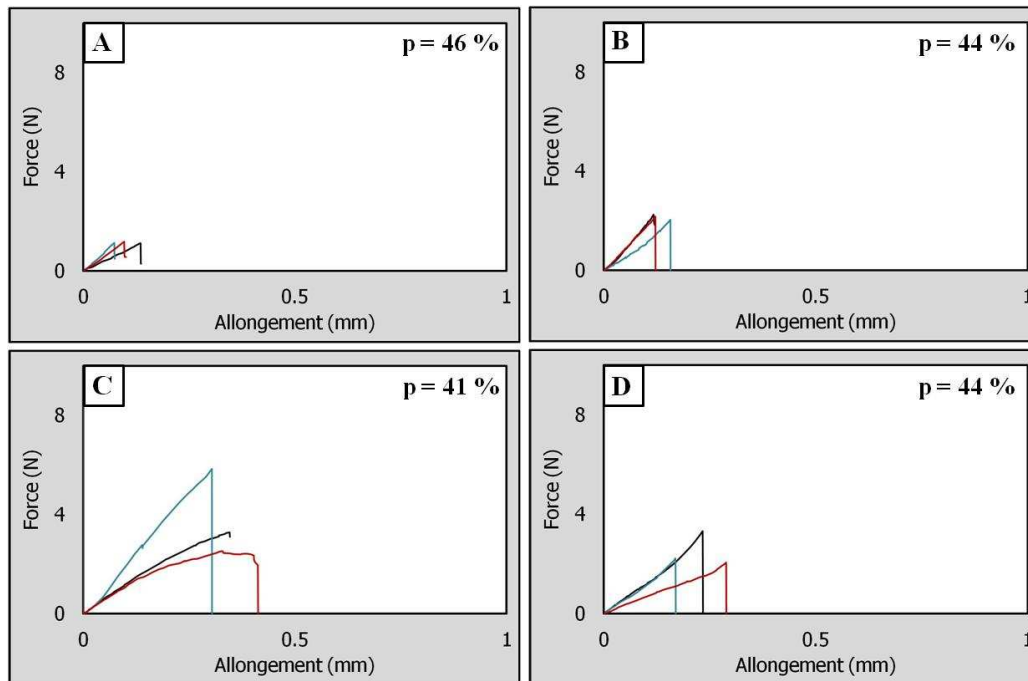


Figure IV. 24 : Force en fonction de l'allongement d'éprouvettes traitées à 1000°C
 A- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$; B- $K_{90}H_{10}D_{0,2}R_1$; C- $K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$ et D- $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$

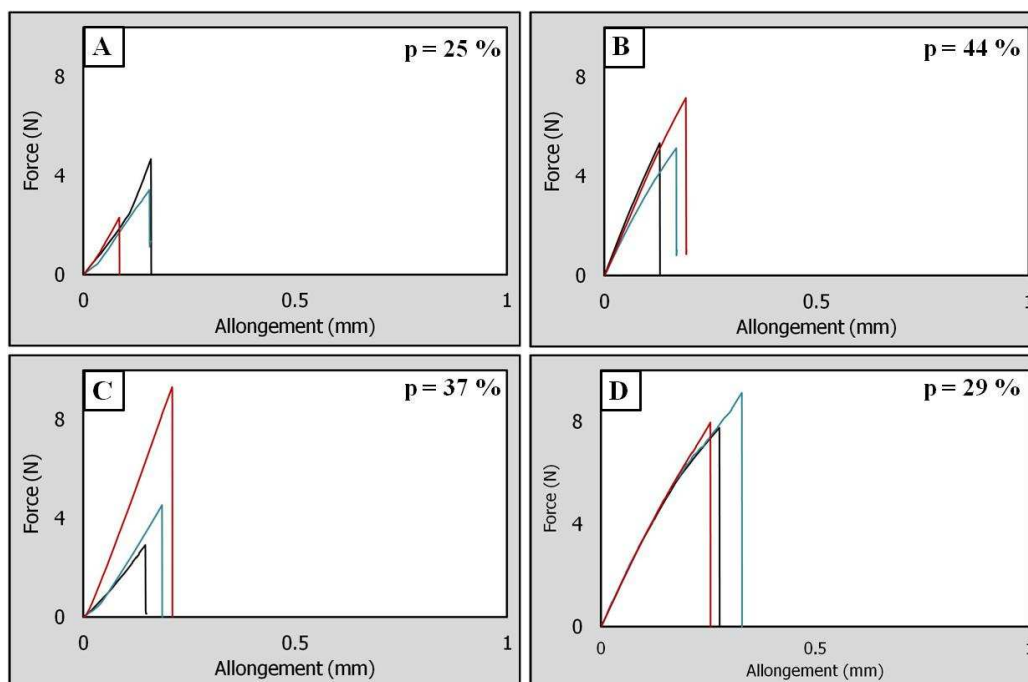


Figure IV. 25 : Force en fonction de l'allongement d'éprouvettes traitées à 1200°C
 A- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$; B- $K_{90}H_{10}D_{0,2}R_1$; C- $K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$ et D- $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$

D'un point de vue général, les **Figure IV. 23**, **Figure IV. 24** et **Figure IV. 25** montrent qu'une teneur croissante en halloysite est bénéfique au renforcement des bandes céramiques et ce même à 850°C, température à laquelle le déliantage et la déshydroxylation

sont terminés alors que la réorganisation structurale et la densification n'ont pas débuté. En revanche, lors de la première partie de l'étude, l'augmentation du taux de plastifiant n'était bénéfique au renforcement des bandes céramiques qu'à partir de 1000°C (**Figure IV. 6**). Par conséquent, l'utilisation de l'halloysite est plus avantageuse puisqu'en plus d'être plus naturelle que le plastifiant, elle permet d'amorcer le renforcement des bandes à une température (850°C) qui ne permet pas d'évolution significative de la microstructure.

2.1.2.2 Contrainte à la rupture

D'après la **Figure IV. 26A**, contrairement aux conclusions issues des essais effectués sur les bandes céramiques en cru, la présence d'halloysite semble favorable à l'absorption d'énergie des matériaux traités thermiquement et ce plus particulièrement à 1200°C. L'utilisation de l'halloysite semble ainsi plus prometteuse que l'ajout de plastifiant qui n'était favorable que dans le cas des matériaux en cru (**Figure IV. 8**).

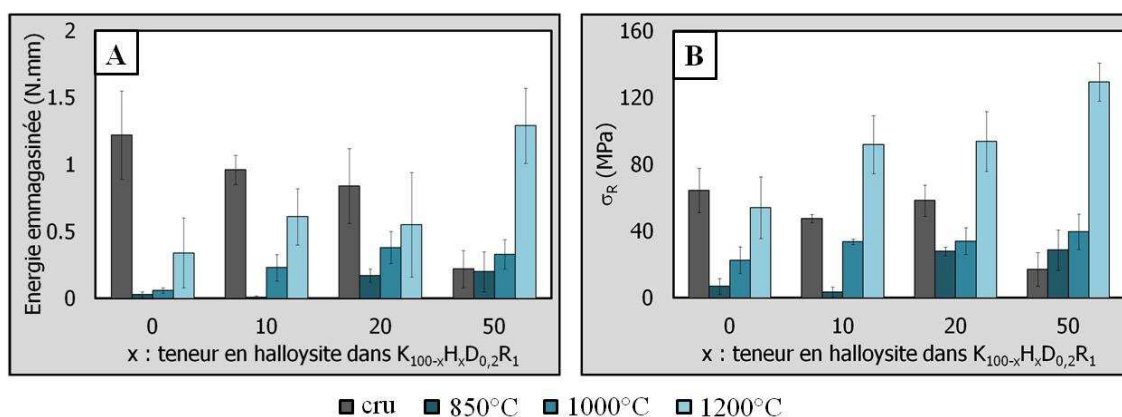


Figure IV. 26 : Influence de la teneur en halloysite et de la température de traitement thermique sur A- l'énergie emmagasinée et B- la contrainte à la rupture des bandes céramiques $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$

La **Figure IV. 26B** révèle une évolution de la contrainte à la rupture cohérente avec celle de l'énergie absorbée par les matériaux avant rupture. Pour des teneurs en halloysite comprises entre 0 et 20 % en masse, les contraintes à la rupture des bandes en cru sont comprises entre 50 et 64 MPa, ce qui corrobore les résultats présentés dans la littérature. En revanche, la contrainte à la rupture des matériaux contenant autant de kaolin que d'halloysite chute significativement (17 MPa) en raison de la morphologie tubulaire de l'halloysite qui génère probablement des défauts de taille significative dans la microstructure.

Dès lors qu'un traitement thermique aux températures sélectionnées est appliqué aux bandes céramiques, une teneur croissante en halloysite devient propice à l'augmentation de la contrainte à la rupture.

A 850°C, le déliantage et la déshydroxylation des argiles (kaolin-halloysite) sont terminés. Par conséquent, la morphologie tubulaire de l'halloysite a disparu puisque les molécules d'eau qui permettaient de préserver l'enroulement des feuillets ont été éliminées. Le déploiement de ces tubes en feuillets d'halloysite renforce les bandes céramiques. A titre d'exemple, les contraintes à la rupture de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$ traitées à 850°C valent respectivement 7 et 29 MPa.

Un traitement thermique à 1000°C semble bénéfique à l'augmentation de la contrainte à la rupture des bandes $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$. Il est important de préciser que la réorganisation structurale est néanmoins propice à un renforcement significatif des bandes contenant moins de 10 % en masse d'halloysite. En effet, les contraintes à la rupture de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{90}H_{10}D_{0,2}R_1$ à 1000°C valent respectivement 23 et 34 MPa alors qu'elles valaient 7 et 3 MPa à 850°C.

Malgré un traitement thermique à 1200°C relatif à un début de densification, les propriétés mécaniques des bandes dépourvues d'halloysite sont particulièrement insatisfaisantes puisqu'inférieures à celles des bandes en cru. L'halloysite semble pallier ce problème en renforçant considérablement les matériaux. A titre d'exemple, une teneur en halloysite comprise entre 10 et 20 % en masse permet d'augmenter la contrainte à la rupture à environ 90 MPa au lieu de 54 MPa dans le cas de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$. Pour une teneur de 50 % en masse, l'halloysite permet d'atteindre 130 MPa, ce qui excède la contrainte à la rupture maximale (111 MPa) obtenue qu'avec du kaolin ($K_{100}H_0D_{0,2}R_{0,4}$) (**Figure IV. 8B**).

En définitive, la morphologie tubulaire de l'halloysite est néfaste aux propriétés des matériaux en cru. En revanche, après traitement thermique à 1200°C, l'halloysite joue le rôle de renfort. La **Figure IV. 26** permet d'extraire des paramètres prédominants comme par exemple l'influence du taux d'halloysite sur les bandes en cru servant de référence ou ayant été traitées à 1200°C. L'effet de la teneur en halloysite est bien moins prononcé à 850 ou

1000°C. Un second paramètre essentiel concerne l'influence du traitement thermique appliqué plus particulièrement aux bandes $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$.

2.1.2.3 Microstructure

Tranche

L'effet de ces paramètres (teneur en halloysite et traitement thermique) peut avoir des répercussions sur la microstructure des bandes céramiques (**Figure IV. 27** et **Figure IV. 28**). Les contraintes à la rupture et la microstructure de $K_{90}H_{10}D_{0,2}R_1$ et $K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$ diffèrent très peu, c'est la raison pour laquelle les microstructures présentées dans les **Figure IV. 27** et **Figure IV. 28** ne concernent que les bandes $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$, $K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$ et $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$.

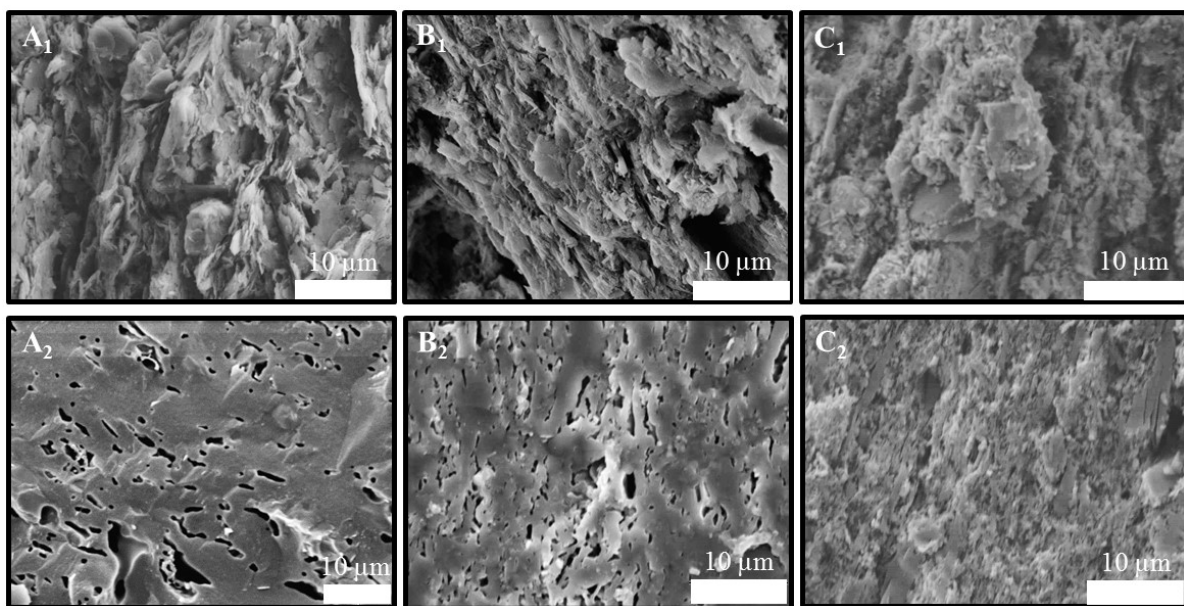


Figure IV. 27 : Microstructure de la tranche des bandes
A- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$, B- $K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$ et C- $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$
1- en cru et 2- traitées à 1200°C

D'un point de vue général, la **Figure IV. 27** montre que l'orientation préférentielle des particules développée par le procédé de mise en forme dans les bandes en cru est conservée après un traitement thermique à 1200°C. La présence d'halloysite semble également bénéfique à l'orientation préférentielle des particules.

En l'absence de traitement thermique, la **Figure IV. 27A₁** met en évidence les plaquettes de kaolinite ainsi qu'une porosité inter-plaquettes. Cette structure feuilletée est moins visible sur la **Figure IV. 27B₁** et quasi inexistante sur la **Figure IV. 27C₁** du fait d'une teneur croissante en halloysite. Toutefois, les taux de porosité des bandes $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$ en cru sont approximativement égaux à 35 % (**Figure IV. 20**). Compte tenu des valeurs de contrainte à la rupture des bandes en cru (64 MPa pour $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et 17 MPa pour $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$), la porosité inter-plaquettes semble renforcer les matériaux alors que la porosité contenue dans les tubes peut être assimilée à des défauts plus critiques au regard des propriétés mécaniques.

A 1200°C, la formation de liquide au cours du frittage semble plus prononcée dans le cas des bandes dépourvues d'halloysite (**Figure IV. 27A₂**). Les amas de plaquettes sont de ce fait plus denses. De plus, les pores allongés dus à la formation de mullite [78] sont plus volumineux et plus désorientés dans le plan. D'après les **Figure IV. 27A₂**, **Figure IV. 27B₂** et **Figure IV. 27C₂**, les pores les plus volumineux mesurent respectivement 14, 5 et 2,5 μm . Ces tailles de défauts justifient les valeurs de contrainte à la rupture de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$, $K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$ et $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$ respectivement égales à 54, 94 et 129 MPa. L'évolution des valeurs de contrainte à la rupture permettent d'apporter des informations complémentaires sur l'évolution de la microstructure des bandes mixtes.

Face supérieure

La **Figure IV. 28** s'intéresse à la face supérieure des bandes. La microstructure de la face inférieure des bandes certes moins rugueuse, n'est pas présentée ici puisque les mêmes constats généraux que dans le cas du kaolin peuvent être effectués.

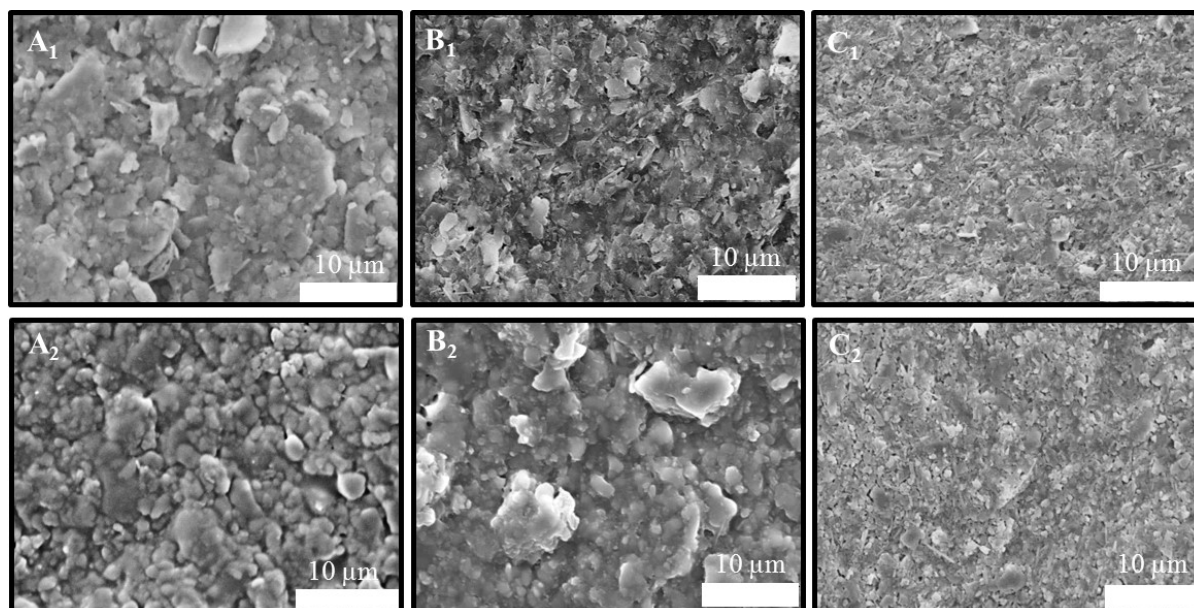


Figure IV. 28 : Microstructure de la face supérieure des bandes
 A- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$, B- $K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$ et C- $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$
 1- en cru et 2- traitées à 1200°C

En l'absence de traitement thermique, une teneur croissante en halloysite semble désorganiser la microstructure des bandes puisque les tubes ne s'orientent pas forcément selon une direction préférentielle. En revanche, la présence d'halloysite améliore nettement l'état de surface des bandes. Compte tenu des résultats de flexion biaxiale (**Figure IV. 26B**) d'après lesquels la présence d'halloysite est néfaste aux contraintes à la rupture des bandes en cru, il semblerait que la désorganisation microstructurale est le paramètre le plus influent sur ces propriétés mécaniques et ce malgré l'amélioration de l'état de surface.

A 1200°C, la formation de liquide au cours du frittage est plus prononcée en l'absence d'halloysite (**Figure IV. 28A₂**) tout comme l'avait préalablement révélée la **Figure IV. 27A₂**. L'ouverture des tubes due à l'élimination des molécules d'eau, favorise une meilleure réorganisation structurale et par conséquent l'augmentation des valeurs de contrainte à la rupture à 129 MPa. L'amélioration de l'état de surface des bandes en présence d'halloysite est maintenue suite à un traitement thermique à 1200°C comme le confirme la **Figure IV. 29**. Cette figure s'intéresse aux effets de la teneur en halloysite et du traitement thermique appliqué sur la rugosité de surface des faces supérieure et inférieure des bandes $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$.

2.1.2.4 Propriétés superficielles

Rugosité

D'un point de vue général, la **Figure IV. 29** montre qu'indépendamment de la teneur en halloysite et du traitement thermique appliqué aux bandes, la rugosité submicrométrique de la face inférieure des bandes est plus faible que celle de la face supérieure.

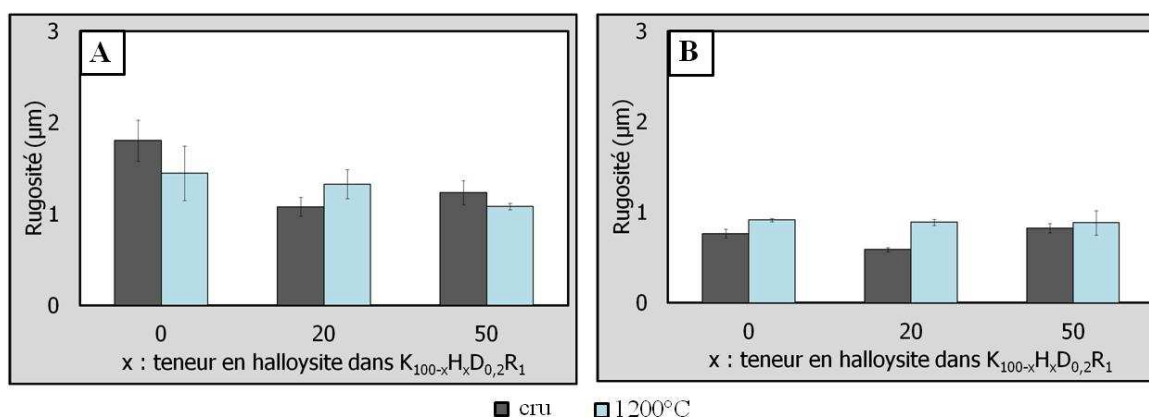


Figure IV. 29 : Influence de la teneur en halloysite et de la température du traitement thermique sur les valeurs de rugosité des faces A- supérieure et B- inférieure des bandes $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$

La **Figure IV. 29A** corrobore la **Figure IV. 28** puisqu'une teneur croissante en halloysite semble améliorer l'état de surface de la face supérieure des bandes et ce quel que soit le traitement thermique appliqué. A titre d'exemple, les valeurs de rugosité de la face supérieure des bandes $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$ en cru valent respectivement 1,8 et 1,2 μm . De plus, la présence d'halloysite semble atténuer la dispersion des valeurs de rugosité.

La **Figure IV. 29B** ne montre pas d'influence significative du taux d'halloysite. Les microstructures de la **Figure IV. 12** avaient révélé l'aspect moins rugueux de la face inférieure des bandes principalement dû à la formation d'une pellicule de liant dans les bandes en cru. La rugosité de la face inférieure des bandes augmente légèrement suite au traitement thermique à 1200°C puisque le déliantage est terminé. En revanche, la présence d'halloysite à hauteur de 50 % en masse permet d'atténuer cet effet. L'aspect peu rugueux des surfaces est ainsi conservé.

Conclusions partielles

La voie d'amélioration consistant à introduire des teneurs croissantes en halloysite s'avère néfaste aux matériaux en cru mais propice aux matériaux traités thermiquement.

En effet, une teneur croissante en halloysite atténue le comportement plastique non-linéaire des bandes céramiques au profit d'un comportement fragile (**Figure IV. 21D**). Malgré une amélioration de la rugosité de surface, les tubes ont tendance à s'orienter aléatoirement (**Figure IV. 22E**). De plus, la porosité inter-plaquettes qui caractérise les matériaux dépourvus d'halloysite est en partie remplacée par la porosité contenue au sein des tubes assimilée à des défauts plus critiques au regard des propriétés mécaniques. Toutes ces caractéristiques engendrent la baisse des valeurs de contrainte à la rupture et ce plus particulièrement dans le cas où la présence d'halloysite s'élève à 50 % en masse (**Figure IV. 26**).

Dès lors que les bandes céramiques subissent un traitement thermique, une teneur croissante en halloysite devient propice au renforcement des bandes céramiques et ce même à 850°C, température à laquelle seuls le déliantage et la déshydroxylation sont terminés (**Figure IV. 23**). Cependant, les traitements thermiques à 850 et 1000°C ne suffisent pas à augmenter les valeurs de contrainte à la rupture par rapport à celles des bandes en cru. Un début de densification est nécessaire à l'augmentation de la contrainte à la rupture autour de 90 MPa ($10 \leq x \leq 20$) et 129 MPa (x égal à 50 % en masse) au lieu de 54 MPa dans le cas d'une bande dépourvue d'halloysite et traitée à 1200°C (**Figure IV. 26B**). La **Figure IV. 27** montre que l'halloysite favorise la formation de pores anisotropes de petites tailles. D'après la **Figure IV. 29**, l'halloysite améliore l'état de surface des bandes puisqu'à 1200°C, 50 % en masse d'halloysite abaisse la rugosité de surface à 1,1 μm au lieu de 1,5 μm lorsque x est nul.

3 Augmentation de la température finale de traitement thermique

En plus d'une teneur croissante en halloysite, l'augmentation de la température finale de traitement thermique s'est avérée particulièrement bénéfique à l'amélioration des propriétés d'usage des bandes. C'est pourquoi un traitement thermique à 1400°C a été testé de

façon à accentuer davantage l'amélioration des propriétés d'usage tout en maintenant une microstructure homogène.

3.1 Propriétés d'usage

3.1.1 Contrainte à la rupture

La **Figure IV. 30B** montre qu'en l'absence d'halloysite, le caractère néfaste d'un traitement thermique à 1200°C est accentué à 1400°C puisqu'en comparaison aux bandes en cru, la contrainte à la rupture est divisée par 2. Cette baisse significative semble surprenante compte tenu des températures favorisant habituellement la formation des cristaux de mullite.

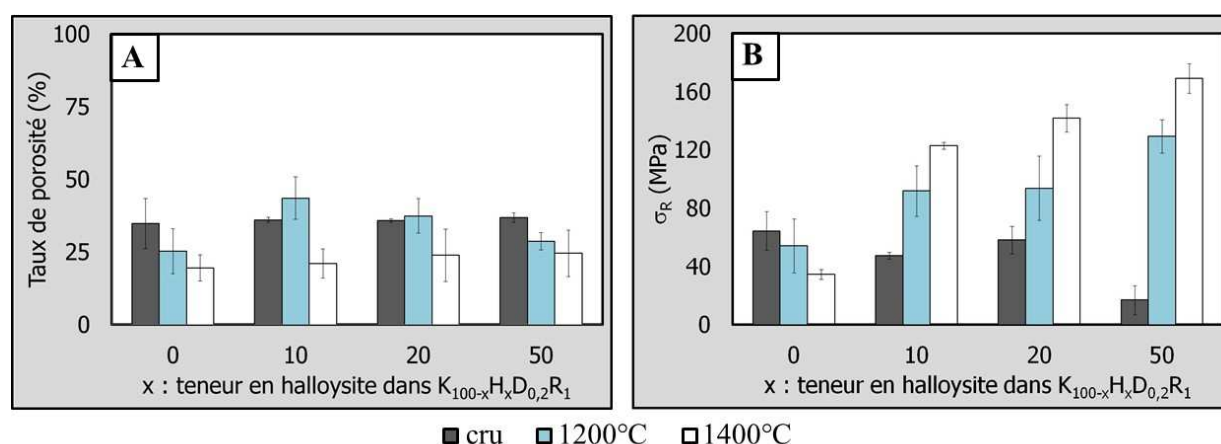


Figure IV. 30 : Influence de la teneur en halloysite et de la température finale de traitement thermique sur A- le taux de porosité et B- la contrainte à la rupture de $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$

En revanche, une teneur croissante en halloysite combinée à un traitement à 1400°C est particulièrement bénéfique à l'amélioration de la contrainte à la rupture. Une quantité x égale à 10 % en masse s'avère suffisante pour atteindre la contrainte à la rupture de $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$ traitée à 1200°C. Contrairement à 1200°C, les valeurs de contrainte à la rupture de $K_{90}H_{10}D_{0,2}R_1$ et $K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$ frittées à 1400°C ne sont pas égales, témoignant de l'effet incontestable d'une quantité croissante en halloysite. A hauteur de 50 % en masse, le renforcement des bandes céramiques est très significatif puisque la contrainte à la rupture atteint 170 MPa, ce qui est vraisemblablement dû à un effet combiné de la résorption de la porosité, de la microstructure contenant majoritairement des cristaux de mullite ainsi que l'état de surface.

3.1.2 Microstructure

La **Figure IV. 31** s'intéresse à l'évolution de la microstructure de la tranche des bandes sous l'effet de la température pour $x \in \{0 ; 20 \text{ et } 50 \text{ \% en masse}\}$.

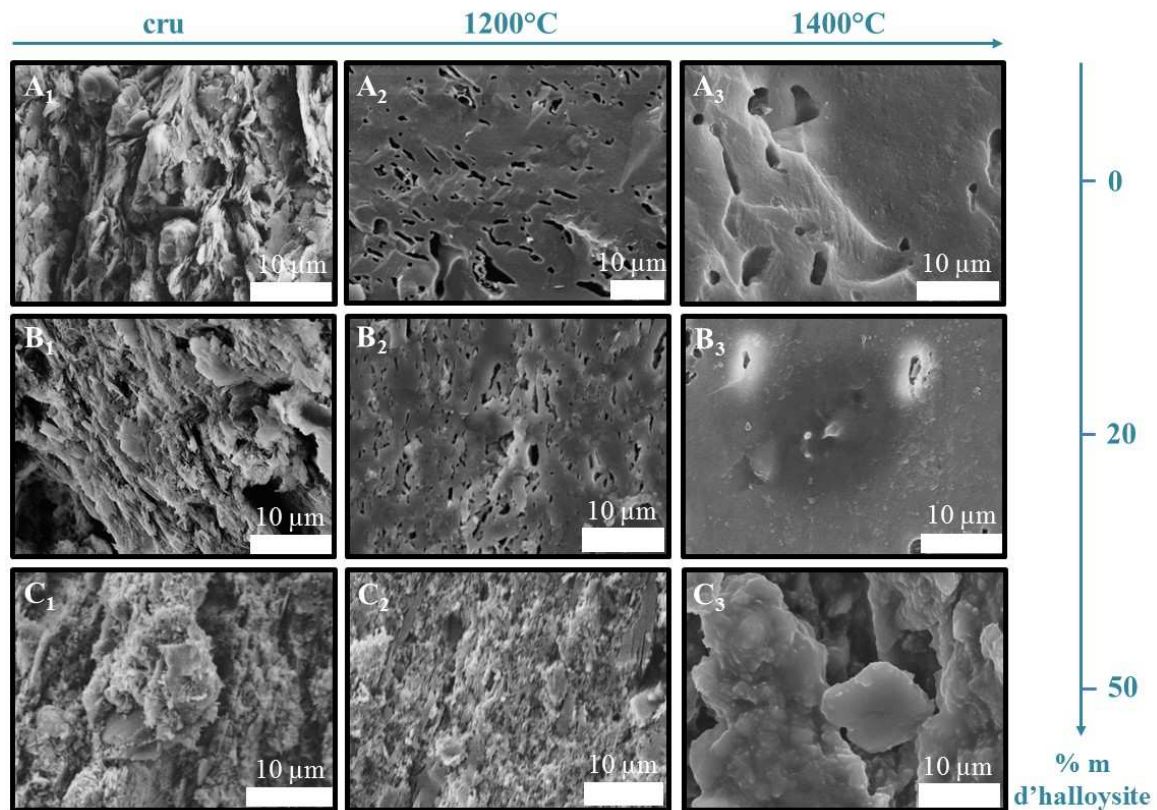


Figure IV. 31 : Microstructure de la tranche des bandes
 A- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$, B- $K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$ et C- $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$
 1- en cru, 2- traitées à 1200°C et 3- traitées à 1400°C

Les microstructures des bandes en cru ou traitées à 1200°C ont déjà fait l'objet d'une description dans la **Figure IV. 27** mais sont présentées ici afin de mettre en évidence l'évolution microstructurale et la densification à 1400°C.

De manière générale, la formation de liquide semble plus prononcée à 1400°C qu'à 1200°C et ce plus particulièrement dans le cas des bandes dépourvues d'halloysite (**Figure IV. 31A₃**). L'augmentation de la température finale du traitement thermique appliqué à ces bandes engendre la formation de pores peu texturés et volumineux atteignant 10 µm au profit de la porosité inter-plaquettes initialement présente en cru ; d'où la baisse de la contrainte à la rupture à 35 MPa.

Une teneur croissante en halloysite permet de remplacer dans les bandes en cru la porosité inter-plaquettes par la porosité contenue dans les tubes d'halloysite (**Figure IV. 31B₁** et **Figure IV. 31C₁**). Lorsque x vaut 50 % en masse, cette porosité semble se transformer en porosité inter-plaquettes (1200°C) puis en porosité entre les amas de plaquettes (1400°C) (**Figure IV. 31C₃** : $\sigma_R=170$ MPa).

En définitive, la porosité inter-plaquettes est bénéfique au renforcement des bandes en cru. En revanche, l'élimination de cette porosité et par conséquent la disparition de la structure feuilletée s'avère particulièrement néfaste sous l'effet d'un traitement thermique.

3.1.3 Propriétés superficielles

La **Figure IV. 32** met en évidence l'évolution de la rugosité de surface de $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$ sous l'effet d'un traitement thermique.

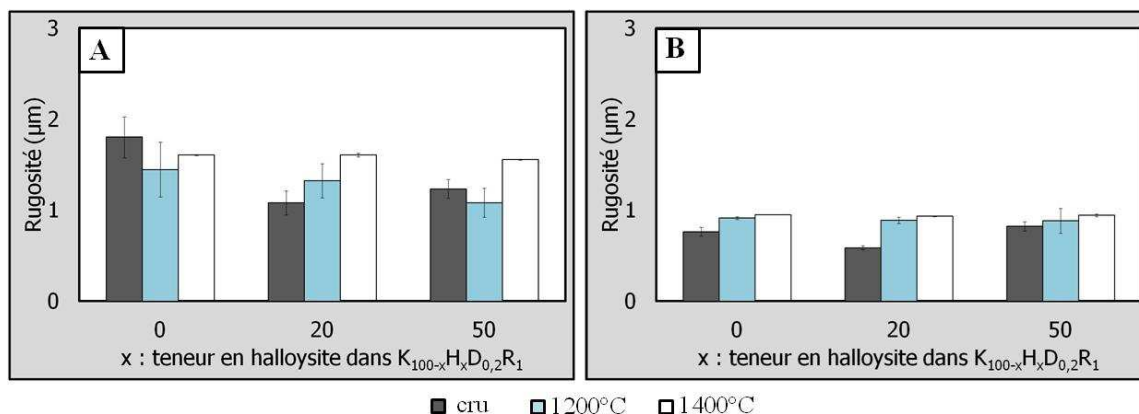


Figure IV. 32 : Influence de la teneur en halloysite et de la température de traitement thermique sur les valeurs de rugosité des faces A- supérieure et B- inférieure des bandes $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$

A l'opposé des matériaux en cru ou traités à 1200°C, une teneur croissante en halloysite ne semble pas influencer les valeurs de rugosité de la face supérieure des bandes traitées à 1400°C (**Figure IV. 32A**). De plus, ce dernier traitement thermique semble néfaste à l'état de surface de la face supérieure des matériaux puisque la rugosité des bandes $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$ en cru ; traitées à 1200°C ou à 1400°C valent respectivement 1,2 µm ; 1,1 µm et 1,6 µm. En revanche, le frittage à 1400°C ne détériore pas la face inférieure des bandes et ce quelle que soit la teneur en halloysite.

Conclusions partielles

L'augmentation de la température de frittage semble masquer l'effet d'une teneur croissante en halloysite sur la rugosité de la face supérieure des bandes. En effet, la rugosité supérieure des bandes $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$ traitées à 1400°C (1,6 μm) se rapproche de celle de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ en cru (1,8 μm). La densification, certes bénéfique à l'augmentation de la contrainte à la rupture des matériaux, favorise la croissance des gros grains et dégrade ainsi l'état de surface des bandes.

4 Influence du mode de traitement thermique

Un traitement thermique à 1200°C semble être le meilleur compromis puisque cette température ne masque pas l'effet bénéfique d'une teneur croissante en halloysite sur :

- L'augmentation de la contrainte à la rupture (**Figure IV. 26B**) ;
- La diminution de la rugosité de la face supérieure des bandes (**Figure IV. 32**) ;
- L'homogénéité de la microstructure (**Figure IV. 27C₂** et **Figure IV. 28C₂**) ;
- La forme et la taille des pores (**Figure IV. 31**).

En revanche, ce traitement thermique ne favorise pas une baisse significative du taux de porosité. La suite de l'étude consiste alors à comparer l'évolution des propriétés d'usage sous l'effet d'un traitement thermique par voies conventionnelle et micro-ondes. Ce mode de frittage de plus en plus utilisé dans le domaine des céramiques [6][79][80][81][82][83] permet de réduire considérablement la durée de frittage et le coût énergétique.

La suite des travaux s'intéresse à trois traitements thermiques ayant la même température finale (1200°C). Le premier cycle, adopté lors des précédentes études, sera noté « c » pour caractériser la voie conventionnelle. Le second cycle (rampe de montée en température : 25°C.min⁻¹) a été mené par voie micro-ondes et sera donc noté « m.o ». Le dernier traitement thermique noté « c-m.o » a été réalisé via le frittage conventionnel mais en reproduisant le même cycle thermique qu'en micro-ondes.

4.1 Propriétés d'usage

4.1.1 Contrainte à la rupture

La **Figure IV. 26B** s'intéressait notamment à l'évolution des valeurs de contrainte à la rupture des bandes en cru ou « c ». Une teneur croissante en halloysite s'est avérée néfaste dans le cas des matériaux en cru mais bénéfique au renforcement des bandes « c ». Qu'en est-il des voies « c-m.o » et « m.o » ? Favorisent-elles une meilleure densification ?

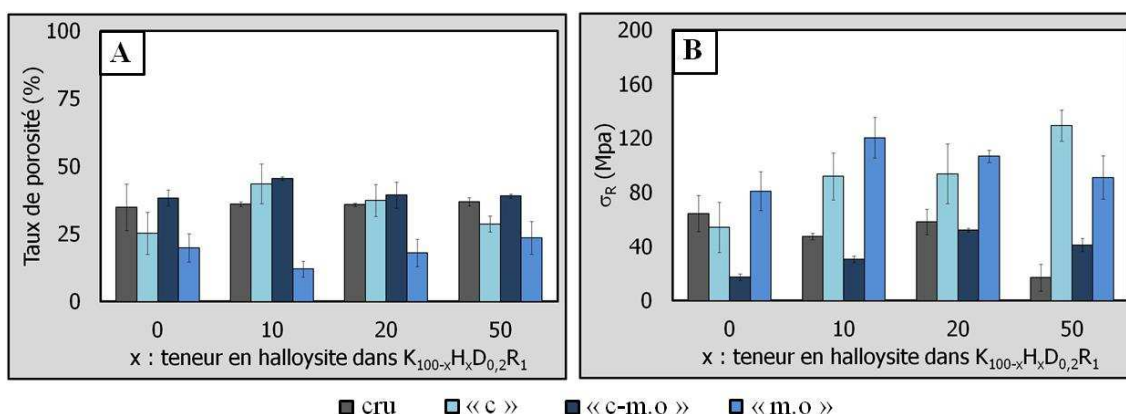


Figure IV. 33 : Influence de la voie de frittage et du cycle thermique sur
A- le taux de porosité et B- la contrainte à la rupture des bandes $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$

D'après la **Figure IV. 33A**, le taux de porosité des bandes « c-m.o » vaut approximativement 40 % et ce quelle que soit la teneur en halloysite. Cette valeur légèrement plus élevée que celles des bandes en cru explique en partie les faibles valeurs de contrainte à la rupture des bandes « c-m.o » comprises entre 20 MPa (absence d'halloysite) et 50 MPa ($K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$) (**Figure IV. 33B**). Le traitement « c » semble plus propice au renforcement des bandes puisqu'à titre d'exemple, les bandes $K_{90}H_{10}D_{0,2}R_1$ « c » et « c-m.o » présentent un taux de porosité d'environ 40 % mais des valeurs de contrainte à la rupture respectivement égales à 90 et 30 MPa. Compte tenu de l'efficacité du traitement « c », la rampe de montée en température du traitement « c-m.o » ($25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) s'avère trop élevée, limitant ainsi la densification et l'évolution structurale propice au renforcement des bandes.

La **Figure IV. 33A** prouve que le traitement « m.o » garantit un taux de porosité bien plus bas que dans le cas des bandes en cru ou ayant été soumises aux traitements « c » et « c-m.o ». Le taux de porosité des bandes dépourvues d'halloysite et ayant été traitées par voie

micro-ondes vaut approximativement 20 %. L'ajout de 10 % en masse d'halloysite minimise le taux de porosité à 12 %. L'augmentation ultérieure de la teneur en halloysite engendre une augmentation progressive du taux de porosité qui atteint 20 %.

Les valeurs de contrainte à la rupture des bandes ayant subi le traitement « m.o » évoluent de la même manière. D'après la **Figure IV. 33B**, la voie micro-ondes est la seule à être propice à une augmentation de la contrainte à la rupture des bandes dépourvues d'halloysite (80 MPa au lieu de 64 MPa en l'absence de traitement thermique). Pour une teneur de 10 % en masse d'halloysite, la voie micro-ondes maximise la contrainte à la rupture à 120 MPa, valeur quasiment équivalente à celles des bandes $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$ soumises au traitement « c ». Une augmentation ultérieure de la teneur en halloysite s'avère néfaste à la contrainte à la rupture des bandes traitées par voie micro-ondes. A ce propos, la résistance à la rupture de $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$ (90 MPa) se rapproche de celle de $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$. Le **Tableau IV. 3** récapitule les teneurs en halloysite les plus efficaces à l'amélioration des propriétés mécaniques.

Tableau IV. 3 : Teneur en halloysite idéale à la minimisation du taux de porosité et à la maximisation de la contrainte à la rupture

Traitement	x (% en masse)	Taux de porosité (%)	σ_R (MPa)
cru	0	35±8.6	64±13
« m.o »	10	12±2.9	120±15
« c-m.o »	20	40±4.8	52±1
« c »	50	29±3.0	129±11

Le **Tableau IV. 3** montre que les traitements thermiques testés et combinés à la présence d'halloysite sont bénéfiques à l'amélioration de la résistance à la rupture des bandes. Une teneur croissante en halloysite est propice au renforcement des bandes frittées par la voie conventionnelle (« c » et « c-m.o »). Cependant, ce mode de frittage ne favorise pas une densification suffisamment prononcée puisque les taux de porosité excèdent 30 %.

En revanche, la voie micro-ondes ne nécessite que 10 % en masse d'halloysite pour garantir une résistance à la rupture élevée et un taux de porosité significativement diminué.

Ce mode de frittage plus rapide représente un bon compromis quant au renforcement et à la densification des bandes.

4.1.2 Analyse statistique de la contrainte à la rupture

Influence du mode de frittage et de la présence d'halloysite

La **Figure IV. 34** met en exergue l'évolution du module de WEIBULL sous l'effet de deux formulations extrêmes ($K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$) et du mode de traitement thermique (« c » ou « m.o »).

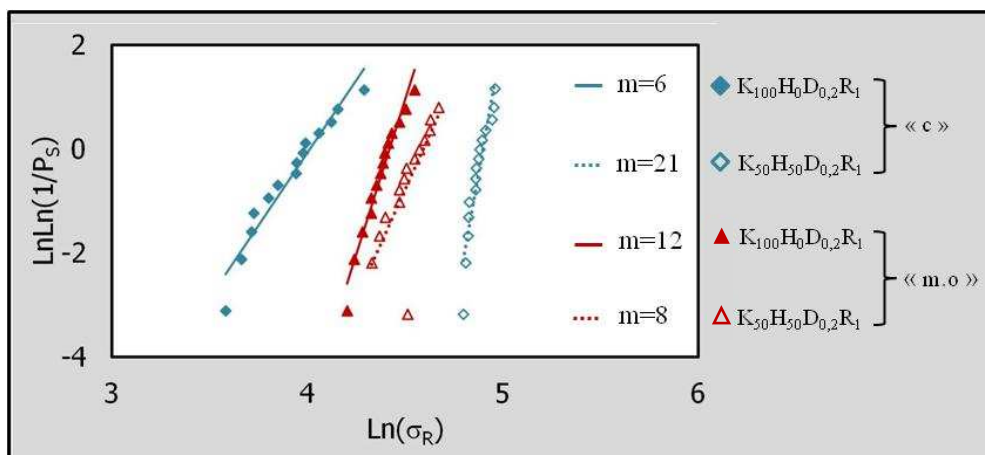


Figure IV. 34 : Analyse statistique de la contrainte à la rupture des bandes $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ et $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$ traitées par « c » ou « m.o »

La pente de chaque droite (**Figure IV. 34**) obtenue par interpolation linéaire correspond au module de WEIBULL d'un lot d'éprouvettes considéré. Dans le cas du frittage conventionnel, le module des bandes dépourvues d'halloysite égal à 6 est bien plus faible que celui des bandes contenant autant de kaolin que d'halloysite ($m=21$). Les céramiques traditionnelles ou techniques présentent généralement des modules de WEIBULL respectivement compris entre 5 et 10 ou entre 15 et 20. Plus le module de WEIBULL est élevé et moins les valeurs de contrainte à la rupture sont dispersées. Par conséquent, la présence d'halloysite utilisée lors du frittage conventionnel procure des bandes plus homogènes.

La voie micro-ondes a permis de doubler la valeur du module de WEIBULL des bandes ne contenant que du kaolin mais a en contrepartie considérablement diminué celui de $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$. La chaleur se propageant du centre en direction de la surface du matériau tend à dégrader l'homogénéité des bandes contenant une forte teneur en halloysite. Indépendamment du pourcentage en halloysite, la voie micro-ondes favorise des modules de WEIBULL plus élevés que celui des bandes $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$ ayant subi le traitement « c ».

4.1.3 Microstructure

4.1.3.1 Voie micro-ondes

Influence de la teneur en halloysite

La **Figure IV. 35** s'intéresse à l'influence de la teneur en halloysite sur la microstructure des bandes $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$ ayant subies le traitement « m.o ».

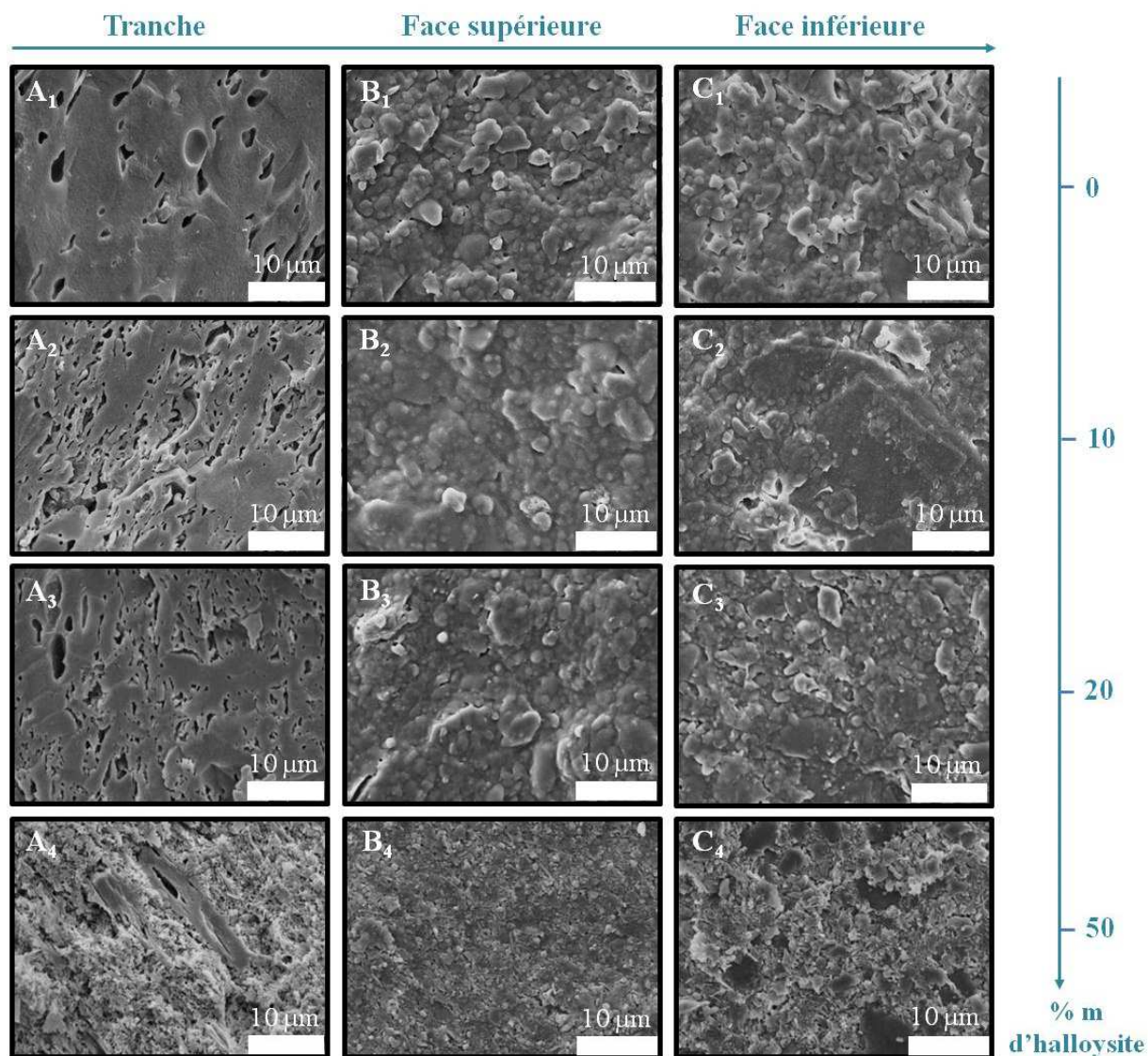


Figure IV. 35 : Influence du frittage « m.o » à 1200°C sur la microstructure de la
 A- tranche ; B- face supérieure et C- face inférieure de
 1- $K_{100}H_0D_{0,2}R_1$; 2- $K_{90}H_{10}D_{0,2}R_1$; 3- $K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$ et 4- $K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$

De manière générale, la **Figure IV. 35** montre que la voie micro-ondes conduit à une densification significative des matériaux et ce plus particulièrement lorsque x est inférieur ou égal à 20 % en masse. Cette densification marquante témoigne d'un état avancé de frittage.

Concernant la microstructure de la tranche des bandes, des pores faiblement texturés et pouvant atteindre 5 µm (**Figure IV. 35A₁**) sont probablement à l'origine d'une contrainte à la rupture inférieure à 100 MPa. D'après la **Figure IV. 35A₂**, la présence de 10 % en masse d'halloysite favorise la formation de pores allongés orientés les uns par rapport aux autres et propices au renforcement des bandes (**Tableau IV. 3**). Pour une teneur de 20 % en masse

d'halloysite, la **Figure IV. 35A₃** révèle la présence de pores excédant 6 μm et le taux de porosité de la bande plus élevé comparé à celui de $\text{K}_{90}\text{H}_{10}\text{D}_{0,2}\text{R}_1$ (**Tableau IV. 3**) explique en partie la baisse de la résistance à la rupture. Pour une teneur de 50 % en masse d'halloysite, la **Figure IV. 35A₃** montre un état de densification très hétérogène. Il en ressort qu'une teneur élevée en halloysite limite significativement la densification des bandes traitées par voie micro-ondes. Une portion minoritaire de la microstructure semble densifiée mais la majeure partie est constituée de plaquettes argileuses provoquant une augmentation du taux de porosité et par conséquent la baisse de la résistance à la rupture.

Les microstructures des faces supérieure et inférieure (**Figure IV. 35B** et **Figure IV. 35C**) confirment l'état de densification plus avancé dans le cas où x est inférieur ou égal à 20 % en masse (plus particulièrement lorsque x vaut 10 % en masse). La **Figure IV. 35C₁** semble montrer qu'en l'absence d'halloysite, la surface inférieure semble plus densifiée que la face supérieure (**Figure IV. 35B₁**). En revanche, la présence d'halloysite semble limiter la densification de la face inférieure des bandes (**Figure IV. 35C₂₋₃₋₄**).

Influence du mode de traitement thermique

Après avoir mis en exergue l'influence de la teneur en halloysite sur les bandes traitées par voie micro-ondes, il s'agit à présent de comparer l'effet des traitements en cru, « c », « c-m.o » et « m.o » sur les microstructures des formulations propices (**Tableau IV. 3**) au renforcement des bandes (**Figure IV. 36**).

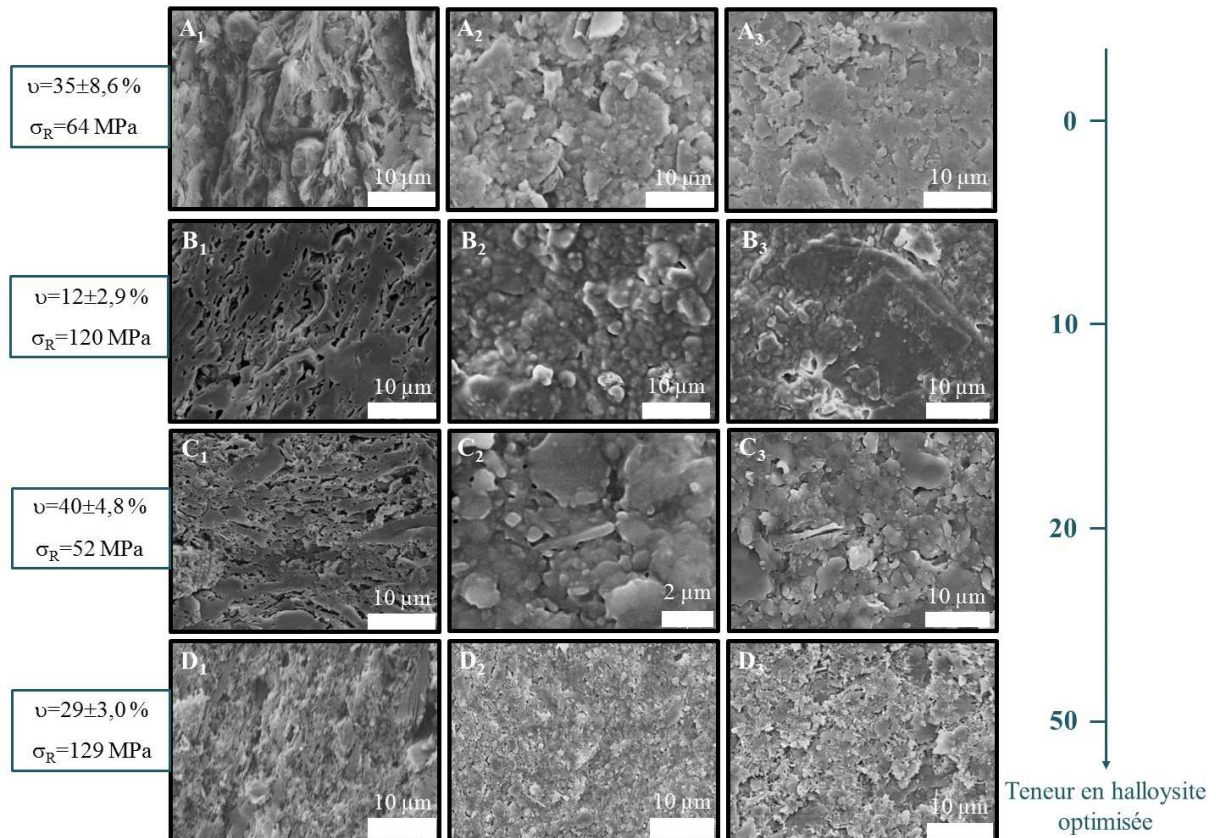


Figure IV. 36 : Microstructure de la
 1- tranche ; 2- face supérieure et 3- face inférieure
 A- **en cru** ($K_{100}H_0D_{0,2}R_1$) ; B- « **m.o** » ($K_{90}H_{10}D_{0,2}R_1$) ;
 C- « **c-m.o** » ($K_{80}H_{20}D_{0,2}R_1$) et D- « **c** » ($K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$)

Dans le cas des matériaux en cru (**Figure IV. 36**), l'absence d'halloysite favorise l'orientation des particules les uns par rapport aux autres conférant ainsi aux bandes des propriétés d'usage conformes à la littérature.

Comparé aux voies « c-m.o » et « c », le traitement « m.o » développe un état avancé de densification (**Figure IV. 36B**). Les **Figure IV. 36B₁** et **Figure IV. 36B₂** révèlent respectivement la présence de pores allongés orientés dans la même direction et la coalescence des grains. Une telle amélioration de la microstructure confirme les valeurs de résistance à la rupture et du taux de porosité.

Dans le cas du traitement « c-m.o », les **Figure IV. 36C** suggèrent un début de densification sur une partie des bandes. Les pores de formes irrégulières sont faiblement texturés les uns par rapport aux autres. La coalescence des grains n'est pas aussi significative qu'en micro-ondes. L'état de la microstructure des bandes et les propriétés qui en découlent

sont certainement dus à une rampe de montée en température trop élevée pour être utilisée en frittage conventionnel.

Malgré un rapprochement significatif des feuillets argileux (**Figure IV. 36D**), le traitement « c » ne semble pas favoriser la formation de liquide et maintient une porosité inter-plaquettes expliquant ainsi la légère baisse du taux de porosité par rapport aux matériaux en cru.

4.1.3.2 Propriétés superficielles

Compte tenu des résultats peu prometteurs obtenus lors de l'utilisation du traitement thermique « c-m.o », la **Figure IV. 37** présente les valeurs de rugosité des faces supérieure et inférieure des céramiques en cru et traitées selon « c » ou « m.o ».

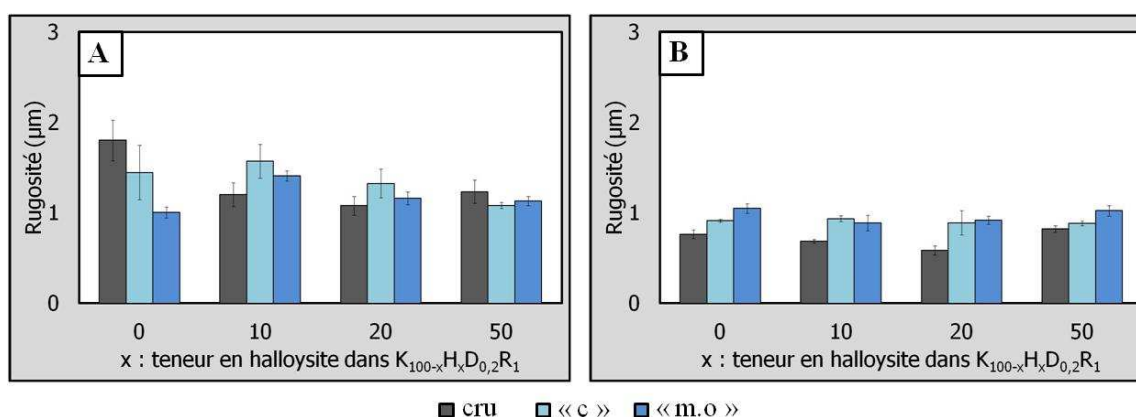


Figure IV. 37 : Influence de la teneur en halloysite et du mode de traitement thermique sur les valeurs de rugosité des faces A- supérieure et B- inférieure des bandes $K_{100-x}H_xD_{0,2}R_1$

En comparaison à la voie conventionnelle, la **Figure IV. 37** montre que le traitement « m.o » abaisse les valeurs de rugosité de la face supérieure des formulations contenant une teneur en halloysite inférieure ou égale à 20 % en masse. En contrepartie, la voie micro-ondes augmente légèrement les valeurs de rugosité de la face inférieure des bandes.

Dans le cas de la face supérieure, l'absence d'halloysite dans les formulations traitées par « m.o » contribue à la baisse significative de la rugosité qui atteint $1,1 \mu\text{m}$ au lieu de $1,8 \mu\text{m}$ dans le cas de la même formulation en cru. Pour des teneurs en halloysite comprises entre 10 et 20 % en masse, un traitement thermique engendre l'augmentation de la rugosité. Cette

augmentation est néanmoins moindre dans le cas de la voie « m.o ». La formation de liquide est plus importante lors du traitement « m.o » ce qui engendre une surface moins rugueuse que lors du traitement « c ». Pour une teneur de 50 % en masse d'halloysite, les valeurs de rugosité des bandes céramiques traitées selon « c » ou « m.o » sont approximativement égales. Il semblerait que l'effet de l'halloysite l'emporte sur celui du mode de traitement thermique.

Les valeurs de rugosité de la face inférieure des bandes sont légèrement supérieures dès lors qu'un traitement thermique est appliqué aux matériaux. En effet, l'étape de déliantage a éliminé la pellicule de liant qui s'était formée et qui épousait la forme du film Mylar sur lequel reposait la face inférieure des bandes. Néanmoins, aucune autre conclusion ne peut être émise compte tenu des valeurs de rugosité quasi identiques dans le cas des deux traitements « c » et « c-m.o ».

5 Conclusions

Cette dernière voie de recherche visait à comparer l'influence du mode de traitement thermique sur les propriétés d'usage des céramiques silicatées. La présence d'une teneur croissante en halloysite s'est avérée propice au renforcement des bandes ayant subi le traitement « c » mais quelque peu néfaste aux bandes traitées par voie « m.o ». Ce mode de traitement thermique ne nécessite que 10 % en masse d'halloysite pour garantir des propriétés d'usage optimales. Le **Tableau IV. 4** récapitule les propriétés d'usage des formulations des céramiques les plus prometteuses.

Tableau IV. 4 : Propriétés d'usage des céramiques les plus prometteuses traitées par « c » et « m.o »

Formulation optimale	σ_R (MPa)	Rugosité (μm)		Taux de porosité (%)	m
		Sup.	Inf.		
$K_{90}H_{10}D_{0,2}R_1$ « m.o »	120	1,4	0,9	12	≈ 12
$K_{50}H_{50}D_{0,2}R_1$ « c »	129	1,1	0,9	29	21

Conclusions et Perspectives

Des céramiques mixtes à base de kaolin et d'halloysite ont été mises en forme par le procédé de coulage en bande propice à l'organisation de la microstructure. En préalable, l'optimisation de la dispersion des suspensions en milieu aqueux est une étape indispensable compte tenu des teneurs élevées en matières premières sèches (de l'ordre de 60 % en masse).

Dans le cas des suspensions aqueuses non dispersées contenant 100 % de kaolin ou d'halloysite, les distributions granulométriques sont respectivement monomodale et bimodale s'échelonnant entre 0,8 et 80 μm et entre 0,05 et 10 μm seulement pour l'halloysite. Le potentiel zêta des suspensions contenant 100 % de kaolin avoisine -25 mV, contre des valeurs comprises entre -30 et -70 mV pour les suspensions d'halloysite en fonction de la valeur du pH. Le Dolaflux[®], dispersant à effet stérique, s'avère être adapté à la dispersion de ces suspensions et ce plus particulièrement dans le cas de l'halloysite. En effet, la taille des particules dans les suspensions après dispersion est comprise entre 0,03 et 2 μm , le potentiel zêta proche de -80 mV et ce quelle que soit la valeur du pH. Notons qu'une teneur en Dolaflux[®] égale à 0,2 % en masse, correspond à la quantité optimale à la dispersion des suspensions et ce indépendamment de la surface spécifique des poudres de départ (28 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour l'halloysite contre simplement 12 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour le kaolin). En effet, la morphologie tubulaire de l'halloysite limite l'accessibilité des sites d'adsorption du dispersant.

Dans le cas des suspensions aqueuses mixtes non dispersées, une teneur croissante en halloysite (de 0 à 50 % en masse) engendre une augmentation de la viscosité de 0,2 à 5 Pa.s. Au-delà de 50 % en masse, les valeurs de viscosité élevées des suspensions ne permettent pas la mise en œuvre convenable du coulage. Les teneurs en halloysite sélectionnées pour la suite sont égales à 0 ; 10 ; 20 et 50 % en masse. Indépendamment de la teneur en halloysite, la quantité en Dolaflux[®] conduisant à la minimisation de la viscosité, et par conséquent, au meilleur état de dispersion des suspensions, vaut 0,2 % en masse.

L'ajout conjoint d'un liant et d'un plastifiant est nécessaire à l'obtention d'une suspension de coulage en bande. Plusieurs rapports liant/plastifiant (0,4 ; 0,5 ; 0,67 et 1) ont été testés dans les suspensions dispersées ne contenant que du kaolin. Un rapport décroissant

diminue les valeurs de viscosité des suspensions de 1,7 à 0,9 Pa.s. Dans le cas des suspensions dispersées mixtes, deux rapports (0,5 et 1) ont été testés. La baisse du rapport couplée à une teneur élevée en halloysite (50 % en masse) provoque la chute significative de la viscosité à 0,3 Pa.s au lieu de 0,9 Pa.s dans le cas d'une suspension ne contenant que du kaolin. Une telle baisse de la viscosité limite l'aptitude de mise en forme des matériaux par coulage en bande.

L'étude du comportement en température des matériaux menée d'une part par analyses thermique-différentielle et thermogravimétrique a permis d'optimiser les vitesses de montée en température (comprise entre $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) adoptées lors d'un traitement thermique conventionnel. D'autre part, l'analyse thermodilatométrique a permis de sélectionner les températures finales de traitement thermique les plus pertinentes, c'est-à-dire à 850°C (déliantage terminé) ; 1000°C (réorganisation microstructurale) ; 1200°C (début de densification) et 1400°C (état avancé de densification). Les propriétés d'usage des matériaux ont donc été caractérisées en fonction de la température finale et du mode de traitement thermique (conventionnel et micro-ondes).

Une des voies d'amélioration des propriétés d'usage de bandes ne contenant que du kaolin, s'intéresse à l'influence d'une teneur croissante en plastifiant (diminution du rapport liant/plastifiant). Une teneur croissante en plastifiant s'avère néfaste sur les valeurs de contrainte à la rupture et le taux de porosité des bandes en cru. A titre d'exemple, dans le cas d'un rapport égal à 0,4, les valeurs de résistance à la rupture et du taux de porosité valent respectivement 37 MPa et 40 % au lieu de 64 MPa et 35 % dans le où le rapport vaut 1. Ces variations sont vraisemblablement dues à la morphologie tubulaire de l'halloysite. En revanche, un rapport décroissant est propice à l'amélioration des propriétés de bandes traitées à 1200°C puisque les valeurs de contrainte à la rupture et du taux de porosité valent respectivement environ 111 MPa et 22% dans le cas où le rapport vaut 0,4 alors qu'elles sont de l'ordre de 54 MPa et 25 % pour un rapport égal à 1. Un rapport égal à 0,4 est néanmoins peu propice à l'amélioration de l'état de surface puisque la rugosité de la face supérieure traitée à 1200°C ($1,7\ \mu\text{m}$) diffère sensiblement de celle des bandes en cru ($1,8\ \mu\text{m}$).

Une autre voie d'amélioration des propriétés d'usage de bandes contenant du kaolin consiste à substituer une partie du kaolin par de l'halloysite. Le **Tableau 1** récapitule les principaux résultats.

Tableau 1 : Evolution des propriétés d'usage de bandes ne contenant que du kaolin ou autant de kaolin que d'halloysite sous l'effet d'un traitement thermique à 1200°C

		100 % kaolin	50 % kaolin 50 % halloysite
Cru	σ_R (Mpa)	64	17
	Taux de porosité (%)	35	37
	Rugosité face supérieure (μm)	1,8	1,2
1200°C	σ_R (Mpa)	54	130
	Taux de porosité (%)	25	29
	Rugosité face supérieure (μm)	1,5	1,1

Sous l'effet d'un traitement thermique à 1200°C, la présence de 50 % en masse d'halloysite fait augmenter la valeur de la contrainte à la rupture à 130 MPa tout en abaissant la rugosité de surface à 1,1 μm contre 54 MPa et 1,5 μm dans le cas de bandes dépourvues d'halloysite. L'effet bénéfique de l'halloysite à 1200°C s'explique par la formation de petits pores orientés de forme allongée dont la taille moyenne n'excède pas 2,5 μm au lieu de 14 μm dans le cas de bandes composées uniquement de kaolin élaborées dans les mêmes conditions.

La dernière voie d'amélioration des propriétés d'usage des bandes est relative à l'influence du mode de traitement thermique (conventionnel et micro-ondes). La rampe de montée en température adoptée lors du frittage micro-ondes a été fixée à 25°C.min⁻¹ de manière à pouvoir reproduire à l'identique le cycle thermique lors du frittage conventionnel. Les propriétés obtenues dans le cas d'un cycle thermique conventionnel avec une vitesse de montée en température élevée (25°C.min⁻¹) ne sont pas satisfaisantes. En effet, la contrainte à la rupture des matériaux maximale est obtenue lors de l'utilisation de 20 % en masse d'halloysite et vaut 52 MPa contre 58 MPa dans le cas des matériaux en cru. Le taux de porosité reste approximativement égal à celui des matériaux en cru c'est-à-dire à 37 %. Dans le cas d'un traitement thermique par voie micro-ondes, la teneur en halloysite idéale à l'optimisation des propriétés de bandes est de 10 % en masse. En effet, dans ces conditions, la

contrainte à la rupture, le taux de porosité et la rugosité de surface valent respectivement 120 MPa, 12 % et 1,4 μm au lieu de 47 MPa, 36 % et 1,2 μm dans le cas des bandes en cru. Le frittage micro-ondes favorise une meilleure densification que le frittage conventionnel compte tenu du taux de porosité abaissé à 12% au lieu de 29 % (**Tableau 1**).

Les teneurs en halloysite et le mode de traitement thermique bénéfiques à l'amélioration des propriétés d'usage des céramiques mixtes sont :

- 50 % en masse d'halloysite combinés à un traitement thermique conventionnel optimisé à 1200°C ($\sigma_R=130$ MPa ; taux de porosité=29 % et rugosité=1,1 μm) ;
- 10 % en masse d'halloysite combinés à un traitement thermique par voie micro-ondes ($\sigma_R=120$ MPa ; taux de porosité=12 % et rugosité=1,4 μm).

L'analyse statistique de WEIBULL met en évidence ces deux paramètres prépondérants : la teneur en halloysite et le mode de traitement thermique. Dans le cas d'un traitement thermique conventionnel, l'augmentation de 0 à 50 % en masse d'halloysite se traduit par une variation du module de WEIBULL de 6 à 21. Cette évolution signifie que les valeurs de contrainte à la rupture sont moins dispersées, que la microstructure est plus homogène et mieux contrôlée d'une bande à une autre et que le procédé d'élaboration est mieux maîtrisé. Dans le cas d'un traitement thermique par voie micro-ondes, le module de WEIBULL maximal ($m=12$) est obtenu pour des céramiques dépourvues d'halloysite.

Compte tenu des résultats peu prometteurs obtenus dans le cas d'un traitement thermique conventionnel présentant une vitesse de montée en température identique à la voie micro-ondes (25°C.min⁻¹), il serait judicieux de pouvoir faire varier un nombre de paramètres relatifs au frittage micro-ondes plus importants, en adoptant une vitesse de montée en température bien plus élevée de l'ordre de 60°C.min⁻¹. Des mesures de conductivité thermique, propriété très sensible à la microstructure des matériaux céramiques, pourraient également être réalisées sur les matériaux obtenus. Ces mesures permettraient probablement d'expliquer les différences de propriétés obtenues selon le mode de frittage.

Bibliographie

- [1] G. Lecomte-Nana, A. Mokrani, N. Tessier-Doyen, K. Boussois, and H. Goure-Doubi, "Texturation of model clay materials using tape casting and freezing," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 8, pp. 9047–9053, 2013.
- [2] K. Boussois, S. Deniel, N. Tessier-Doyen, D. Chateigner, C. Dublanche-Tixier, and P. Blanchart, "Characterization of textured ceramics containing mullite from phyllosilicates," *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 5, pp. 5327–5333, 2013.
- [3] K. Boussois, "Céramiques silicatées à résistance mécanique et ténacité élevées," Université de Limoges, 2013.
- [4] B. Singh, "Why Does Halloysite Roll?—A New Model," *Clays Clay Miner.*, vol. 44, no. 2, pp. 191–196, 1996.
- [5] J. Xu and G. Zhang, "Unique morphology and gradient arrangement of nacre's platelets in green mussel shells," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 52, no. 1, pp. 186–193, 2015.
- [6] F. Zuo, A. Badev, S. Saunier, D. Goeuriot, R. Heuguet, and S. Marinel, "Microwave versus conventional sintering: Estimate of the apparent activation energy for densification of α -alumina and zinc oxide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 12, pp. 3013–3110, 2014.
- [7] F. Gridi-bennadji, "Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite - kaolinite," Université de Limoges, 2007.
- [8] F. Bergaya, B. K. G. Theng, and G. Lagaly, *Handbook of Clay Science*, vol. 1. Elsevier, 2006, p. 1246.
- [9] A. Mecif, "Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon," Université Mentouri Constantine, 2010.
- [10] B. Rotenberg, "Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles," Université de Pierre et Marie Curie Paris 6, 2007.
- [11] S. Galdaneo, "Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe,Co) dans une matrice de cuivre," Université Paris 7 - Denis Diderot, 2001.
- [12] J. M. Hartwell, "The Diverse Uses of Montmorillonite," *Clay Miner.*, vol. 6, no. July, pp. 111–118, 1965.
- [13] N. Bouzidi, "Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson," Université de Bajaia et l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012.
- [14] E. Errais, "Réactivité de surface d'argiles naturelles - Etude de l'adsorption de colorants anioniques," Université de Strasbourg, 2011.
- [15] J. Soro, "Elaboration par coulage en bande et caractérisation de composites fibreux à matrice à base de ciment alumineux," Université de Limoges, 2005.
- [16] D. L. Bish, "Rietveld Refinement of Non-Hydrogen Atomic Positions in Kaolinite," *Clays Clay Miner.*, vol. 37, pp. 289–296, 1989.
- [17] G. Laure and N. Koumtoudji, "Thèse," 2004.
- [18] M. M. A. Rahimi, *Technology of ceramics*. 1989, p. 572.
- [19] R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikawad, and B. K. Panda, "Review article halloysite nanotubes and applications: A review," *J. Adv. Sci. Res.*, vol. 3, no. 2, pp. 25–29, 2012.
- [20] S. Delaunay, "Réactivité de la magnétite dans les conditions représentatives du circuit secondaire des réacteurs à eau sous pression," Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2010.

- [21] H. Schmitt, N. Creton, K. Prashantha, J. Soulestin, M. Lacrampe, and P. Krawczak, "Preparation and Characterization of Plasticized Starch/Halloysite Porous Nanocomposites Possibly Suitable for Biomedical Applications," *Appl. Polym. Sci.*, vol. 41341, pp. 1–9, 2015.
- [22] N. L. Bowen and J. W. Greig, "THE SYSTEM: $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 7, no. 4, pp. 238–254, 1924.
- [23] P. F. Becher, "Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 2, pp. 255–269, 1991.
- [24] R. D. Nixon, D. A. Koester, S. Chevacharoenkul, and R. F. Davis, "Steady-State Creep of Hot-Pressed SiC Whisker-Reinforced Silicon Nitride," vol. 37, pp. 313–328, 1990.
- [25] S. Prochazka and F. J. Klug, "Infrared-Transparent Mullite Ceramic," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, no. 12, pp. 874–880, 1983.
- [26] C. Y. Chen, G. S. Lan, and W. H. Tuan, "Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts," *Ceram. Int.*, vol. 26, pp. 715–720, 2000.
- [27] Y. F. Chen, M. C. Wang, and M. H. Hon, "Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, pp. 2389–2397, 2004.
- [28] R.M. Torres Sánchez, E. Basaldella, and J. Marco, "The Effect of Thermal and Mechanical Treatments on Kaolinite: Characterization by XPS and IEP Measurements.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 215, pp. 339–344, 1999.
- [29] G. W. Brindley and M. Nakahira, "Evidence for a Variable Long-range Order in Nearly Anhydrous Gamma Alumina," *Nature*, vol. 183, no. 4675, pp. 1620–1620, 1959.
- [30] D. N. Marjorie, B. D. Patrick, "Dévitrification et altération supergène d'une rhyolite (bassin du Paraná, Brésil): mécanismes et bilans géochimiques," *C.R. Geoscience*, 2004. .
- [31] K. Okada and N. Otuska, "Synthesis of Mullite Whiskers and Their Application in Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 10, pp. 2414–2418, 1991.
- [32] J. Sanz, A. Madani, J. M. Serratos, J. S. Moya, and S. Aza, "Aluminum-27 and Silicon-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, no. 10, pp. C418–C421, 1988.
- [33] J. A. Pask and A. P. Tomsia, "Formation of Mullite from Sol-Gel Mixtures and Kaolinite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, no. 10, pp. 2367–2373, 1991.
- [34] E. F. R. Roy, M. Croy, "New data on thermal decomposition of kaolinite and halloysite," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 6, pp. 198–205, 1955.
- [35] B. Derjaguin and L. Landau, "Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 43, no. 1–4, pp. 30–59, 1993.
- [36] E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Eindhoven, 1948.
- [37] L. J. Gauckler, T. Graule, and F. Baader, "Ceramic forming using enzyme catalyzed reactions," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 61, pp. 78–102, 1999.
- [38] N. A. M. Besseling, "Theory of Hydration Forces between Surfaces," *Langmuir*, vol. 13, no. 24, pp. 2113–2122, 1997.
- [39] R. J. Hunter, *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications*. 2013, p. 398.
- [40] B. Helnan-Moussa, "Influence de la température sur la thixotropie des bétons autoplaçants," Université d'Artois, 2009.
- [41] R. E. Mistler, "Tape casting: Past, present, potential," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, vol. 77, no. 10, pp. 82–86, 1998.

- [42] C. Bonhomme, "Elaboration par coulage en bande et étude d'une cellule SOFC fonctionnant à 700°C," Université de Limoges, 2008.
- [43] J. Kiennemann, "Comprtement dans l'eau d'alumines issues du procédé Bayer : application au coulage en bande en milieu aqueux," Université de Limoges, 2004.
- [44] P. Boch, *Propriétés et applications des céramiques*, Lavoisier. 2001.
- [45] M. Descamps, "Le Coulage en bande et ses applications. Influence des caractéristiques granulaires des poudres céramiques sur les propriétés des bandes," Université de Valenciennes, 1996.
- [46] J. A. Lewis, K. A. Blackman, A. L. Ogden, J. A. Payne, and L. F. Francis, "Rheological Property and Stress Development during Drying of Tape-Cast Ceramic Layers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 12, pp. 3225–3234, 1996.
- [47] G. Cizeron, "Le frittage sous son aspect physico-chimique," *Industrie Céramique*, 1968.
- [48] W. Jiang and K. Yastui, "Transaction on plasma science," vol. 26, no. 5, p. 1498, 1998.
- [49] W. Smykatz-Kloss, *Differential thermal analysis*. 1974, p. 185.
- [50] T. Son Vu, "Rhéologie des suspensions non newtoniennes," Université de Paris Est, 2011.
- [51] P. Shankar, J. Teo, Y. K. Leong, A. Fourie, and M. Fahey, "Adsorbed phosphate additives for interrogating the nature of interparticles forces in kaolin clay slurries via rheological yield stress," *Adv. Powder Technol.*, vol. 21, pp. 380–385, 2010.
- [52] F. Mietta, C. Chassagne, and J. C. Winterwerp, "Shear-induced flocculation of a suspension of kaolinite as function of pH and salt concentration," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, no. 1, pp. 134–141, 2009.
- [53] C. Chassagne, F. Mietta, and J. C. Winterwerp, "Electrokinetic study of kaolinite suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 336, no. 1, pp. 352–359, 2009.
- [54] A. F. Kirstein and R. M. Woolley, "Symmetrical bending of thin circular elastic plates on equally spaced point supports," *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. C Eng. Instrum.*, vol. 71C, no. 1, p. 1, 1967.
- [55] J. C. Glandus, "Meaning of the biaxial flexure tests of discs for strength measurements," *Le J. Phys. Colloq.*, vol. 47, no. C1, pp. C1–595–C1–600, 1986.
- [56] N. Tessier-doyen, "Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles," Université de Limoges, 2003.
- [57] K. Haidar, "Modélisation De L'Endommagement Des Structures En Béton – Approches Numeriques Et Effet De La Microstructure Sur Les Proprietes De Rupture," 2002.
- [58] K. Léon, C. Peyratout, J. Bonnet, A. Smith, and A. Jacquet, "Surface properties of kaolin and illite suspensions in concentrated calcium hydroxide medium," vol. 307, pp. 101–108, 2007.
- [59] N. Houta, G. L. Lecomte-Nana, N. Tessier-Doyen, and C. Peyratout, "Dispersion of phyllosilicates in aqueous suspensions: Role of the nature and amount of surfactant," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 425, pp. 67–74, 2014.
- [60] V. Gupta, M. A. Hampton, J. R. Stokes, A. V. Nguyen, and J. D. Miller, "Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 359, no. 1, pp. 95–103, 2011.
- [61] H. Lun, J. Ouyang, and H. Yang, "Enhancing dispersion of halloysite nanotubes via chemical modification," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 41, pp. 281–288, 2014.
- [62] F. Andreola, E. Castellini, J. M. F. Ferreira, S. Olhero, and M. Romagnoli, "Effect of sodium hexametaphosphate and ageing on the rheological behaviour of kaolin dispersions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 31, pp. 56–64, 2006.

- [63] D. Penner and G. Lagaly, "Influence of anions on the rheological properties of clay mineral dispersions," *Appl. Clay Sci.*, vol. 19, pp. 131–142, 2001.
- [64] A. J. Ayadi, C. Pagnoux, and S. Baklouti, "Kaolin-poly(methacrylic) acid interaction: Polymer conformation and rheological behavior," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 14, pp. 456–461, 2011.
- [65] A. Lungu, F. X. Perrin, L. Belec, A. Sarbu, and M. Teodorescu, "Kaolin/poly(acrylic acid) composites as precursors for porous kaolin ceramics," *Appl. Clay Sci.*, vol. 62–63, pp. 63–69, 2012.
- [66] S. Zhao, S. Qiu, Y. Zheng, L. Cheng, and Y. Guo, "Synthesis and characterization of kaolin with polystyrene via in-situ polymerization and their application on polypropylene," *Mater. Des.*, vol. 32, no. 2, pp. 957–963, 2011.
- [67] M. Plötze, R. Zumsteg, and A.M. Puzrin, "Effects of dispersing foams and polymers on the mechanical behaviour of clay pastes," *Géotechnique*, vol. 63, no. 11, pp. 920–933, 2013.
- [68] M. Koriko, "Extraction, caractérisation et réactivité chimique des substances humiques naturelles avec les phosphates de Hahotoe-Kpogame et leurs propriétés photodégradantes," Universités de Lome et de Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 2010.
- [69] B. Eyheraguibel, "Caractérisation Des Substances Humiques," Institut National Polytechnique de Toulouse, 2004.
- [70] B. J. Bohnlein-maul, W. Sigmund, G. Wegner, W. H. Meyer, F. Hesel, K. Seitz, and A. Roosen, "The Function of Polymers in the Tape Casting of Alumina **," vol. 4, no. 2, 1992.
- [71] R. J. Nava Quintero, "Réduction de l'épaisseur des couches diélectriques à base de titanate de baryum pour condensateurs céramiques," Université de Toulouse 3 Paul Sabatier, 2011.
- [72] R. B. Schwarz and C. C. Koch, "Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of intermetallics," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 3, p. 146, 1986.
- [73] E. Romilliat, "Etude des modes d'action d'agents de mouture sur le broyage du clinker," Université Jean Monnet de Saint-Etienne et l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2006.
- [74] G. Brindley, J. Sharp, J. Patterson, and B. N. N. Achar, "Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes: I. Temperature and vapor pressure dependance of dehydroxylation of kaolinite," *Am. Mineral.*, vol. 52, pp. 201–211, 1967.
- [75] G. W. Brindley and M. Nakahira, "The kaolinite-mullite reaction series: I. Survey of outstanding problems II. Metakaolin III. The high temperature phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, pp. 311–324, 1959.
- [76] I. Horvath and G. Kranz, "A thermoanalytical study of high temperature dehydration of kaolinites with various structural arrangements," *Silikaty*, vol. 24, pp. 156–194, 1980.
- [77] A. Gualtieri, M. Bellotto, G. Artioli, and S. M. Dark, "Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: mullite formation," *Phys. Chem. Miner.*, vol. 22, pp. 215–222, 1995.
- [78] O. Castelein, "Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement du kaolin : application au frittage rapide," Université de Limoges, 2000.
- [79] F. Zuo, C. Carry, S. Saunier, S. Marinel, and D. Goeuriot, "Comparison of the microwave and conventional sintering of alumina: Effect of MgO doping and particle size," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, pp. 1732–1737, 2013.

- [80] F. Zuo, S. Saunier, C. Meunier, and D. Goeuriot, "Non-thermal effect on densification kinetics during microwave sintering of α -alumina," *Scr. Mater.*, vol. 69, no. 4, pp. 331–333, 2013.
- [81] R. R. Menezes, P. M. Souto, and R. H. G. A. Kiminami, "Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 190, no. 1–3, pp. 223–229, 2007.
- [82] Z. Huang, M. Gotoh, and Y. Hirose, "Improving sinterability of ceramics using hybrid microwave heating," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 209, no. 5, pp. 2446–2452, 2009.
- [83] T. Ebadzadeh, "Effect of mechanical activation and microwave heating on synthesis and sintering of nano-structured mullite," *J. Alloys Compd.*, vol. 489, no. 1, pp. 125–129, 2010.

Résumé

Ces travaux de thèse visent à améliorer la densification et la résistance à la rupture de céramiques silicatées élaborées principalement à partir de kaolin. Cette amélioration est effectuée en substituant une partie du kaolin par de l'halloysite. En effet, cette voie permet également de mettre en évidence l'influence de la morphologie et de l'organisation des particules sur les propriétés microstructurales.

Premièrement, la dispersion des suspensions contenant soit du kaolin soit un mélange de kaolin et d'halloysite, a été optimisée en réduisant la taille des agglomérats et en augmentant la valeur absolue du potentiel zêta. Deuxièmement, les paramètres (broyage, rapport liant/plastifiant...) contrôlant le procédé de mise en forme de coulage en bande ont également été optimisés. Enfin, l'influence de deux types de traitement thermique à 1200°C (frittage conventionnel et par voie micro-ondes) sur les propriétés mécaniques (contrainte à la rupture en flexion biaxiale) des matériaux finis a été mise en évidence.

Les résultats obtenus montrent que plusieurs compromis entre le taux de porosité, l'organisation de la microstructure et les propriétés mécaniques ont été obtenus i) soit avec un taux d'halloysite de 10 % en masse associée à un traitement thermique par voie micro-ondes à 1200°C ii) soit avec un taux de substitution d'halloysite égal à 50 % en masse associé à un frittage conventionnel à la même température.

Mots clés : kaolin, halloysite, dispersion, coulage en bande, frittage, microstructure, contrainte à la rupture

Dispersion of clays and sintering of silicate ceramics: relation between formulation, shaping process and final properties

Abstract

This thesis is devoted to improve both densification and stress to rupture values of silicate ceramics mainly elaborated from kaolin. This improvement is achieved by replacing a proportion of kaolin by halloysite. Indeed, this way also allows to highlight the influence of the shape of particles and their organization on microstructural properties.

First, the dispersion of suspensions containing only kaolin or a mixture of kaolin and halloysite was optimized by reducing the size of agglomerates and by increasing the absolute value of zeta potential. Second, parameters (milling, ratio binder/plasticizer...) controlling the tape casting shaping process were also optimized. Finally, the influence of two types of thermal treatment at 1200°C (conventional and micro-waves sintering) mechanical properties (stress to rupture determined by bixial bending tests) of final products was studied.

Results obtained show that several compromises regarding porosity, the organization of microstructure and mechanical properties i) a proportion equals to 10 mass % of halloysite combined with a micro-waves thermal treatment at 1200°C ii) a substitution content equals to 50 mass % of halloysite combined with a conventional thermal treatment at the same temperature.

Keywords: kaolin, halloysite, dispersion, tape-casting, sintering, microstructure, stress to rupture