



**HAL**  
open science

**Etude de la dispersion par voie aqueuse ou organique de  
mélanges de céramiques oxydes ou non-oxydes.  
Influence de la morphologie des grains.**

François Valdivieso

► **To cite this version:**

François Valdivieso. Etude de la dispersion par voie aqueuse ou organique de mélanges de céramiques oxydes ou non-oxydes. Influence de la morphologie des grains.. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne; Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1995. Français. NNT: . tel-01230273

**HAL Id: tel-01230273**

**<https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01230273v1>**

Submitted on 18 Nov 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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT ETIENNE  
N° d'ordre : 123 TD

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE PARIS

**THESE**

présentée par

**François VALDIVIESO**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR en SCIENCES et GENIE des MATERIAUX**

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris  
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

*Etude de la dispersion par voie aqueuse ou organique de mélanges de  
céramiques oxydes ou non oxydes. Influence de la morphologie des grains.*

soutenue à Saint-Etienne, le 15 Février 1995

composition du Jury

Président :	<b>M. J.C. MUTIN</b>	Professeur, Université de Bourgogne, Dijon
Rapporteurs :	<b>M. T. CHARTIER</b> <b>M. J.C. MUTIN</b>	Chargé de recherche, ENSCI, Limoges Professeur, Université de Bourgogne, Dijon
Examineurs :	<b>Mlle. H. BURLET</b> <b>M. G. MOORGAT</b> <b>M. F. THEVENOT</b> <b>M. P. GOEURIOT</b>	Maître assistant, ENSMP, Paris Chef de Projet, CRIBC, Mons (Belgique) Directeur de recherche, ENSMSE, St-Etienne Maître de recherche, ENSMSE, St-Etienne
Invité :	<b>M. M. SPRUMONT</b>	Ingénieur, Céramiques Desmarquets, Paris



ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT ETIENNE  
N° d'ordre : 123 TD

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE PARIS

**THESE**

présentée par

**François VALDIVIESO**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR en SCIENCES et GENIE des MATERIAUX**

de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris  
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

*Etude de la dispersion par voie aqueuse ou organique de mélanges de  
céramiques oxydes ou non oxydes. Influence de la morphologie des grains.*

soutenue à Saint-Etienne, le 15 Février 1995

composition du Jury

Président :	<b>M. J.C. MUTIN</b>	Professeur, Université de Bourgogne, Dijon
Rapporteurs :	<b>M. T. CHARTIER</b> <b>M. J.C. MUTIN</b>	Chargé de recherche, ENSCI, Limoges Professeur, Université de Bourgogne, Dijon
Examineurs :	<b>Mlle. H. BURLET</b> <b>M. G. MOORGAT</b> <b>M. F. THEVENOT</b> <b>M. P. GOEURIOT</b>	Maître assistant, ENSMP, Paris Chef de Projet, CRIBC, Mons (Belgique) Directeur de recherche, ENSMSE, St-Etienne Maître de recherche, ENSMSE, St-Etienne
Invité :	<b>M. M. SPRUMONT</b>	Ingénieur, Céramiques Desmarquets, Paris



*Ce travail a été réalisé au laboratoire Céramiques Spéciales de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.*

*Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur François THEVENOT pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail.*

*Que Monsieur Patrice GOEURIOT, sous la direction duquel j'ai effectué ce travail, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour les encouragements et les précieux conseils qu'il n'a cessé de prodiguer.*

*Je voudrais remercier aussi Madame Dominique GOEURIOT, pour les conseils scientifiques et techniques qu'elle a apporté à ce travail.*

*Je suis particulièrement honoré que Monsieur J.C MUTIN, Directeur de recherche à l'Université de Bourgogne de Dijon, ait accepté la présidence du jury.*

*Mes remerciements vont également à Madame H. BURLET, chargée de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, MM T. CHARTIER, chargé de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramiques Industrielles de Limoges et G. MOORGAT, Chef de projet au Centre de Recherche de l'Industrie Belge de la Céramique à Mons (B), qui ont accepté la difficile tâche d'examiner et de juger ce travail.*

*Je suis reconnaissant à Monsieur M. SPRUMONT, Ingénieur de recherche chez Céramiques Techniques Desmarquest, d'avoir apporté un aspect industriel lors de la discussion pendant la soutenance.*

*Ce travail n'aurait pu se dérouler dans de bonnes conditions sans l'aide technique de Gaby, René et Danièle, et sans l'aide de Marie-Claude qui a dactylographié cette thèse.*

*Que mes camarades de recherche au sein du laboratoire Céramiques Spéciales (Eric, Jean-François, Alain, Arielle, Krzysztof, César, Cécile, Djamel, Alice, Daniel, Carole, Carine) et de l'E.N.S.M.S.E reçoivent ici l'expression de ma reconnaissance et de ma gratitude pour leurs conseils efficaces et pour la bonne humeur qu'ils ont su créer durant ces trois années.*



<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : Bibliographie.....</b>	<b>3</b>
<b>I-1 La théorie de la double couche.....</b>	<b>5</b>
I-1.1 L'origine de la charge de surface	
I-1.2 La distribution du potentiel dans la double couche	
I-1.3 Le potentiel zêta	
I-1.4 Le rôle des ions présents en solution	
<b>I-2 Théorie D.L.V.O.....</b>	<b>18</b>
I-2.1 Formulation de l'énergie d'attraction entre deux sphères	
I-2.2 Formulation de l'énergie de répulsion entre deux sphères	
I-2.3 L'énergie d'interaction entre particules sphériques	
I-2.4 la stabilité d'un système	
I-2.5 Conclusion partielle	
<b>I-3 Les solvants.....</b>	<b>22</b>
I-3.1 La constante diélectrique	
I-3.2 La tension de surface vapeur-liquide	
<b>I-4 Les défloculants.....</b>	<b>24</b>
I-4.1 Les défloculants en milieu aqueux	
I-4.2 Les dispersants en milieu non-aqueux	
<b>I-5 Bibliographie sur la dispersion de l'alumine.....</b>	<b>30</b>
I-5.1 Introduction	
I-5.2 L'alumine $\alpha$ dans l'eau	
I-5.2.1 Le rôle de la chimie de surface	
I-5.2.2 Les dispersants	
I-5.2.3 L'influence de la taille des particules	
I-5.2.4 L'influence de la morphologie des particules d'alumine	
I-5.3 L'alumine dans un solvant non aqueux	
<b>I-6 Bibliographie sur la dispersion du nitrure d'aluminium.....</b>	<b>34</b>
I-6.1 Introduction	
I-6.2 La réactivité de l'AlN avec l'eau	
I-6.3 La surface de l'AlN	
I-6.4 La dispersion de l'AlN	
I-6.5 La réactivité de l'ester phosphorique dans le solvant azéotrope avec l'AlN	
<b>I-7 Bibliographie sur la dispersion du carbure de silicium.....</b>	<b>38</b>
I-7.1 Introduction	



- I-7.2 La chimie de surface
- I-7.3 La stabilité d'une suspension de SiC
- I-7.4 L'influence de la teneur en oxygène sur la stabilité
- I-7.5 La dispersion à l'aide d'un dispersant

**CHAPITRE II : Méthodes expérimentales.....41**

**II-1 Charge de surface des particules..... 43**

- II-1.1 Mesure du potentiel zêta
  - II-1.1.1 Principe expérimental : la microélectrophorèse
  - II-1.1.1 Procédés de mesures du potentiel zêta
- II-1.2 Mesures qualitatives de la charge de surface des particules

**II-2 La viscosimétrie..... 46**

- II-2.1 Les fluides newtoniens
- II-2.2 Les fluides non-newtoniens
  - II-2.2.1 Les fluides plastiques
  - II-2.2.2 Les fluides pseudoplastiques
  - II-2.2.3 Les fluides dilatants
  - II-2.2.4 Les fluides thixotropes
  - II-2.2.5 Discussion
  - II-2.2.2.6 Conclusion partielle
- II-2.3 Méthodes expérimentales de mesures

**II-3 La sédimentation..... 51**

**II-4 La granulométrie laser**

**II-5 Dispersion sous ultrason**

**II-6 Etudes des frittés..... 55**

- II-6.2 Frittage sans charge
- II-6.3 Frittage sous charge
- II-6.4 Analyse des frittés par diffraction des rayons X

**II-7 Etude de la morphologie et de la surface des poudres**

- II-7.1 Microscope électronique à balayage
- II-7.2 Microscope électronique à transmission

**CHAPITRE III : Dispersion de l'alumine  $\alpha$ .....59**

**III-1 La dispersion de poudres d'alumines  $\alpha$  dans l'eau..... 61**

- III-1.1 Présentation des poudres
- III-1.2 Le comportement de l'alumine dans l'eau
  - III-1.2.1 Le potentiel zêta

III-1.2.2	La sédimentation	
III-1.3	Les défloculants	
III-1.3.1	Le citrate d'ammonium	
III-1.3.2	Le polyacrylate d'ammonium	
III-1.4	Recherche des conditions optimales de dispersion de .....	<b>67</b>
	l'alumine $\alpha$ CR6	
III-1.4.1	Suspension à 25% de matière sèche	
III-1.4.2	Variation de la teneur en dispersant et de la quantité de matière sèche	
III-1.5	Le rôle du pH sur l'action du polyacrylate d'ammonium	
III-1.6	Recherche des conditions de défloculation des aluminés $\alpha$ CR1 et CR15	
III-1.7	Conclusion partielle	
<b>III-2</b>	<b>Dispersion de poudre et plaquettes d'alumine dans l'eau.....</b>	<b>79</b>
III-2.1	Recherche des conditions de dispersion	
III-2.2	Vieillissement d'une suspension sous agitation CR1-16.% T1	
III-2.3	L'évolution de la rhéologie en fonction du taux de la matière sèche et de la teneur en plaquettes T1	
III-2.4	Le rôle des dispersants dans le vieillissement	
III-2.5	Evolution rhéologique d'une suspension de plaquettes T1.....	<b>84</b>
III-2.5.1	Suspension soumise aux ultrasons	
III-2.5.2	Suspension non soumise aux ultrasons	
III-2.6	L'influence du type de plaquettes	
III-2.6.1	L'effet d'un lavage des plaquettes à pH 10	
<b>III-3</b>	<b>La dispersion de l'alumine <math>\alpha</math> dans un solvant organique.....</b>	<b>91</b>
III-3.1	L'influence des solvants sur la dispersion	
III-3.2	La dispersion avec un défloculant	
III-3.2.1	Présentation des dispersants	
III-3.2.2	L'effet de la dispersion de $Al_2O_3$ $\alpha$ CR6 dans différents solvants avec l'ester phosphorique ou le polyvinylpyrrolidone	
III-3.2.3	Les comportements électrophorétique et microélectrophorétique de $Al_2O_3$ $\alpha$ CR6 dans l'azéotrope avec ou sans EP ou PVP	
III-3.3	L'effet du dispersant sur la dispersion.....	<b>98</b>
III-3.4	L'effet de l'attrition sur la dispersion	
III-3.5	La dispersion de l'alumine CR1	
III-3.6	La dispersion de plaquettes d'alumine T0 et T2 dans le MEC-Ethanol	
<b>III-4</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>103</b>

**CHAPITRE IV : Dispersion du mélange alumine, nitrure d'aluminium..... 105**

**IV-1 Présentation des poudres..... 107**

IV-1.1 La poudre d'alumine

IV-1.2 Le nitrure d'aluminium

**IV-2 La dispersion de l'AlN..... 109**

IV-2.1 La rhéologie des suspensions N1 et N2

IV-2.2 La granulométrie des dispersions N1 et N2

IV-2.3 La viscosité relative des suspensions N1 et N2

IV-2.4 Discussion granulométrie-viscosité

IV-2.5 Mesures de pH et de charge de surface

IV-2.5.1 Cas où la teneur en poudre est faible

IV-2.5.2 L'effet d'une teneur en matière sèche élevée sur le pH

IV-2.5.3 Comportements électrophorétique et micro-électrophorétique de la poudre d'AlN dans l'azéotrope en présence de EP ou PVP

IV-2.5.4 Conclusion pH /  $\mu$ électrophorèse / viscosité

**IV-3 Mélange des poudres Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\alpha$  CR6 et AlN -B, en suspension..... 115**

IV-3.1 La rhéologie des suspensions de mélange AiNj

IV-3.2 La granulométrie des suspensions de mélange AiNj

IV-3.3 Addition d'un second dispersant à une suspension défloculée

IV-3.4 Discussion-conclusion granulométrie-viscosité

IV-3.5 Compaction et frittage des échantillons AiNj..... 121

IV-3.5.1 La densification à vert

IV-3.5.2 Le frittage sans charge à 1685°C

IV-3.5.3 Le frittage sans charge à 1750°C

**IV-4 Conclusion..... 125**

**CHAPITRE V : Dispersion du mélange alumine, nitrure d'aluminium et carbure de silicium..... 127**

**V-1 La dispersion du Carbure de silicium  $\beta$ ..... 129**

V-1.1 Présentation de la poudre

V-1.2 Evolution du potentiel zêta en fonction du pH (dans l'eau)

V-1.3 La dispersion en milieu non-aqueux du Carbure de silicium  $\beta$

V-1.4 La dispersion du SiC  $\beta$  en milieu non aqueux en présence de dispersant

V-1.4.1 Influence des ultrasons

V-1.4.2 Mesures du pH dans le solvant azéotrope

V-1.4.3 Mesures d'électrophorèse et de micro-électrophorèse..... 133

<b>V-2 La dispersion du mélange <math>AiN_j + S\beta k</math>.....</b>	<b>136</b>
V-2.1 Mesures rhéologiques et granulométriques	
V-2.2 Mesures de sédimentation	
V-2.3 Séchage et pressage des poudres $AiN_jS\beta 2$	
V-2.4 Frittage sous charge des échantillons $AiN_jS\beta 2$ .....	<b>140</b>
V-2.4.1 Micrographies des échantillons frittés	
V-2.4.2 Influence de la nature du dispersant de SiC et de la nature cristallographique du SiC sur le mélange des trois poudres	
V-2.5 L'effet de l'attrition.....	<b>146</b>
V-2.5.1 Effet du vieillissement d'une barbotine du type $A1N2S\alpha 2$	
V-2.5.2 Conclusion partielle	
V-2.5.3 Effet de EP ou PVP sur l'attrition de la suspension SiC $\alpha$	
V-2.6 Influence de la morphologie	
<b>V-3 Conclusion.....</b>	<b>152</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>155</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>159</b>



# CHAPITRE I

## BIBLIOGRAPHIE



## I-1 LA THÉORIE DE LA DOUBLE COUCHE

Les liquides sont couramment utilisés (eau) dans le processus d'élaboration d'un matériau céramique. Ils permettent une bonne mouillabilité des particules. Ils assurent un milieu visqueux et permettent aussi la dissolution des sels, composés et matières organiques qui vont assurer la stabilité du système.

L'immersion d'une particule céramique dans l'eau va entraîner la formation d'une double couche autour de celle-ci, qui va lui assurer une charge. Quelle est l'origine de cette charge ?

### I-1.1 ORIGINE DE LA CHARGE DE SURFACE

La formation de la double couche suppose que la surface des particules soit chargée. Trois mécanismes peuvent être à l'origine d'un potentiel de surface [SEN 65].

1- Le réseau cristallin du solide peut contenir des charges négatives ou positives provenant de défauts de substitution ou internes dans le réseau. La charge nette est par conséquent compensée par une charge ionique équivalente à l'interface. Au contact de l'eau, les ions compensateurs se dissocient pour former les contre-ions d'une double couche.

2 - Dans le cas d'un solide ionique faiblement soluble dans l'eau, il existe un équilibre entre les ions recouvrant la surface du cristal et les mêmes ions de constitution en solution, dont la concentration est déterminée par le produit de solubilité du matériau. Le potentiel du solide est alors déterminé par un équilibre thermodynamique, en accord avec l'équation de Nernst :

soit un colloïde  $A^+B^-$

$$\Psi_0(AB) = y + \frac{RT}{F} \ln C_{A^+}$$

$$\Psi_0(AB) = y - \frac{RT}{F} \ln C_{B^-}$$

où  $\Psi_0$  est le potentiel de surface du solide par rapport au milieu. Si l'anion  $B^-$  est adsorbé sélectivement alors le solide aura un potentiel négatif par rapport à la solution au point d'équivalence ( $C_{A^+} = C_{B^-}$ ).



3 - Le troisième mécanisme par lequel la charge de surface trouve son origine est l'adsorption spécifique d'ions en solution.

Dans la pratique, les trois mécanismes sont responsables de l'origine de la charge de surface, celle-ci est donc due à **la nature de la poudre**, au **pH** et aux **ajouts organiques et inorganiques défloculants**, **agents mouillants** qui s'adsorbent spécifiquement à la surface.

## I-1.2 LA DISTRIBUTION DU POTENTIEL DANS LA DOUBLE COUCHE

Les particules mises en suspension dans l'eau portent donc des charges électriques superficielles positives ou négatives, il en résulte la formation d'une double couche électrochimique [BAU 81].

Cette double couche comprend une couche plus ou moins compacte de contre-ions immobiles adsorbés fortement à la surface des particules, en équilibre dynamique avec une couche diffuse de contre-ions résultant de l'agitation thermique.

Deux cas de figure se présentent pour décrire cette couche compacte :

### I-1.2.1 La couche compacte : en l'absence d'adsorption spécifique

En l'absence d'adsorption spécifique, la double couche peut être schématisée comme ci-dessous (Fig.I.1).

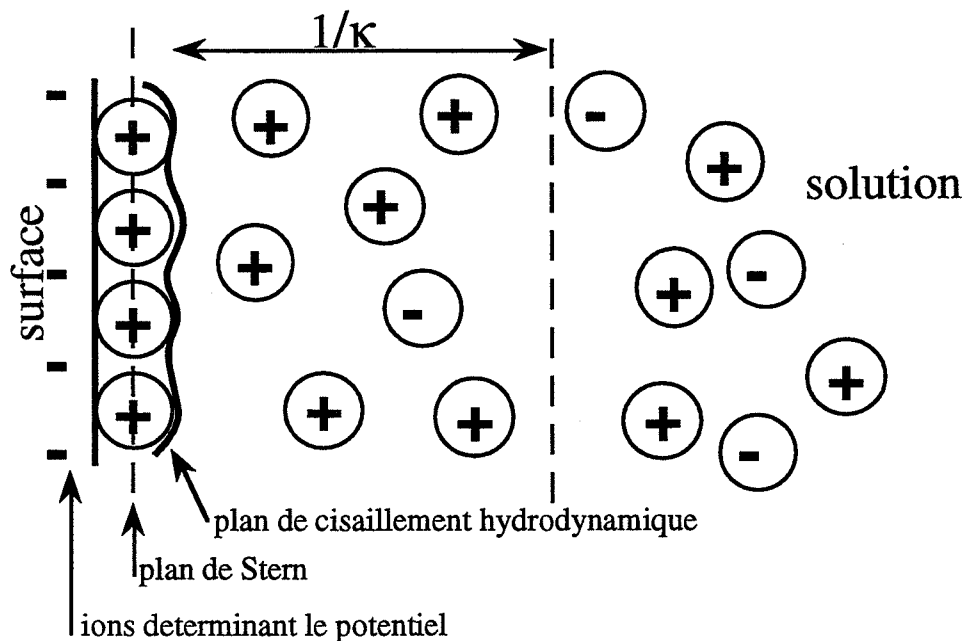


Fig. I.1 Double couche en l'absence d'adsorption spécifique

Le potentiel de Stern  $\Psi_\delta$  est défini par le potentiel dans un plan parallèle à la surface, passant par le centre des ions hydratés.

La distribution du potentiel devient alors :

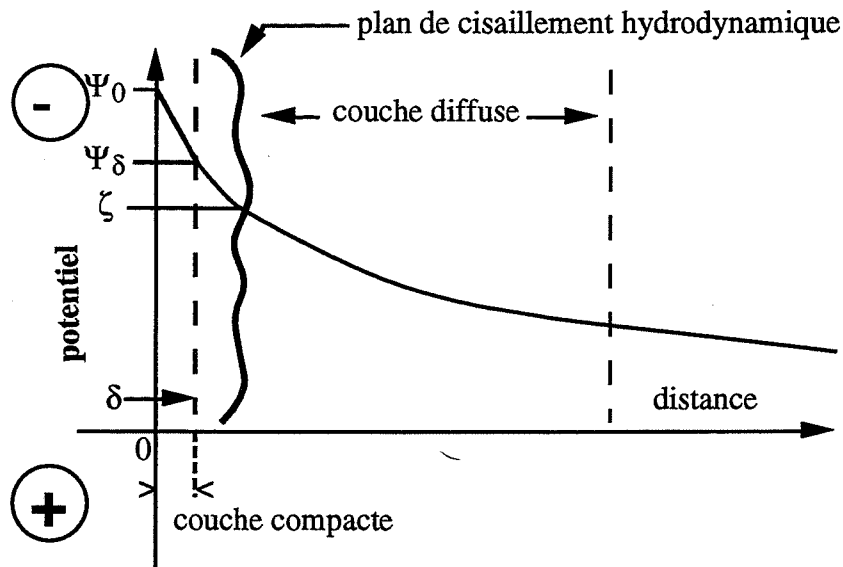


Fig. I.2 Distribution du potentiel

### I-1.2.2 La couche compacte : en présence d'adsorption spécifique

En présence d'adsorption spécifique (polymères organiques, sels) la charge de la couche compacte est localisée dans un plan passant par le centre des ions déshydratés. (Fig.I.3)

La description de la couche compacte est modélisée par la théorie de GOUY-CHAPMAN-STERN- GRAHAME [STE 24] (fig.I.4) afin d'expliquer l'adsorption à la surface des particules, d'ions fortement polarisables, même s'ils possèdent une charge de même signe que la surface.

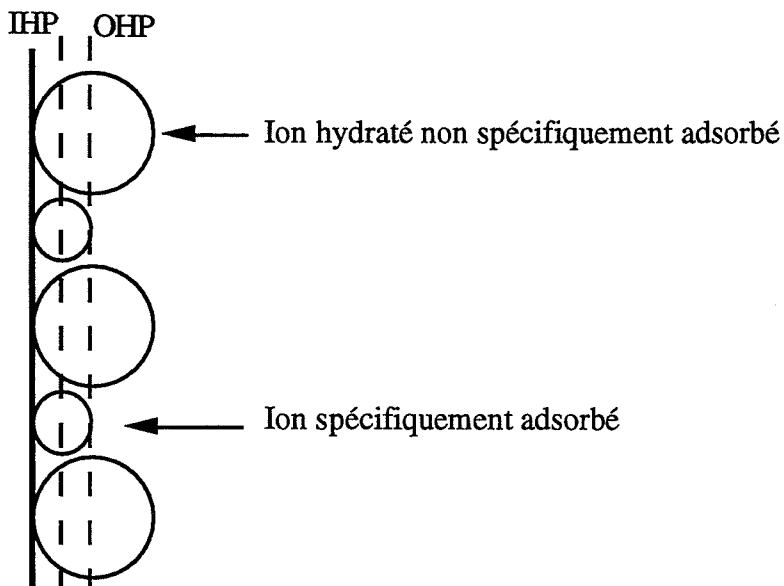


Fig. I.3 Couche compacte en présence d'adsorption spécifique.

La couche compacte est définie par deux plans :

- Le plan interne d'Helmoltz (IHP) passant par le centre des ions spécifiquement adsorbés
- Le plan externe d'Helmoltz (OHP) passant par le centre des ions hydratés.

Un schéma plus descriptif de cette couche compacte est réalisé dans la figure I.4a selon BOCKRIS et al. [BOC 63]:

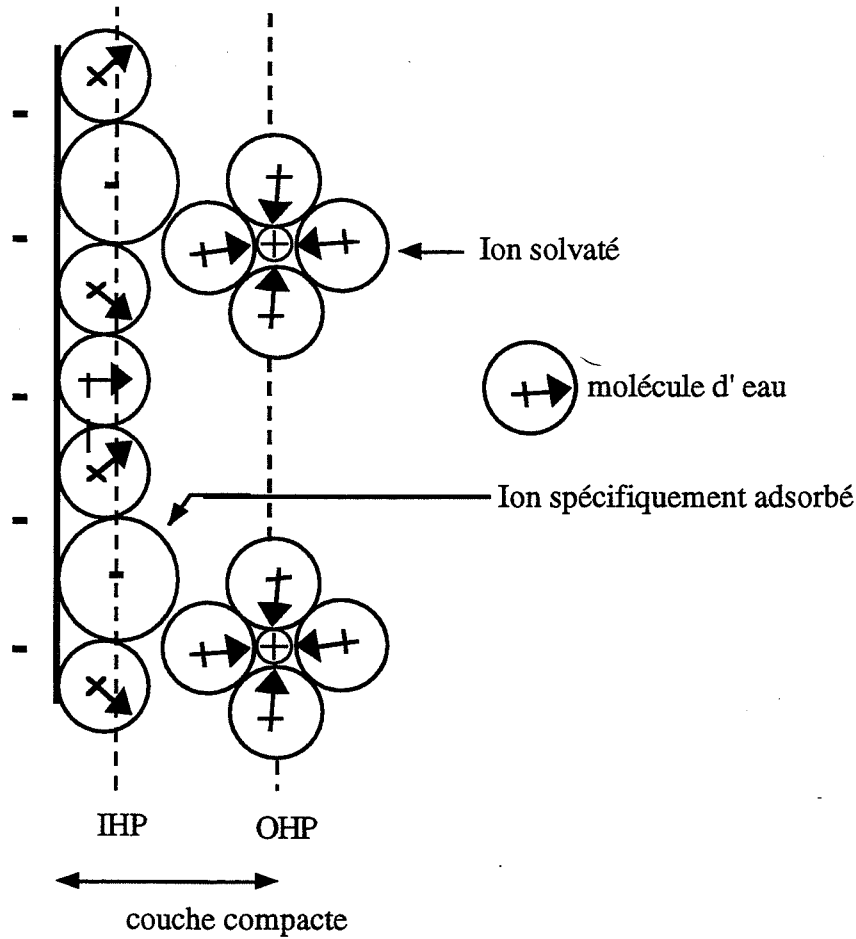


Fig. I.4 Couche compacte selon BOCKRIS et al.

Dans ce cas, la distribution de potentiel dans le liquide est la suivante (Fig. I.4b):

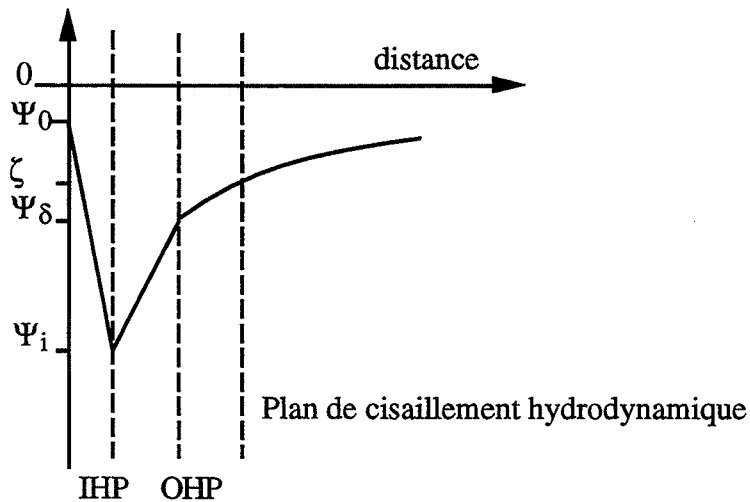


Fig. I.4b Distribution du potentiel.

Au plan de cisaillement hydrodynamique, délimitant l'eau libre de l'eau liée à la particule, est défini le potentiel électrocinétique ou potentiel  $\zeta$  de la particule. Au-delà de ce plan on retrouve la couche diffuse définie par GOUY-CHAPMAN.

**I-1.2.3 La couche diffuse**

La couche diffuse, décrite par le modèle G.C , [GOU 10], [GOU 17], [CHA 13], est constituée d'ions dont la distribution est formulée par la loi statistique de Boltzman :

$$n_i = n_{i,0} \exp\left(-Z_i \frac{e\Psi}{kT}\right)$$

- $n_i$  : concentration en ion d'espèce  $i$  en un point où le potentiel est égal à  $\Psi$
- $n_{i,0}$  : concentration de l'espèce ionique  $i$  dans la solution (où  $\Psi = 0$ )
- $Z_i$  : valence (avec le signe de la charge inclus).
- $e$  : charge élémentaire

La densité de charge volumique dans le voisinage de la surface est donnée par la somme algébrique des charges ioniques par unité de volume, soit :

$$\rho_v = \sum_i n_i Z_i e$$

**I-1.2.4 L'épaisseur de la double couche  $\kappa^{-1}$  (nm) [HUN 81]**

La constante de Debye est une valeur importante, elle représente l'épaisseur de la couche diffuse. En effet, une couche diffuse épaisse ( $\kappa^{-1}$  grand ou  $\kappa$  petit) rendra compte d'un potentiel de surface et/ou d'un potentiel  $\Psi_i$  important.

Elle est définie par l'équation de Poisson (dans le cas d'une face plane)

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{4\pi\rho_v}{\epsilon}$$

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0}\right) \frac{4\pi}{\epsilon} \sum_i n_{i,0} Z_i e \cdot \exp\left(-Z_i e \frac{\Psi}{kT}\right)$$

si  $\Psi$  est petit  $Z_i e \Psi \ll kT$

et 
$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0} \left[ \sum_i e Z_i n_{i,0} - \sum_i Z_i^2 n_{i,0} e^2 \frac{\Psi}{kT} \right]$$

Le premier terme de la parenthèse doit être nul pour conserver l'électroneutralité dans la solution  $\sum_i eZ_i n_{i,0} = 0$

$$\frac{d^2\Psi^2}{dx^2} = -\frac{1}{\epsilon_r} \left[ \sum_i Z_i^2 n_{i,0} e^{2\frac{\Psi}{kT}} \right]$$

on définit 
$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i Z_i^2 n_{i,0}}{\epsilon_r kT}}$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 I}{\epsilon_r kT}} \quad I = \frac{1}{2} \sum_i Z_i^2 n_{i,0} \quad I = \text{Force Ionique}$$

Dans l'eau pure à 25°C  $\kappa = 3.288\sqrt{I}$  (nm<sup>-1</sup>) ou  $\kappa^{-1} = \frac{0.304}{\sqrt{I}}$  (nm)

Dans le cas d'une sphère l'équation de Poisson reste vraie pour décrire le potentiel autour d'une sphère, seul l'opérateur Laplacien est changé :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = -\frac{1}{\epsilon_r} \sum_i n_{i,0} eZ_i \exp\left(-\frac{\Psi Z_i e}{kT}\right)$$

L'approximation de Debye Huckel pour de faibles valeurs de potentiel permet une expression de la forme :

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\Psi}{dr} \right) = \kappa^2 \Psi$$

pour une particule de rayon a,  $\Psi$  prend l'expression :

$$\Psi = \Psi_0 a \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{r}$$

### **I-1.2.5 La distribution des ions dans la double couche**

Les ions dans la double couche ne sont pas tous du même signe. La charge de surface est équilibrée par une accumulation de charges opposées (contre-ions) et un déficit de charges de même signe (co-ions), comparé à leur concentration en solution.

Pour de faibles potentiels ( $\Psi_0$ ), la distribution des ions est exprimée par l'équation de Boltzmann  $n_{\pm} = n_0 \left(1 \pm \frac{Ze\Psi}{kT}\right)$  et les deux types d'ions ont des concentrations égales. (Fig.I.5)

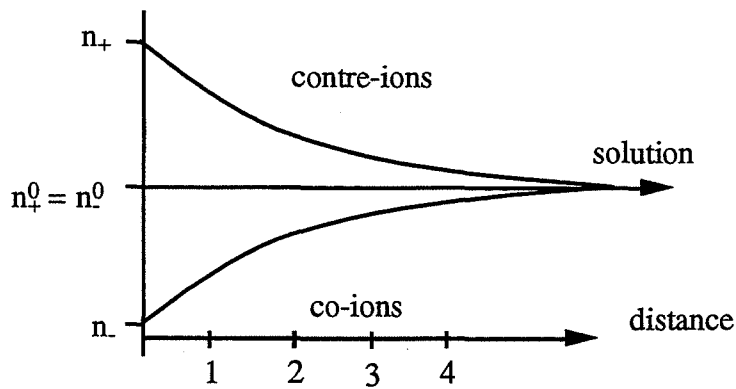


Fig. I.5 Modèle de Debye-Hückel

Pour de forts potentiels, l'équation de Poisson est alors entièrement utilisée, le comportement est légèrement différent. La quasi totalité de la charge de surface est équilibrée par l'accumulation de contre-ions et très faiblement par l'expulsion de co-ions. Les contre-ions ont alors une concentration plus élevée que les co-ions proches de la surface (Fig. I.6) [VER 48].

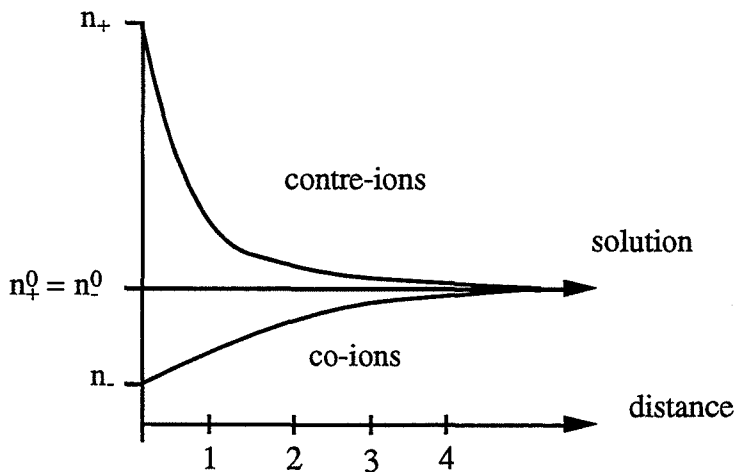


Fig. I.6 Modèle de Gouy-Chapman

### I-1.3 LE POTENTIEL ZETA

Donc, lorsque des particules sont mises en suspension dans l'eau, elles se chargent par différents mécanismes, et entraînent la formation d'une double couche et donc une certaine distribution des ions à proximité de la surface. Si l'on soumet les particules à un champ électrique  $\vec{E}$  : celles-ci vont se déplacer, entraînant avec elles, la couche d'ions fixes et d'eau liée limitée par le plan de cisaillement hydrodynamique (P.C.H.). La mesure de la vitesse des particules ou vitesse électrophorétique nous permet de déterminer le potentiel au P.C.H. soit le potentiel  $\zeta$ . Expérimentalement c'est le seul paramètre auquel on ait accès.

Il est généralement admis, du fait de la proximité des deux plans PCH (plan de cisaillement hydrodynamique) et  $\delta$  (plan de Stern), que  $\zeta$  est égal à  $\Psi_\delta$ . Mais ceci n'est valable qu'en l'absence d'adsorption de macromolécules, et lorsque les solutions sont diluées avec une force ionique qui n'excède pas  $10^{-2}$  mol/l.

Dans le cas de suspensions de poudres céramiques, la concentration en défloculants approche  $10^{-1}$  mol/l,  $\Psi_\delta > \zeta$ . Alors il ne sera pas toujours possible de relier  $\zeta$  à la charge de surface des particules. Néanmoins la valeur de  $\zeta$  restera une valeur qualitative de l'état de stabilité du système.

Certains auteurs s'accordent pour définir la stabilité d'une suspension selon la grandeur du potentiel  $\zeta$  [RD 67] :

Stabilité caractéristique	Potentiel $ \zeta $ (mV)
Fortes agglomérations et précipitations	0 à 5
Seuil d'agglomération	10 à 15
Seuil de dispersion instable	16 à 30
Stabilité modérée	31 à 40
Bonne stabilité	41 à 60
Très bonne stabilité	61 à 80
Stabilité extrêmement bonne	80 à 100

### I-1.3.1 Le point isoélectrique (I.E.P) [PAR 62], [BAU 81]

Le processus par lequel la charge de surface est établie peut être relié, dans le cas des poudres céramiques dans l'eau, à l'adsorption d'ions  $H^+$  et  $OH^-$  ou à la dissociation de sites de surface [DUC 94], ce qui génère une charge positive ou négative.

**Le point isoélectrique** est donc défini comme le pH de la suspension pour lequel les densités d'adsorption d'ions  $H^+$  et  $OH^-$  sont égales, ou bien lorsque par dissociation le nombre de sites de charges de surface positifs et négatifs sont égaux, c'est-à-dire que la charge nette est nulle.

Dans le cas de l'alumine, les sources de charge sont décrites à la figure I.7.

Il est à remarquer que la densité relative d'ions  $Al^{3+}$  et  $O^{2-}$  à la surface dépendra du plan cristallographique de l'alumine, ce qui aura une influence sur les propriétés des charges.

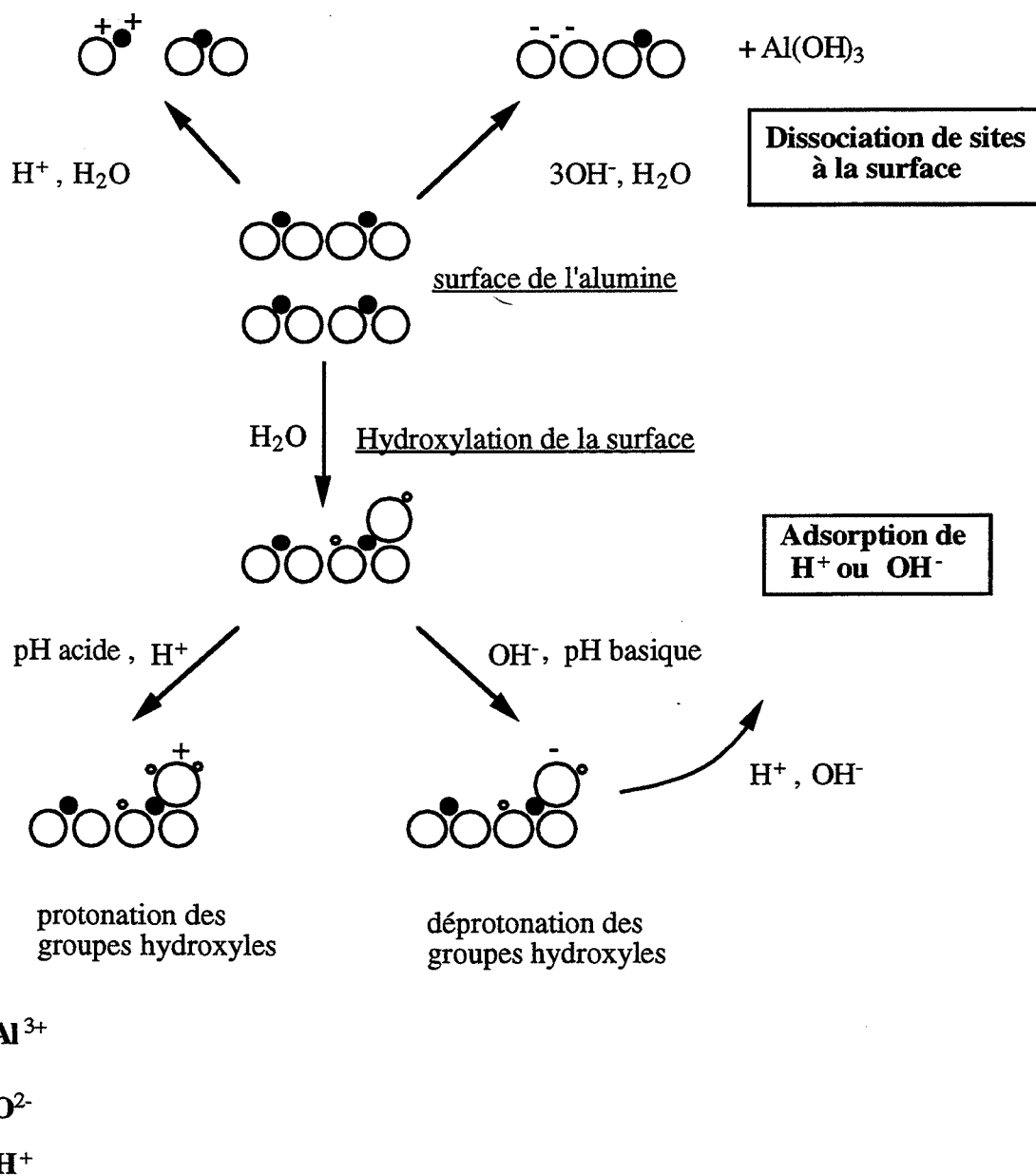


Fig. I.7 Différents processus d'établissement d'une charge de surface de l'alumine.



### **I-1.3.2 Le point de charge nulle (P.C.N)**

Lorsqu'on étudie l'évolution du potentiel zêta d'une suspension en fonction du pH, il existe une valeur caractéristique du pH pour lequel le potentiel électrocinétique  $\zeta$  est nul. Ce pH est appelé point de charge nulle (P.C.N). Ce point est indépendant de la force ionique de la solution.

### **I-1.4 LE RÔLE DES IONS PRESENTS EN SOLUTION**

Parmi tous les ions que l'on a étudiés précédemment, présents dans une suspension, trois catégories se détachent :

1 - les ions déterminant le potentiel :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ .

2 - les électrolytes indifférents : pour une concentration donnée en ion déterminant le potentiel, ils ne modifient pas le signe du potentiel électrocinétique, quelle que soit leur concentration.

3 - les ions qui s'adsorbent dans la double couche (adsorption spécifique). Pour une concentration donnée d'ions déterminant le potentiel, ils peuvent modifier le signe du potentiel.

#### **I-1.4.1 Les ions déterminant le potentiel**

Lorsque les charges de surface sont seulement dépendantes du pH, le potentiel de surface  $\Psi_0$  peut être déterminé par les concentrations en ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$ , [HEA 78], [DAV 78].

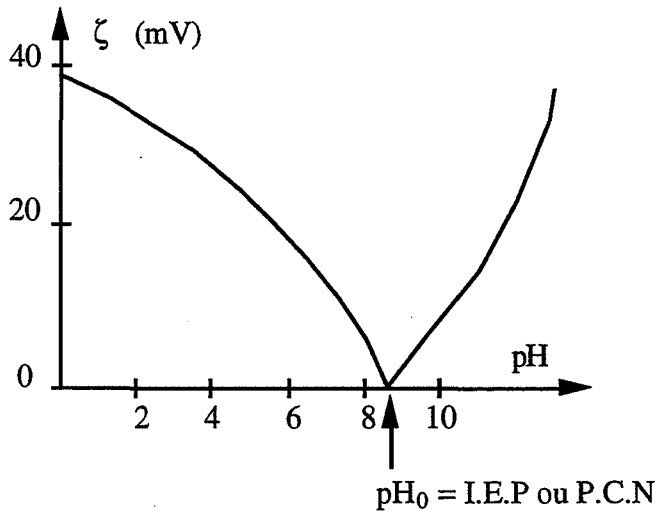
La relation de Nernst permet d'accéder à  $\Psi_0$  :

$$\Psi_0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{H}^+}^0} = 0.059 ( \text{pH}_0 - \text{pH} ) \quad (\text{en Volts})$$

$a_{\text{H}^+}$  : activité des ions  $\text{H}^+$  à un pH donné

$a_{\text{H}^+}^0$  : activité des ions au point isoélectrique (I.E.P =  $\text{pH}_0$ )

Dans la pratique la valeur du potentiel accessible est celle du potentiel électrocinétique  $\zeta$ . L'étude de ce potentiel en fonction du pH montre qu'il décroît en valeur absolue jusqu'au  $\text{pH}_0$  et réaugmente après (Fig. I.8).

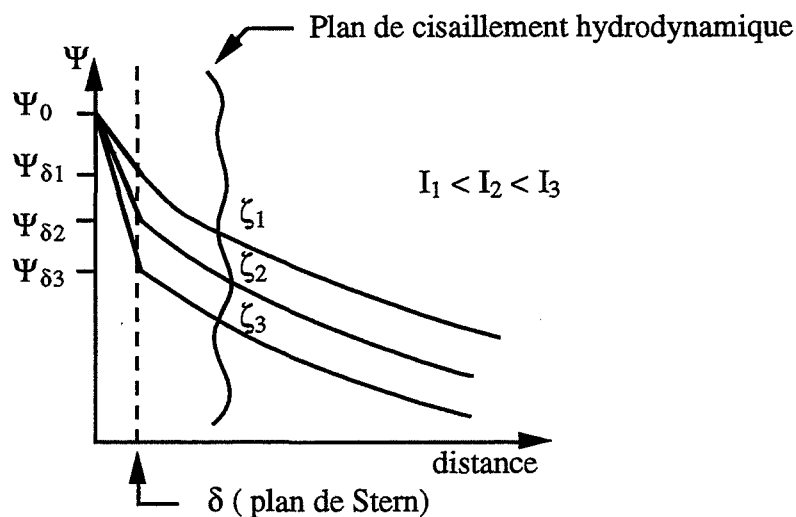
Fig. I.8 Evolution de  $|\zeta|$  avec le pH

### I-1.4.2 Les électrolytes indifférents

En l'absence d'adsorption spécifique, pour une concentration en ion déterminant le potentiel (soit un pH donné), une augmentation de la concentration en ions indifférents va entraîner des variations du potentiel  $\zeta$ , sans changer le potentiel de surface  $\Psi_0$ . La densité d'adsorption, purement électrostatique, sur la couche de Stern va augmenter avec l'augmentation de la concentration en électrolyte. Ceci va entraîner une diminution du potentiel de Stern  $\Psi_\delta$  et par conséquent du potentiel  $\zeta$  (Fig. I.9).

Un autre paramètre important qui va dépendre de la concentration en électrolyte est l'épaisseur de la double couche. En effet, on a vu précédemment que  $\kappa^{-1} = 0.304/\sqrt{I}$  (nm) dans le cas d'un électrolyte 1-1.

L'épaisseur  $\kappa^{-1}$  passe de 100 nm à 10 nm puis à 1 nm lorsque la concentration en électrolyte prend les valeurs respectives  $10^{-5}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-1}$  mol/l.

Fig. I.9 Variations de  $\Psi_\delta$  et  $\zeta$  avec la force ionique.

L'effet de la valence des ions est également très important : en vue de la défloculation, il est préférable d'utiliser des électrolytes à cations monovalents, en faible concentration afin d'éviter la compression de la double couche [MOR 92].

#### **I-1.4.3 Les ions spécifiquement adsorbés**

Tout ion dont l'adsorption à la surface est influencé par des forces autres que celles dues à un simple potentiel électrique, peut être considéré comme spécifiquement adsorbé. Les forces additionnelles peuvent être "chimiques" (liaison à caractère covalent), ou bien "physiques" (forces de type London, Van der Waals). Dans le cas de forces chimiques il est clair que l'adsorption doit se réaliser dans la couche interne ou partie compacte de la double couche [LYK 77].

Les ions spécifiquement adsorbés ont la propriété de pouvoir changer le signe du potentiel  $\zeta$  comme le montre la figure I.10.

En fonction du type d'électrolyte, et suivant sa concentration, l'adsorption spécifique d'ions aura pour effet de faire évoluer la stabilité de la suspension.

##### **1 - L'adsorption de cations [KLU 76]**

- Dans un premier temps, il y a neutralisation de la charge de surface par apport successif de cations dans la couche de Stern jusqu'à une valeur nulle de  $\Psi_\delta$  : la dispersion est alors déstabilisée.

- Ensuite on a inversion de la charge par apport d'excès de cations dans la couche de Stern, la charge de surface devient positive, le système est de nouveau défloculé.

- Enfin, on entraîne une compression de la double couche diffuse au delà de la couche de Stern, due à l'augmentation de la concentration en cations. Il en résulte une déstabilisation progressive de la dispersion : le système flocule de nouveau.

##### **2 - L'adsorption d'anions**

Elle est caractéristique du mécanisme de défloculation.

- Pour de faibles concentrations en électrolyte, un faible apport d'ions négatifs dans la couche de Stern augmente la stabilité du système colloïdal par accroissement en valeur absolue de  $\Psi_\delta$  et  $\zeta$ .

- Ensuite l'augmentation de la force ionique entraîne une compression de la double couche, ce qui permet un rapprochement de surface des particules, malgré un potentiel de surface  $\Psi_0$  élevé. Cette seconde étape conduit à la déstabilisation progressive de la dispersion.

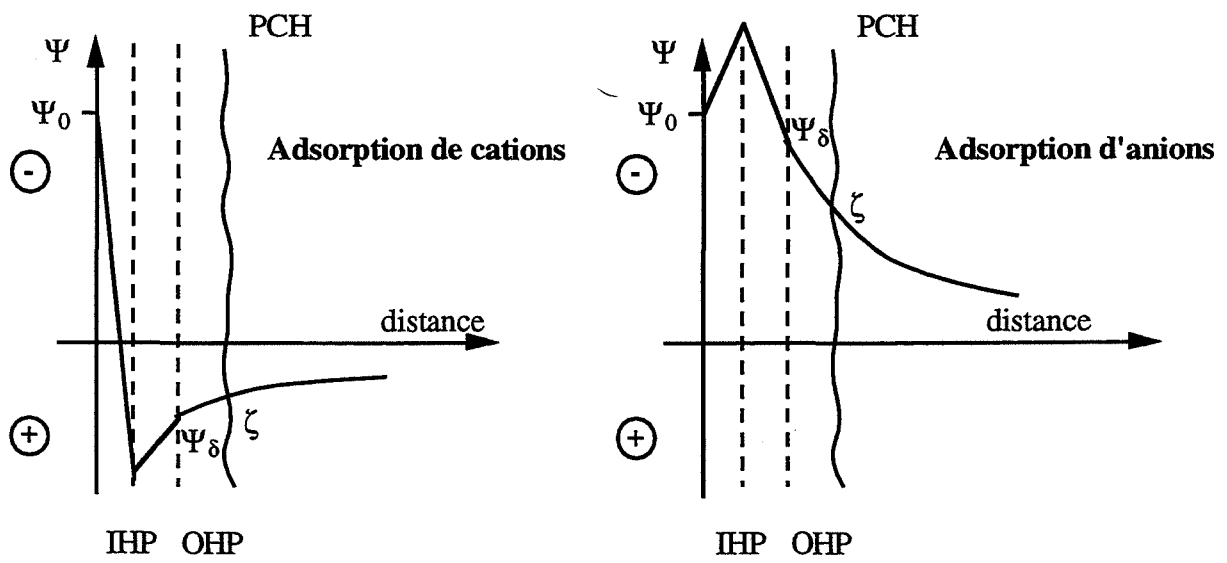


Fig. I-10 Rôle des ions spécifiquement adsorbés sur le signe du Potentiel  $\zeta$ .

## I-2 LA THÉORIE D.L.V.O.( DERJAGUIN, LANDAU, VERVEY, OVERBEEK )

Une suspension de poudre céramique dans un liquide s'agglomère, à moins qu'elle ne soit convenablement défloculée par la création d'une répulsion mutuelle entre les doubles couches chargées.

Cette stabilité peut être obtenue par addition d'anions, molécule organique, polymères ioniques, spécifiquement adsorbés. La charge électrique créée pourra, à elle seule, apporter la stabilité au système.

L'interaction entre deux particules ayant une double couche chargée de façon identique a été étudiée par Derjaguin, Landeau, Verwey et Overbeek : le résultat a donné la théorie D.L.V.O.[DER 41], [VER 48].

Dans un solvant polaire, les forces motivant l'agglomération sont les forces de type Van der Waals, qui sont fonction de la constante de Hamaker du milieu et des particules, de la taille des particules et de la distance entre les particules.

La répulsion est assurée par la charge des deux doubles couches électriques. Elle dépend de la taille des particules, de leur forme, de la distance entre les surfaces, de l'épaisseur de la double couche ( $\kappa^{-1}$ ), ainsi que de la constante diélectrique du milieu.

### I-2.1 FORMULATION DE L'ÉNERGIE D'ATTRACTION ENTRE DEUX SPHÈRES

La formulation la plus simple de ce potentiel a été donnée par HAMAKER [OVE 77].

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{H^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \left( \frac{H^2}{R^2} \right) \right]$$

- a : rayon des particules
- R : distance entre les centres de particules
- A : constante d'Hamaker.
- H : R - 2a

Cependant cette équation n'est pas valable lorsqu'on observe les forces de Van der Waals à grande distance, égale à  $0.1 \lambda$  ( $\lambda$  : longueur d'onde des oscillations électroniques intrinsèques des atomes). Au delà de cette distance, cette force est considérablement atténuée par l'effet de retardement.

CLAYFIELD et al. [CLA 71] ont émis l'hypothèse que la transmission des forces London Van der Waals à travers un milieu autre que le vide est atténuée au-delà de  $0.1 \lambda$ . Certains auteurs [GRE 81], [DER 56] et [CAS 48] ont tenu compte de cette hypothèse dans leur calcul de  $V_A$ . Dans ce cas son expression devient :

$$V_A = - \frac{Aa_1a_2}{6(a_1 + a_2)} \left[ 1 - \frac{bH}{\lambda} + \ln \left( 1 + \frac{\lambda}{bH} \right) \right]$$

$a_1, a_2$ :	rayons des particules
$b$ :	5.32 : constante
$H$ :	distance entre les surfaces des particules
$\lambda$ :	100 nm.

La constante de Hamaker aussi, rend compte des interactions solvant-solvant, particule-particule, particule-solvant.

## I-2.2 FORMULATION DE L'ÉNERGIE DE RÉPULSION ENTRE DEUX SPHÈRES

HEALY et al [HEA 65] ont donné l'expression du potentiel de répulsion électrostatique entre deux particules sphériques de rayons  $a_1$  et  $a_2$ .

$$V_{Re} = - \varepsilon_D \Psi_0^2 \frac{a_1 a_2}{H(a_1 + a_2)} \left[ \ln \left( \frac{1 + \exp(-\kappa H)}{1 - \exp(-\kappa H)} \right) \right]$$

Cette expression n'est valable que pour  $\Psi_0 < 50$  mV, et  $\kappa H > 10$ .

$\varepsilon_D$  : constante diélectrique.

$\Psi_0$  : potentiel de surface, souvent pris comme la valeur de  $\zeta$

$\kappa$  : inverse de la constante de DEBYE-HÜCKEL.

Il est bien entendu, que lorsque les particules n'ont plus de géométrie sphérique, mais une morphologie en plaquettes, il faut considérer un potentiel de surface  $\Psi_0$  différent selon qu'il s'agit d'une interaction bord-bord, face-bord ou face-face.

## I-2.3 L'ÉNERGIE D'INTERACTION ENTRE PARTICULES SPHÉRIQUES

### I-2.3.1 en l'absence de répulsion stérique

En l'absence de répulsion stérique, l'énergie totale d'interaction entre particules se résume par la somme de l'énergie d'attraction ( $V_A$ ) et de l'énergie de répulsion électrostatique ( $V_{Re}$ ).

$$V_T = V_A + V_{Re} \quad (\text{cf Fig. I.11})$$

Cette énergie totale est donc fonction des paramètres suivants :

- La constante diélectrique du milieu
- Les potentiels électrocinétiques de particules
- La taille des particules
- Les interactions particule/milieu, milieu/milieu et particule/particule sont résumées dans la constante de Hamaker
- L'épaisseur de la double couche, donc la force ionique
- La distance entre les surfaces des particules, et la forme des particules.

La barrière d'énergie correspondant à une énergie d'interaction positive (répulsion) supérieure à environ 15 kT, est considérée comme suffisante pour empêcher le rapprochement des surfaces et donc l'agglomération.

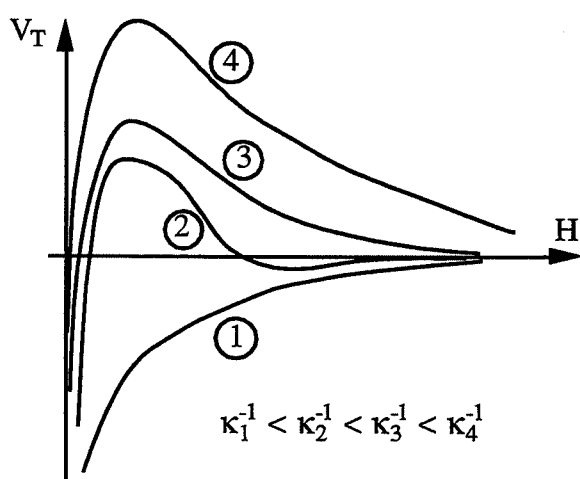


figure I.11 Energie totale d'interaction entre particules, en l'absence de composante stérique : Influence de la force ionique.

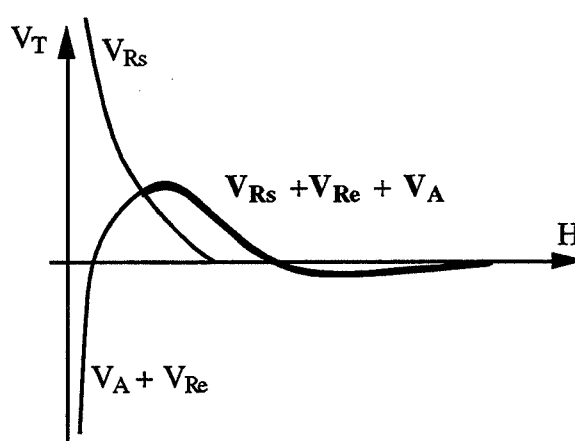


figure I.12 Energie totale d'interaction entre particules, en présence d'une répulsion stérique .

### I-2.3.2 En présence de répulsion stérique

Un polymère soluble dans le milieu de la suspension peut dans certains cas être chimiquement lié à la surface des particules par un groupement fonctionnel qui réagit avec des sites spécifiques.

D.H. NAPPER [NAP 77], [NAP 83] a établi une relation donnant l'énergie de répulsion stérique entre particules sphériques.

$$V_{Rs}(H) = \frac{2\pi a k T}{v_1} \overline{\Phi_2} \left( \frac{1}{2-\chi} \right) (2\delta - H)^2$$

H: distance entre la surface des particules

$v_1$ : volume moléculaire du solvant

$\overline{\Phi_2}$ : fraction volumique des chaînes dans la couche adsorbée

$\chi$ : paramètre d'interaction polymère-solvant

$\delta$ : épaisseur de la couche de polymère.

Ce modèle suppose que les particules sont recouvertes d'une couche de polymère homogène.

L'expression de l'énergie totale d'interaction prend la forme suivante :

$$V_T = V_A + V_{Re} + V_{Rs} \quad (\text{voir figure I.12})$$

### I-2.4 LA STABILITÉ DU SYSTÈME

La stabilité d'un système, caractérise une suspension à laquelle on a apporté suffisamment d'énergie pour l'empêcher de créer des agglomérats de particules. Donc, on peut définir un rapport de stabilité  $w$  [PUG 94]:

$$w = 2\bar{a} \int_{2\bar{a}}^{\infty} \exp\left(\frac{V}{kT}\right) \frac{dr}{r^2} \quad \text{avec} \quad \bar{a} = \frac{a_1 + a_2}{2} \quad \text{et} \quad r = a_1 + a_2 + H$$

Une approximation consiste à écrire :

$$w = \frac{1}{2\kappa a} \exp\left(\frac{V_{\max}}{kT}\right)$$

donc la stabilité du système dépendra de la taille des particules, de l'épaisseur de la double couche ( $\kappa^{-1}$ ), du potentiel maximal de l'énergie d'interaction ( $V_{\max}$ ) et de la température.



### I-2.5 CONCLUSION PARTIELLE

Ces deux premières parties du chapitre, ont mis en évidence que la stabilité et l'état de défloculation d'une suspension sont liés à différents paramètres concernant à la fois le milieu ( $\epsilon$ ), les espèces ( $\chi$ ,  $I$ ) dans ce milieu et la nature de la poudre céramique ( $\Psi_0$ ,  $a$ ,  $A$ ).

Il est donc facile de comprendre que la chimie du solvant joue un rôle important dans le mécanisme de dispersion. D'autre part, lors d'un mélange de poudres de surfaces différentes, il apparaît qu'il faudra apporter à chaque type de particule une composante répulsive de l'énergie d'interaction suffisante pour ne pas créer d'entités préférentielles qui entraîneraient une inhomogénéité du matériau final.

### I-3 LES SOLVANTS

L'eau est le principal milieu utilisé dans les processus d'élaboration des céramiques. Cependant on doit souvent avoir recours à des solvants organiques non-aqueux qui n'hydrolysent pas les poudres céramiques. Tous ces solvants sont utilisés pour mouiller les particules et pour assurer un milieu visqueux entre les particules.

La structure du solvant est importante dans les interactions surface-milieu. Fondamentalement les liquides adhèrent à la surface des oxydes par des interactions polaires, la plus importante est évidemment la liaison hydrogène. La liaison hydrogène est beaucoup plus forte qu'une simple interaction entre dipôles et peut être aussi forte qu'une liaison covalente faible [PIM 60].

#### I-3.1 LA CONSTANTE DIÉLECTRIQUE

Il a été souvent écrit que les interactions entre un liquide et un solide décroissent lorsque la polarité du liquide décroît, ce qui est le signe que la capacité du liquide à former des liaisons hydrogène entre molécules de solvant décroît aussi.

Dans la préparation d'une suspension, une certaine polarisation à l'interface liquide-solide est requise. Il apparaît donc que la stabilité du système est reliée à la constante diélectrique du milieu .

FOWKES [FOW 87] a défini la charge de surface d'une particule dans un solvant par la relation :

$$\sigma = \frac{\epsilon \Psi_0}{4\pi a} (1 + \kappa a) \quad \sigma \text{ est fonction linéaire de } \epsilon.$$

Il apparaît donc que pour produire un potentiel  $\Psi_0$  de 100 mV, la charge de surface des particules dans l'eau ( $\epsilon = 81$ ), devra être quatre fois celle des particules dans l'azéotrope Butanone-2(66%)-Ethanol(34%) ( $\epsilon = 20.5$ ).

La relation du type  $V_{Re} = \epsilon \Psi_0^2 f(a, \kappa, H)$  qui définit le potentiel de répulsion (§-I.2.2) montre que pour obtenir le même potentiel de répulsion électrostatique dans l'eau et dans l'azéotrope, le potentiel de surface  $\Psi_0$  des particules dans l'azéotrope, doit être le double de celui dans l'eau.

La constante diélectrique détermine le gradient du champ électrique dans la double couche. Les solvants à faible constante diélectrique diminueront la dissociation des substances ionisantes. Alors la concentration en ion va décroître et le champ électrique sera réduit, ce qui conduit à la quasi inexistence de stabilisation électrostatique dans les solvants à faible constante diélectrique.

### I-3.2 LA TENSION DE SURFACE VAPEUR-LIQUIDE

L'angle de contact entre une gouttelette de solvant et la surface plane et dense d'un solide, constitue une mesure physique de la bonne mouillabilité du solide dans le solvant. (Fig. I.13) Un angle nul correspond à un mouillage total [PAR 85]. Cet angle est défini par l'équation de Young [FOW 64], qui l'exprime en fonction de  $\gamma_{SV}$  : tension interfaciale solide-vapeur,  $\gamma_{SL}$  : tension interfaciale solide-liquide,  $\gamma_{LV}$  : tension interfaciale liquide-vapeur.



$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad \text{Equation de YOUNG}$$

Fig. I.13 Définition des tensions superficielles  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{LV}$  et  $\gamma_{SV}$

La grandeur importante est la tension de surface liquide-vapeur. Un solvant avec une tension superficielle liquide-vapeur ( $\gamma_{LV}$ ) faible mouillera des solides à haute énergie de surface, afin d'abaisser l'énergie libre du système.

## I-4 LES DÉFLOCULANTS

### I-4.1 LES DEFLOCULANTS EN MILIEU AQUEUX

En milieu aqueux, l'adsorption spécifique est un phénomène de base dans le mécanisme de défloculation des suspensions, car les électrolytes, défloculants usuels, sont constitués en général d'anions spécifiquement adsorbés.

#### I-4.1.1 Les modes d'adsorption

L'adsorption spécifique résulte d'une interaction entre la surface et l'ion (ou polyélectrolyte) mettant en jeu les résultantes de forces d'adsorption et de forces électrostatiques. L'adsorption spécifique implique des forces de diverses origines :

- des forces de chimisorption entre sites actifs : les cations en général, et un groupement fonctionnel chélatant.
- les forces de physisorption, créées par des interactions de dipôles temporaires entre les molécules de l'adsorbant et la surface des particules (cas des molécules organiques).
- l'interaction électrostatique entre la surface et un ion ou polyélectrolyte ionisé, portant des charges de signes contraires. Ce type d'interaction intervient, dans le cas de l'alumine, à des pH où l'attraction électrostatique entre les groupements du polyélectrolyte ( $\text{COO}^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ , etc...) et les sites  $\text{AlOH}_2^+$  sur l'alumine est forte.
- la liaison hydrogène : elle s'établit entre les groupements hydroxyles à la surface des poudres oxydées et un atome électronégatif de la molécule défloculante, ou bien entre un oxygène de surface et un groupement OH ou NH du défloculant.

#### I-4.1.2 Les différents types de défloculants.

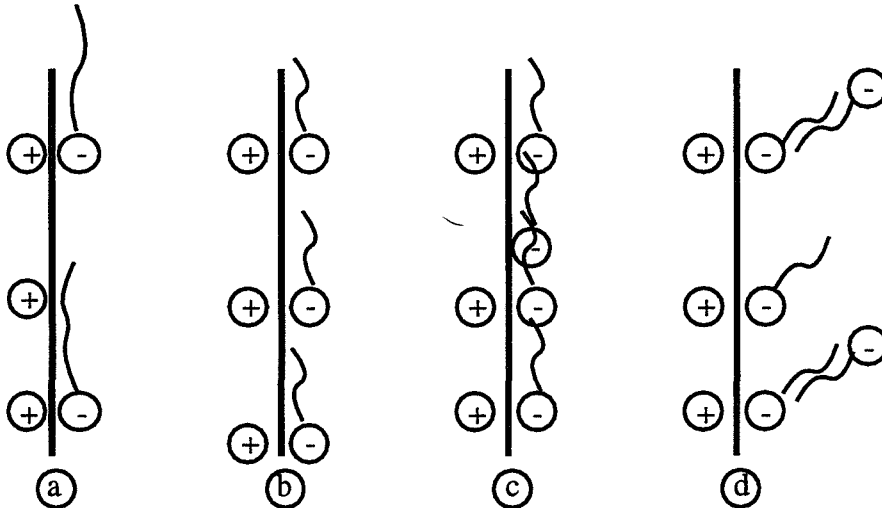
Les dispersants ioniques ou non ioniques sont utilisés comme adsorbants à l'interface solide-liquide et liquide-liquide afin de contrôler la surface de charge et/ou le caractère hydrophile-hydrophobe de la surface. L'une ou l'autre de ces caractéristiques et souvent les deux, peuvent être importantes pour la détermination des propriétés de stabilité, de flottabilité et de la rhéologie du système.

**I-4.1.2.1 Sur les surfaces hydrophobes** [FUE 71], le dispersant peut déplacer l'eau de la surface du solide, aussi il tendra initialement à s'adsorber avec une orientation parallèle à la surface. Lorsque la densité d'adsorption augmente, les interactions latérales entre les molécules adsorbées augmentent, au moins pour des valeurs faibles de la charge des

particules. Pour des concentrations en électrolyte élevées, des couches de défloculant ionique sont établies sur de faibles charges de surface seulement, la concentration de dispersant est proche de la concentration critique en hémicelle.

Lorsque la surface a une charge élevée, opposée à celle du polymère, il est possible d'induire la formation de "clusters" de molécules de dispersant orientés perpendiculairement à la surface, tenus ensemble par des interactions hydrophobes entre les longues chaînes.

La figure (Fig. I. 14) représente l'adsorption d'un surfactant sur une surface hydrophobe.



a : faible couverture de surface

b : la concentration en dispersant est proche de l'inversion de charge

c : formation d'une monocouche

d : concentration élevée en dispersant

Fig. I.14 Evolution de la configuration du surfactant sur la surface hydrophobe, en fonction de sa concentration.

**I-4.1.2.2 Sur les surfaces hydrophiles** (c'est le cas des oxydes métalliques) [SOM 64], l'adsorption ne peut se produire avec un déplacement réel des molécules d'eau. L'adsorption se produit essentiellement par des interactions électrostatiques. Si la surface est très chargée, il peut s'adsorber suffisamment de dispersant pour permettre des interactions latérales, et la formation d'une hémicelle est possible, avec une inversion du signe du potentiel zêta dans de nombreux cas. Ces hémicelles sont formées, à la surface des oxydes, à des concentrations 100 fois plus faibles que celles requises dans le solvant.[DIC 71]

L'adsorption de ces molécules ioniques est influencée par le pH. En effet, lorsque le pH augmente, la surface des particules devient moins positive, ce qui nécessite une concentration en dispersant plus importante pour former des hémicelles. En même temps la densité

d'adsorption diminue, et peut s'annuler lorsque le pH est égal à celui du point de charge nulle PCN.

Toutefois l'adsorption de longues chaînes polycarboxyliques peut se produire même lorsque la charge de surface est de même signe que celle du dispersant.

Le polymère neutre est un autre type de dispersant. Lorsqu'un polymère est adsorbé à une interface, il peut influencer le potentiel zêta de deux façons :

- En modifiant l'adsorption caractéristique des ions présents, y compris des ions déterminant le potentiel.[BRO 73-1, [BRO 73-2].
- En déplaçant la position du plan de cisaillement hydrodynamique, plus éloignée de la surface de la particule.[KOO 75]

#### **I-4.1.3 Conclusion**

Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent (§ I.2), la stabilité d'une suspension va dépendre du signe et de la grandeur de l'énergie totale d'interaction :  $V_T = V_A + V_{Re}$ .

L'énergie de répulsion va rendre compte de la répulsion entre les particules, due aux polymères et espèces ioniques adsorbés.

On peut définir différents types de répulsion, stérique et électrostatique qui seront responsables de trois types de stabilisation :

- stabilisation électrostatique (dispersant ionique)
- stabilisation stérique ou polymérique (dispersant non ionique)
- stabilisation électro-stérique (dispersant : polyélectrolyte).

#### **I-4.2 LES DISPERSANTS EN MILIEU NON AQUEUX**

Comme on l'a vu précédemment, au contraire de l'eau, les solvants non aqueux ont généralement un faible pouvoir ionisant, dû à une faible constante diélectrique. Il en résulte donc pour les particules mises en suspension dans ces solvants une répulsion électrostatique faible moins efficace que dans l'eau. Par contre, une stabilisation polymérique sera possible et d'efficacité identique.

Décrivons ces mécanismes dans les solvants organiques.

### I-4.2.1 Le mécanisme de charge électrostatique [FOW 87], [MOR 92]

Alors que dans les solvants aqueux le mécanisme de charge des surfaces peut être décrit en deux étapes, la première consiste en la dissociation des espèces ionisables et la seconde en l'adsorption préférentielle des ions à la surface des particules (fig.I.15), dans les solvants non aqueux à faible constante diélectrique, ces deux étapes sont inversées. [MOR 92]

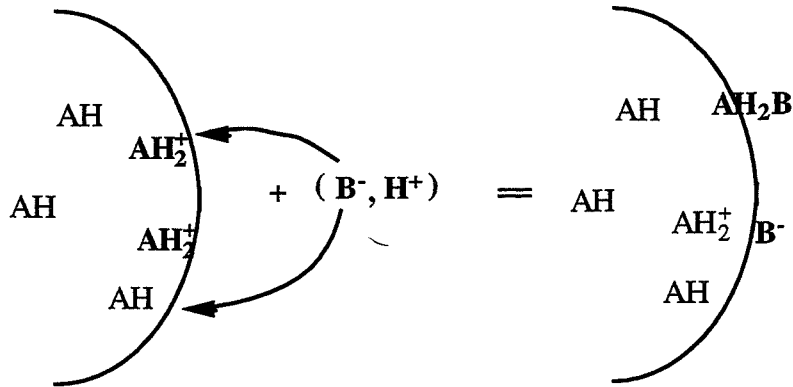


Fig. I.15 Mécanisme de charge, par adsorption d'un surfactant ionique, dans l'eau.

Dans un premier temps, il y a adsorption des espèces acides sur les sites de surface basiques, puis il y a dissociation des acides adsorbés par transfert de protons aux sites de surface et enfin un processus dans lequel les anions dissociés désorbent vers la solution conduisant à une charge positive à la surface des particules (fig.I.16).

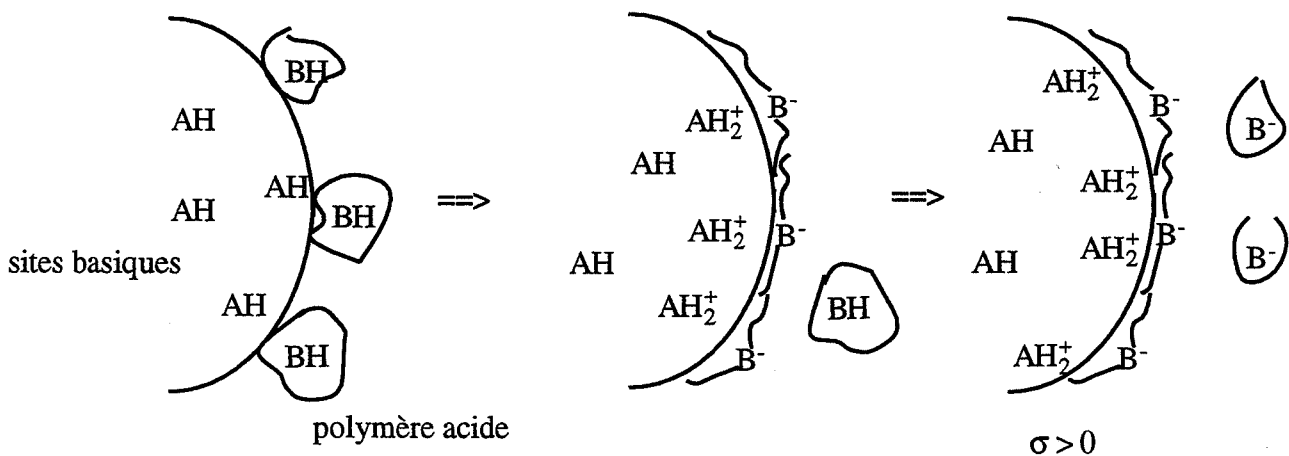
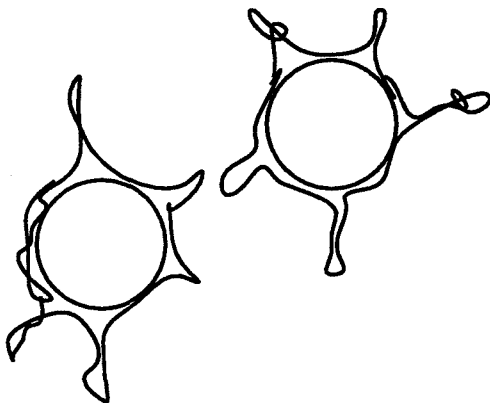


Fig. I.16 Mécanisme de charge, par adsorption d'un surfactant dans un solvant peu polaire.

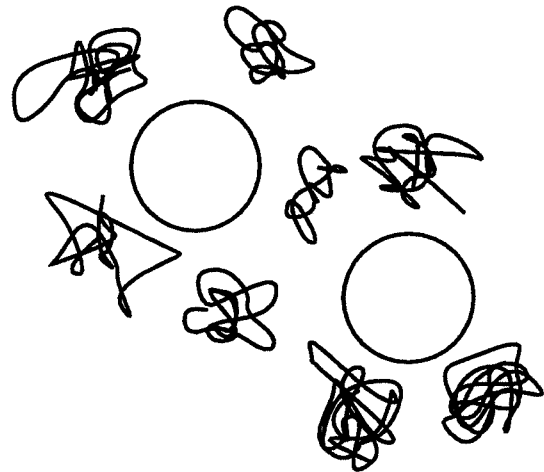
### I-4.2.2 Les mécanismes de stabilisation stérique

Un autre mécanisme général de stabilisation d'une suspension est la stabilisation polymérique, grâce à l'action de macromolécules (Fig .I.17). Elle peut se réaliser par deux mécanismes :

- La stabilisation stérique, où les macromolécules sont liées physiquement ou chimiquement à la surface des particules.
- La stabilisation par déplétion, où les macromolécules sont libres dans la suspension



Stabilisation stérique



Stabilisation par déplétion

Fig. I.17 Deux types de stabilisation stérique

### La stabilisation stérique

Les dispersants sont dits stériques à deux conditions :

- qu'ils soient fortement accrochés à la surface
- qu'ils aient une extension, de la longue chaîne empêchant le rapprochement des particules à moins de 10 à 20 nm les unes des autres.

Cependant, il existe des dispersants, à courte chaîne, qui produisent une stabilisation des suspensions. Ces stabilisants ne développent pas une barrière d'énergie entre les particules comme le font les dispersants stériques ou électrostatiques. Mais ils réduisent les interactions de Van der Waals entre particules. On dit qu'ils ont une action de stabilisation semi-stérique.

Le succès d'une stabilisation stérique dépend de la surface de recouvrement, de la configuration des polymères adsorbés et de l'épaisseur de la double couche. En effet, la répulsion stérique est due à une perte d'entropie configurationnelle qui se produit lorsque les

---

chaînes polymères de deux particules s'interpénètrent, ce qui produit un accroissement de l'énergie libre du système.

De plus, même dans les solvants peu polaires, les particules sont chargées, tant et si bien qu'il y a une répulsion électrostatique car les concentrations ioniques ne sont pas aussi faibles que supposées. Ceci peut être expliqué par le fait que la formation d'ions ne dépend pas de la dissociation des espèces ionisables dans le milieu, mais d'un processus interfacial. En effet, à de fortes concentrations en matière sèche (de fines particules), dans un solvant peu polaire, le fort rapport surface spécifique/volume solution, entraîne de plus fortes concentrations en ions à la surface, que celles attendues.

L'avantage d'une stabilisation stérique par rapport à une stabilisation électrostatique dans les solvants peu polaires, est que la suspension peut être thermodynamiquement stable, alors qu'elle est métastable pour une poudre stabilisée électrostatiquement.



## I-5 BIBLIOGRAPHIE SUR LA DISPERSION DE L'ALUMINE

### I-5.1 INTRODUCTION

La mise en suspension de poudres céramiques restant une technique la plus couramment utilisée (soit "slip casting" ou "tape casting") pour homogénéiser un système et pour lui faire subir un traitement mécanique afin d'éliminer les agrégats et agglomérats générateurs de défauts, de nombreuses études ont été réalisées sur la dispersion de poudres céramiques et en particulier l'alumine dans des milieux aqueux et non aqueux. Nous présentons ici les résultats recueillis sur l'alumine.

### I-5.2 L'ALUMINE $\alpha$ DANS L'EAU

En milieu aqueux, les origines de la charge de surface des oxydes métalliques et donc de l'alumine sont bien connues [PAR 62], [OCO 56]. Pour les solides où le transport réversible d'ions déterminant le potentiel à travers l'interface solide-liquide est possible, le paramètre le plus important décrivant la double couche et le point de charge nulle (P.C.N) de la surface [YOP 64].

Dans le cas de l'alumine  $\alpha$ , le rôle des protons  $H^+$  et des hydroxydes  $OH^-$  en tant qu'ions déterminant le potentiel a été bien établi [MOD 57], [PAR 62]. Le mécanisme par lequel la charge est établie est composé de deux étapes. L'hydratation de la surface, suivi de la dissociation des hydroxydes de surfaces. La dissociation de la surface hydratée de l'alumine peut produire, dans l'eau, une surface chargée positivement ou négativement. (Fig. I.18)

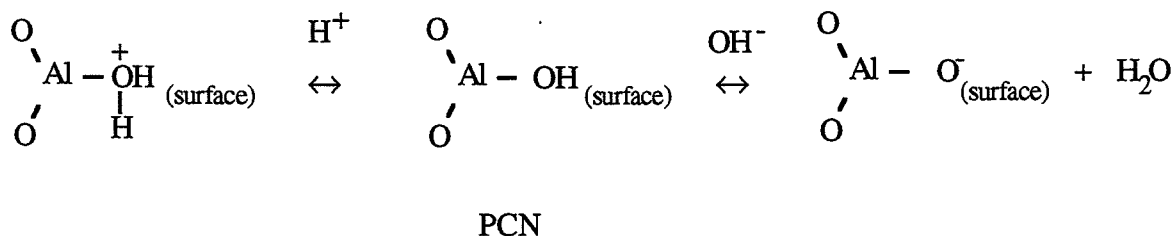


Fig. I.18 Caractère amphotère de la surface de l'alumine dans l'eau.

Selon les auteurs, le PCN varie entre 8 et 9.5 pour l'alumine  $\alpha$  [JOH 57], [TEW 52], [HAU 50]. Cette gamme étendue du pH pour le PCN a été imputée à la chimie de surface de la poudre d'alumine  $\alpha$ .

### **I-5.2.1 Le rôle de la chimie de surface**

La chimie de surface et notamment les impuretés (cations), peuvent avoir un effet significatif sur les propriétés d'une suspension aqueuse concentrée [KEL 88] donc sur la stabilité. J.F. KELSO et al. ont observé qu'une différence au niveau de la chimie de surface de l'alumine conduisait à une différence au niveau du pH initial, de la mobilité initiale et voire du signe (potentiel zêta) des particules [KEL 89].

### **I-5.2.2 Les dispersants**

Afin d'assurer une stabilité à la suspension et préserver l'état de dispersion désiré, l'emploi de défloculants est largement utilisé dans l'industrie. SUMITA et al. ont étudié la dispersion, la densification et le frittage de l'alumine  $\alpha$ , en utilisant différents dispersants [SUM 91]. Chaque dispersant a une concentration efficace optimale dans l'eau et un excès de dispersant a un effet négatif sur le volume de sédimentation de la suspension. Parmi les dispersants étudiés, le PHBA (4 hydroxybenzoïc-acide) et le PABA (4 aminobenzoïc-acide), qui sont des dérivés de l'acide benzoïque apparaissent les plus efficaces, mais avec des concentrations par rapport à la matière sèche relativement élevées (1.7 %).

Parmi les dispersants simples (non polymère), l'acide citrique apparaît aussi comme un bon dispersant de l'alumine [HID 92]. De part son aptitude à créer des complexes avec les ions aluminium  $Al^{3+}$ , il apporte une charge négative aux particules.

Les polyélectrolytes sont largement utilisés pour la dispersion de l'alumine dans l'eau. On trouve des carboxylates, des sulfates, des sulfonates, des esters phosphoriques [PUG 94].

Parmi les plus utilisés, on trouve les polycarboxylates tels que le PAA (polyacrylate) et le PMAA (polyméthacrylate) qui s'adsorbent fortement à la surface des oxydes. L'absorption de polyélectrolyte PAA ou PMAA sur l'alumine va dépendre des conditions de pH, de la charge caractéristique du polyélectrolyte et de la surface de la poudre [CES 88-1], [CES 88-2].

H. OKAMOTO et al. ont étudié la dispersion de l'alumine dans l'eau à l'aide du PAA, avec différentes longueurs de la chaîne polymère [OKA 91]. Un très faible poids moléculaire de la macromolécule apparaît le plus efficace dans l'abaissement de la viscosité. SATO et al. ont cependant rapporté que de trop faibles poids moléculaires, allant de 400 à 2800, produisent un accroissement du minimum de la viscosité apparente de la suspension d'alumine [SAT 84]. Tandis que ALARY a observé qu'un poids moléculaire du PAA au moins égal à 10000 permet de réaliser des suspensions concentrées d'alumine ne présentant pas de comportement dilatant

quelle que soit la concentration en polymère dans la barbotine [ALA 92]. Alors que l'utilisation d'un polyacrylate de faible poids moléculaire ( $\approx 2000$ ) permet d'obtenir un minimum de viscosité faible, il ne permet pas d'éviter de se trouver en comportement dilatant même pour de faibles concentrations en dispersant.

### **I-5.2.3 L'influence de la taille des particules**

A.S. RAO a étudié la mise en suspension aqueuse de poudres d'alumine  $\alpha$  et de  $\text{TiO}_2$  [RAO 87-1]. Il a remarqué que la viscosité de la suspension mixte augmente avec la teneur en  $\text{TiO}_2$ . Il relie ce phénomène à l'augmentation de la concentration en particules très fines apportées par la poudre de  $\text{TiO}_2$ . En effet, YEH et al. [YEH 88] qui ont étudié la dispersion de l'alumine  $\alpha$  dans l'eau, observent aussi une diminution du minimum de viscosité avec l'accroissement de la taille moyenne des particules.

A.S. RAO [RAO 87-2] suggère, plutôt que de relier la rhéologie d'une barbotine à la concentration en matière sèche, de la relier à la concentration en particules ou mieux à la surface totale des particules en suspension.

### **I-5.2.4 L'influence de la morphologie des particules d'alumine**

Dans le but de renforcer les propriétés mécaniques des matériaux, la réalisation de matériau à matrice céramique renforcée par une dispersion de particules de type plaquettes ou trichites a largement été développée.

Le mouvement des particules de forme anisotrope dans l'écoulement de la suspension a été analysé par Goldsmith et al. [GOL 62]. Dans une suspension diluée ( $< 1\%$  matière sèche), dans laquelle il n'y a pas d'interaction entre les particules, les particules telles que les plaquettes tendent à pivoter (tourner) continuellement sur une orbite constante dans un écoulement "couette". L'orbite est déterminée par la forme de la particule et une constante orbitale, cette dernière est reliée à l'orientation initiale des particules.

Lorsque la concentration augmente, ce qui est le cas des suspensions, les interactions entre particules changent la distribution des orbites des particules. La distribution approche un état d'équilibre avec une orientation préférentielle, c'est-à-dire que les plaquettes s'orientent parallèlement les unes aux autres.

M. BELMONTE et al. [BEL 94] ont étudié la rhéologie d'une suspension d'alumine contenant des plaquettes. La teneur en plaquettes dans la suspension n'affecte pas significativement le comportement rhéologique de la suspension. La viscosité montre une légère diminution lorsque la teneur en plaquettes augmente. Il préconise une méthode de préparation d'une barbotine d'alumine poudre - alumine plaquettes composée de deux étapes. La première consiste en la réalisation d'une suspension stable et dispersée à pH 10, la seconde, en une floculation provoquée par une variation du pH par ajout d'acide jusqu'au point de charge nulle.

### **I-5.3 L'ALUMINE DANS UN SOLVANT NON AQUEUX**

L'utilisation de solvants non aqueux, s'avère parfois indispensable dans la préparation de suspensions composites. En effet, l'un des composants peut réagir chimiquement avec l'eau.

D'autre part, pour éviter la formation d'agglomérats durs lors du séchage, l'utilisation d'un solvant organique est très efficace [KAL 90], [STE 92].

De nombreux auteurs ont étudié la dispersion de l'alumine dans un solvant organique. Certains auteurs [LEE 91] ont testé l'efficacité de l'acide linoléique et l'oloa 1200 (polysobutylène avec une terminaison amine) dans les solvants THF (Tetrahydrofurane) et le toluène. D'autre part, R.E. JOHNSON et al. [JOH 89] ont comparé l'efficacité de trois dispersants, l'acide oleique, un sulfonate de sodium d'hydrocarbure et un mélange de triglycérides (Menhaden fish oil), dans le p-xylène. Il s'avère que ce dernier apporte à la suspension une stabilité électro-stérique à la suspension. Il développe un potentiel zêta élevé à la surface des particules d'alumine.

P.D. CALVERT attribue cette bonne capacité dispersante du triglycéride à la forte absorption de la molécule, par les fonctions carboxyliques, à la surface des particules. Cette liaison oblige la chaîne carbonée à rester tendue dans le solvant adjacent à la surface de la particule, et permet ainsi une stabilisation stérique [CAL 86]. Les autres aspects de la structure du Menhaden fish oil qui probablement contribuent à l'efficacité dispersante sont :

- une forte solubilité dans de nombreux solvants.
- la structure polymère "cross-linked" qui permet de nombreux sites d'absorption par molécule.
- la ramification de la chaîne qui conduit à une couche absorbée épaisse et dense [DOR 78].

Le développement de la technique de coulage en bande nécessite l'utilisation de solvants relativement volatiles, pour lesquels peu d'énergie est nécessaire à leur évaporation. Le plus couramment utilisé est l'azéotrope Butanone 2 (66 %) - Ethanol (34 %) [CHA 87], [CHA 91]. Ce solvant binaire est préféré aux solvants ordinaires car il permet la solubilisation de nombreux composés organiques [MOR 86].

MIKESKA et al. [MIK 64] ont testé 70 dispersants dans ce solvant azéotrope. Parmi eux, seuls trois ont une action dispersive efficace, le Menhaden fish oil (vu précédemment), un ethoxylate et un ester phosphorique. T. CHARTIER et al [CHA 87] ont étudié le rôle de la structure de la molécule d'ester phosphorique (Fig .I.19) sur la rhéologie de la suspension d'alumine. Il s'avère que les meilleures conditions sont obtenues avec une molécule à chaîne linéaire, avec une forte concentration en diester, un haut degré de phosphatation (car l'ester phosphorique s'obtient par réaction entre l'acide phosphorique et un ethoxylate) et un fort rapport H.L.B.

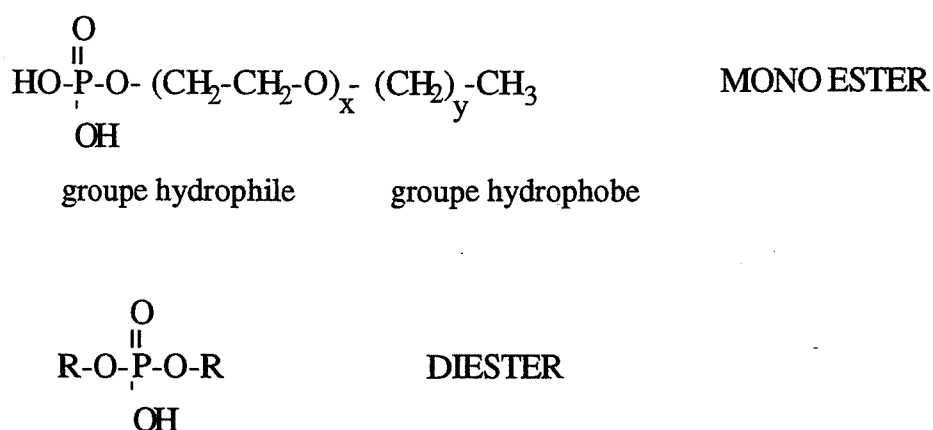


Fig. I.19 Molécule d'ester phosphorique (chaîne linéaire)

## I-6 BIBLIOGRAPHIE SUR LA DISPERSION DU NITRURE D'ALUMINIUM

### I-6.1 INTRODUCTION

Un certain intérêt a été trouvé dans l'AlN, en tant que matériau céramique pour un nombre d'applications (substrats électroniques, matériaux réfractaires) grâce à ses propriétés physiques telles qu'une conductivité thermique élevée, une résistivité électrique élevée et de bonnes propriétés mécaniques à haute température [KOL 88], [ABI 86].

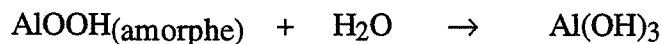
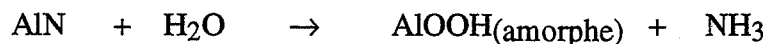
Dans le laboratoire Céramiques Spéciales, un intérêt particulier a été porté sur l'élaboration du composite  $\text{Al}_2\text{O}_3-\gamma\text{AlON}$ , qui résulte de la réaction entre les phases AlN et

$\text{Al}_2\text{O}_3$ , dans certaines conditions de pression, de température et d'atmosphère [GOE 87],[GOE 92]. L'aluminalon, matériau à composition ajustable, est composé d'une matrice d'alumine dans laquelle sont dispersés des grains d' $\text{AlON}$  (exemple : 80 % mole  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  20 % mole  $\gamma\text{AlON}$ ). Il possède des propriétés mécaniques intéressantes, notamment à hautes températures, une bonne résistance au frottement par rapport à celle de l'alumine pure. A haute température les propriétés ( $K_{1C}$ ,  $\sigma_F$ ) sont maintenues voire accrues, ce qui n'est pas le cas de l'alumine monophasée.

L'intérêt de ce matériau céramique a conduit à réaliser des suspensions (en voie liquide) de poudres  $\text{AlN}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans la suite de ce chapitre, nous ferons le point sur la bibliographie relative à l'étude de la dispersion du nitrure d'aluminium dans un milieu liquide.

### I-6.2 LA REACTIVITE DE L'AIN AVEC L'EAU

Comme le décrit BOWEN, la réaction de l' $\text{AlN}$  avec l'eau à température ambiante, se produit par la formation d'une couche de surface amorphe proche de  $\text{AlOOH}$  [BOW 90], qui après un certain temps de réaction est transformée en bayerite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  selon l'ensemble des réactions suivantes :



Cette transformation, rend impossible l'utilisation de l'eau, comme milieu dispersif de la poudre de nitrure d'aluminium.

### I-6.3 LA SURFACE DE L'AIN

Le comportement de l' $\text{AlN}$  sous air humide ou sous oxygène montre que les surfaces de l' $\text{AlN}$  sont très altérées par ces traitements [PON 91]. La formation d'une couche superficielle d' $\text{AlOOH}$  et  $\text{Al}(\text{OH})_3$  est amplifiée. La cinétique de formation de ces couches est influencée par la pression, la température et l'atmosphère [BOW 90].

La morphologie de la surface se trouve changée.

E. PONTHEU et al. ont décrit un grain d'AlN (sous air) par la figure I.20 suivante [PON 91].

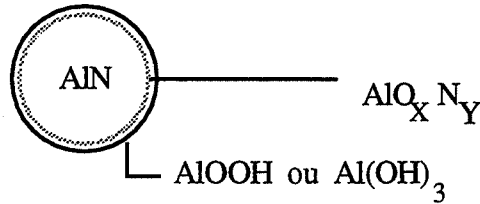


Fig. I.20 Description d'un grain de nitrure d'aluminium

Dans ce modèle une phase de type oxynitrure (de formule  $AlO_x N_y$ ) forme une couche intermédiaire entre le cœur AlN et la phase oxyhydratée externe ( $AlOOH$ ,  $Al(OH)_3$ ). Cette phase oxynitrurée est connue comme agissant en tant que barrière protectrice vis-à-vis des milieux oxydants, pour le cœur des particules.

#### I-6.4 LA DISPERSION DE L'AlN

L'eau, ou tout solvant aqueux devenant des milieux ayant un effet indésirable sur l'AlN, le besoin d'un solvant anhydre s'est imposé [DES 94]. Pourtant, le nitrure d'aluminium constitue un intérêt, pour les industriels, comme matériau constitutif de substrats destinés aux circuits électroniques de haute puissance dans un champ microélectronique.

Un matériau céramique mince pour les substrats est généralement fabriqué par le processus de coulage en bande. Il nécessite donc un solvant volatil, isopropanol, l'azéotrope butanone 2 (66)-éthanol (34) [CHA 87], [MAC 84] ou trichloroéthylène(72)-éthanol(28) [FIO 86], [MIS 78].

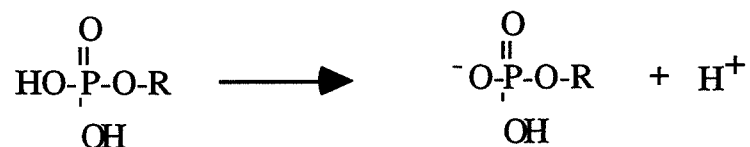
Le plus couramment utilisé est le solvant azéotropique butanone 2-éthanol. Le solvant assurant la désagglomération de la poudre et la dissolution des composés organiques, l'utilisation d'un dispersant s'avère indispensable pour aider à la désagglomération de la poudre et empêcher la floculation de la suspension.

GROBETY et al. qui ont étudié la préparation de préformes AlN-TiO<sub>2</sub> pressées à froid, ont utilisé l'isopropanol comme milieu dispersif et le polyvinylpyrrolidone (PVP) comme agent défloculant. Le PVP agit également comme liant lors d'un séchage par pulvérisation, aidant à maintenir une homogénéité chimique dans les mélanges granulés [GRO 87].

L'ester phosphorique s'est avéré un dispersant efficace des poudres céramiques dans le solvant butanone 2 - éthanol [CHA 87], [MIK 84].

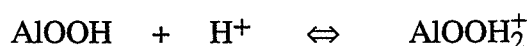
### I-6.5 LA REACTIVITE DE L'ESTER PHOSPHORIQUE DANS LE SOLVANT AZEOTROPIQUE AVEC L'AIN

La molécule d'ester agit comme un dispersant anionique dans l'azéotrope [DES 94]. En effet, des mesures montrent une augmentation de conductivité électrique avec la concentration d'ester dans le solvant azéotrope. Ils décrivent le mécanisme de dissociation de la molécule selon le schéma suivant :



Des mesures de mobilité électrophorétique montrent une charge positive à la surface de la poudre AIN dans le solvant. L'addition d'ester phosphorique a pour effet d'augmenter cette mobilité des particules qui croît rapidement avec l'ajout de dispersant, mais tend vers une limite pour des teneurs d'environ 1 % en poids par rapport à la matière sèche.

D'après la description de la surface de l'AIN par PONTHEU [PON 91], DESCAMPS [DES 94] décrit l'accroissement de la charge positive des particules d'AIN par une interaction entre le groupement amphotère OH présent à la surface de l'AIN (par la couche [AlOOH ou Al(OH)<sub>3</sub>]) et le proton H<sup>+</sup> libéré par l'Ester phosphorique lors de sa dissociation dans le milieu selon la réaction acide basique :



L'extrémité anionique de l'ester phosphorique est alors attirée à la surface chargée positivement de l'AIN, par des forces de type coulombiennes. La suspension est alors stabilisée électrostatiquement. En effet, la répulsion électrostatique due à la charge électrique est combinée à un effet stérique assuré par la chaîne polymérique du dispersant étendue dans le milieu dispersif.



## I-7 BIBLIOGRAPHIE DE LA DISPERSION DU SiC

### I-7.1 INTRODUCTION

Le SiC est l'une des céramiques à haute performance la plus prometteuse de ces dernières années. Pour travailler sur les procédés de mise en forme et les étapes précédents la préparation des poudres de SiC submicronique, il faut avoir connaissance des caractéristiques de la surface et de la nature colloïdale de la poudre.

### I-7.2 LA CHIMIE DE SURFACE

Des analyses XPS et SIMS de poudres de SiC [RAH 86] ont montré la présence d'une couche superficielle de silice, d'une épaisseur de 3 à 5 nm, qui peut former des ponts (ou liaisons) entre particules individuelles. Toutefois un lavage à HF [PRO 75] ou un traitement de la poudre dans un mélange de gaz Ar / 5% H<sub>2</sub> à 1300°C [RAH 86] sont efficaces dans la réduction de la teneur en oxygène de la poudre, et celle du carbone libre (avec Ar / H<sub>2</sub>), qui est en proportion très importante dans le SiC. D'autre part l'étape de purification par voie gazeuse permet d'éviter la formation d'agglomérats, sans introduire d'impuretés supplémentaires.

### I-7.3 STABILITE D'UNE SUSPENSION DE SiC

Certains auteurs [SUS 82] ont essayé de relier la stabilité d'une suspension de carbure de silicium à deux paramètres qui sont : la tension superficielle ( $\theta$ ) et la constante diélectrique du solvant ( $\epsilon$ ). Il en résulte trois règles:

- \* Lorsque la tension superficielle  $\theta$  est supérieure à 30 mN.m<sup>-1</sup>, les forces de type Van der Waals sont insuffisantes pour induire une agglomération, mais ces solvants semblent peu mouiller les agglomérats de la poudre SiC.

- \* Lorsque la constante diélectrique ( $\epsilon$ ) est inférieure à 5, les conditions de mauvaise dispersion sont alors réunies.

- \* Les solvants ayant une constante diélectrique élevée, sont idéaux pour la dispersion de SiC. Cependant la tension superficielle doit rester faible pour assurer le mouillage total des particules agglomérées, et permettre au solvant de pénétrer les agglomérats et les briser. La figure I.21 résume ces trois règles.

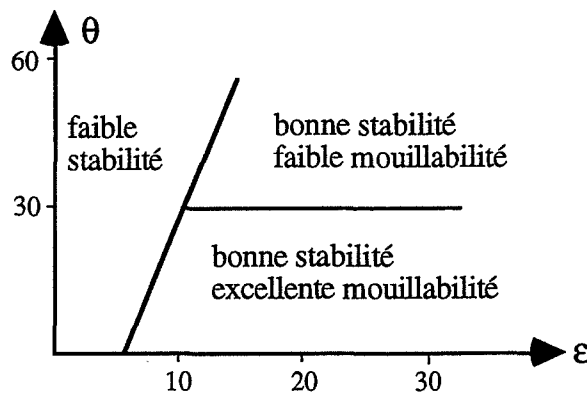


Fig. I.21 Zones de stabilité et d'instabilité d'une suspension de SiC en fonction de  $\epsilon$  et  $\theta$ .

#### I-7.4 INFLUENCE DE LA TENEUR EN OXYGENE SUR LA STABILITE

Par une étude turbidimétrique de suspensions de carbure de silicium oxydé ou pur (synthèse laser), un bilan a pu être dressé sur la stabilité de la suspension dans différents solvants (Fig. I.22) [OKU 89]

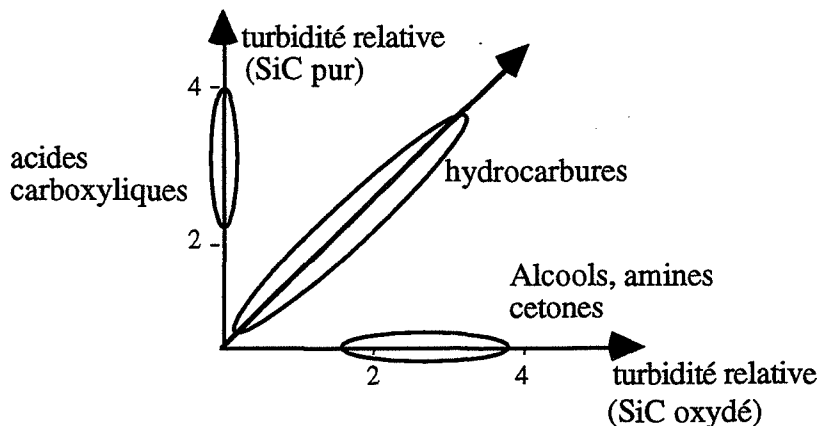


Fig. I.22 Stabilité d'une suspension de SiC dans différents solvants.

Pour des poudres de SiC pur, les solvants avec un groupement carboxylique, tel que l'acide oléique ou propionique, donnent des valeurs de turbidité relative correspondant à une suspension stable. Pour des poudres oxydées, le n-propylamine, l'acetone l'éthyl formate et tous les alcools donnent de grandes valeurs de la turbidité relative. La comparaison de la turbidité relative avec l'indice de liaison hydrogène [DUP 68] et les valeurs de  $pK_A$  de solvants montrent une grande dispersion sans discerner de tendance. Le phénomène de dispersion observé est lié à l'acidité et la basicité des solvants et de la surface de la poudre.

Il ressort de cette étude que pour le SiC pur, l'acide oléique apparaît le meilleur milieu dispersif, tandis que le n-octanol apparaît le solvant le plus approprié à la fois aux poudres pures et aux poudres oxydées, certainement grâce à sa longue chaîne carbonée [HAG 88].

### I-7.5 LA DISPERSION À L'AIDE D'UN DEFLOCULANT

L'adsorption d'un polymère est influencée par la relative compétition entre le solvant et le polymère à occuper les sites d'adsorption [KER 90]. La structure chimique de SiC étant composée d'une couche de silice superficielle [ILE 79], est associée à un groupement silanol (Si-OH) et/ou siloxane (Si-O-Si). (Fig. I.23)

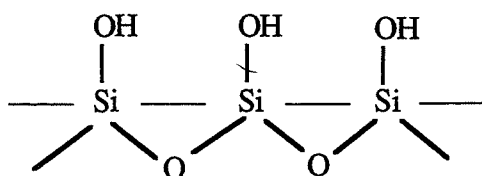


Fig. I.23 Surface de la poudre de SiC

Le groupement fonctionnel du polymère (C=O, N-H), va aider celui-ci à former une liaison hydrogène avec les groupements silanols de surface, et ainsi aider au processus d'adsorption. En l'absence de groupement fonctionnel sur la molécule, l'adsorption sera purement physique.

De nombreux auteurs ont étudié la dispersion du carbure de silicium dans les solvants organiques par ajout de dispersant. Un certain nombre de couples solvant/dispersant apparaissent efficaces : le polystyrène/benzène [KER 90-1], le PMMA/trichloroéthylène [KER 90-2], le Menhaden fish oil/butanone-2 [RAB 90], le polyvinylpyrrolidone/éthanol [PER 87].

Le SiC étant un acide faible ( le point isoélectrique est aux environ de pH 4), le dispersant devra être fortement basique pour assurer une bonne dispersion.

## CHAPITRE II

# TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES



*L'un des objets de l'étude a été d'apporter aux systèmes, monophasés ( $Al_2O_3$ ), biphasés ( $Al_2O_3-AlN$ ), puis triphasés, ( $Al_2O_3-AlN-SiC$ ), une qualité de dispersion des différentes phases, à l'aide d'ajouts défloculants. Ce chapitre présente les différentes techniques permettant la détermination des conditions idéales de dispersion et de stabilité d'une barbotine.*

## II-1 CHARGE DE SURFACE DES PARTICULES

### II-1.1 MESURE DU POTENTIEL ZËTA ( $\zeta$ )

Dans le premier chapitre, la formation d'une double couche autour d'une particule immergée dans un solvant polaire (ou peu polaire) a été décrite. Il en est ressorti que le seul potentiel accessible était le potentiel zêta, mesurant la différence de potentiel entre le plan de cisaillement hydrodynamique et la solution. Bien qu'il ne donne pas la valeur du potentiel de surface  $\Psi_0$ ,  $\zeta$  est une valeur qualitative de la stabilité de la suspension.

#### II-1.1.1 Principe expérimental de la mesure : micro-électrophorèse

L'appareil utilisé est un micro-électrophorémètre (PEN KEM Inc, Laser Zee Meter model 501). La cellule de mesure est constituée de deux compartiments, chacun contenant une électrode. Lorsqu'on remplit cette cellule d'une suspension très diluée (environ 20 mg Poudre/100 g  $H_2O$ ), et que l'on impose une tension continue entre ces deux électrodes, les particules se meuvent vers l'électrode de signe opposé à la charge de la particule au plan de cisaillement hydrodynamique. Ce flux de particules entraîne avec lui un flux de solvant, ce dernier peut avoir une direction contraire vers les bords de la cellule. (Fig. II.1).

La mesure du Potentiel  $\zeta$  doit se faire dans la région où les deux flux de solvant de sens contraire s'annulent : c'est le plan stationnaire .

Aux plans stationnaires le déplacement des particules ne sera dû qu'au déplacement résultant de leur charge dans un champ électrique.

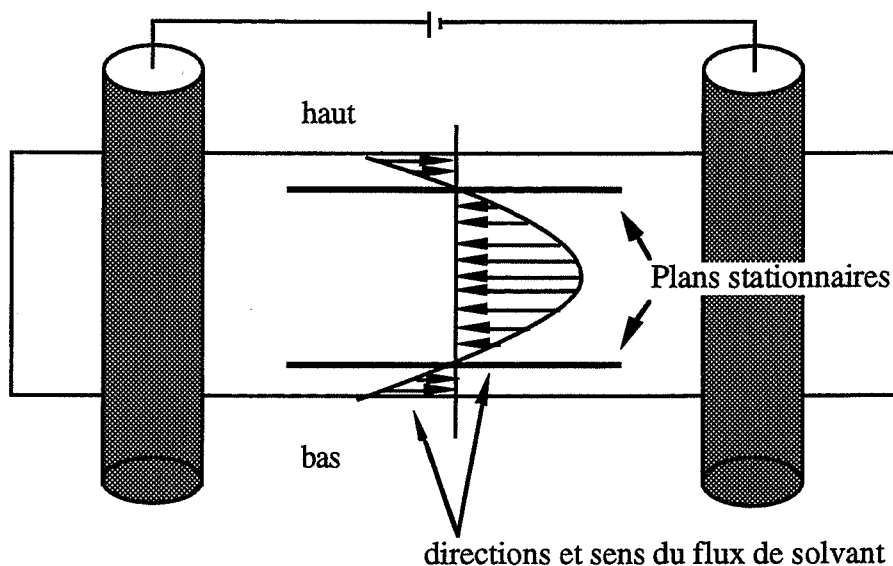


Fig. II.1 Principe expérimental de la mesure du potentiel  $\zeta$ .

### II-1.1.2 Procédé de mesure du Potentiel $\zeta$

Selon l'étude réalisée, le choix d'un procédé expérimental a dû être justifié. Nous présentons les trois méthodes utilisées.

#### II-1.1.2.a Étude de $\zeta$ en fonction du pH

Dans ce cas, les conditions de mesures imposées par la méthode de micro-électrophorèse ont été respectées, c'est-à-dire que la solution aqueuse est préparée avec une force ionique constante, la quantité de poudre est identique pour tous les pH étudiés et enfin une dispersion maximale de la poudre dans l'eau est assurée en soumettant la solution aux ultrasons. Le mode opératoire a été le suivant :

Une solution aqueuse (eau permutée pH : 5-6) de KCl à concentration 0.1g/l (soit  $1.34 \cdot 10^{-3}$  mol/l) est préparée pour l'ensemble des mesures. 20 mg de poudre sont ajoutés à 75 g de la solution. Après un traitement ultra-sonore d'une minute dans un bac à ultrasons, le pH est ajusté à l'aide d'une solution d'ammoniaque ou d'acide chlorhydrique.

#### II-1.1.2.b Étude de $\zeta$ en fonction du pH, à concentration donnée en dispersant

Dans ce cas, le procédé de préparation de la solution est identique au précédent. La différence réside dans le fait que le dispersant est introduit dans la solution en même temps que l'électrolyte indifférent KCl.

### II-1.1.2.c Mesures du Potentiel zêta d'une suspension

L'inconvénient de la mesure du potentiel  $\zeta$  par la méthode de micro-électrophorèse, est qu'elle nécessite une suspension avec une concentration très faible en matière sèche. Or les suspensions préparées sont à 60 % en matière sèche ( $\approx 27$  % volume). Il a donc fallu mettre au point un mode opératoire.

Nous avons été amenés à procéder à une dilution de la suspension afin de réaliser la mesure. Or chaque suspension ayant une concentration en dispersant différente, il est interdit de fixer une force ionique, par l'ajout d'un électrolyte indifférent, à la solution, qui viendrait fausser la mesure. La méthode a alors été la suivante :

une solution aqueuse (eau permutée pH = 5-6) au pH de la suspension est préparée. Un prélèvement de deux gouttes de la barbotine sous agitation est fait, puis est transféré dans la solution. La mesure peut alors être effectuée. Certes, le pH est maintenu constant, mais la concentration en dispersant diffère de celle de la suspension.

Une étude de l'évolution du potentiel zêta, en fonction du volume de solution dans lequel s'effectue la dilution (Fig. II.2) montre une diminution du potentiel lorsque la dilution augmente.

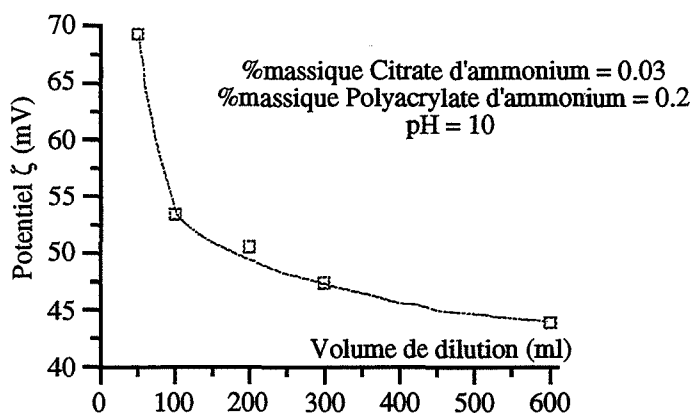


Fig.II.2 Variation de  $\zeta$  en fonction de la dilution.

Cette évolution est contraire à la théorie de la double couche, mais peut s'expliquer par un phénomène de désorption des espèces spécifiquement absorbées entraînant la chute du potentiel  $\zeta$  lors de la dilution.

En supposant que la dilution ait toujours le même effet, nous avons considéré qu'une dilution de deux gouttes de suspensions dans 300 ml d' $H_2O$  au pH de la suspension, présente une faible erreur sur la mesure du potentiel zêta lorsqu'une erreur est commise sur la dilution. Toutes les valeurs de potentiel zêta sont en fait la moyenne de huit mesures effectuées.



## II-1.2 MESURES QUALITATIVES DU SIGNE DE LA CHARGE DE SURFACE DES PARTICULES

La mesure du potentiel zêta étant difficile dans les solvants organiques, de part les faibles potentiels mesurés, le moyen simple qui permet d'accéder au signe de la charge des particules est l'électrophorèse.

Le principe consiste à faire passer un courant continu entre deux électrodes de carbone plongées dans une suspension, sans agitation. Les particules se déplaceront selon la charge de surface vers l'électrode de signe opposé. Il suffit de retirer les électrodes du solvant, en fin de manipulation, pour observer sur quelle électrode s'accumulent les particules.

## II-2 LA VISCOSIMETRIE (RHEOLOGIE)

La rhéologie décrit la déformation d'un corps sous l'influence d'une contrainte, le corps pouvant être solide, liquide ou gazeux. En ce qui concerne les suspensions chargées, l'étude rhéologique permet de caractériser l'état de dispersion et la stabilité (vieillessement).

Le principe de la mesure consiste à soumettre une suspension à un gradient de vitesse, celle-ci va s'opposer à ce gradient. L'enregistrement de la contrainte ( $\tau$ ) s'opposant au gradient de vitesse ( $D$ ) en fonction du gradient donne la courbe d'écoulement ou courbe de flux. Il existe différents types de comportements rhéologiques.

### II-2.1 LES FLUIDES NEWTONIENS (DITS NORMAUX)

La particularité de ces fluides est qu'ils présentent une courbe de flux ( $\tau = f(D)$ ) qui croît linéairement avec le gradient de vitesse ( $D$ ). La viscosité est alors définie par la pente de la courbe de flux,  $\eta = \frac{\tau}{D}$ . Elle est indépendante de la vitesse de cisaillement ou gradient de vitesse, (Fig. II.3).

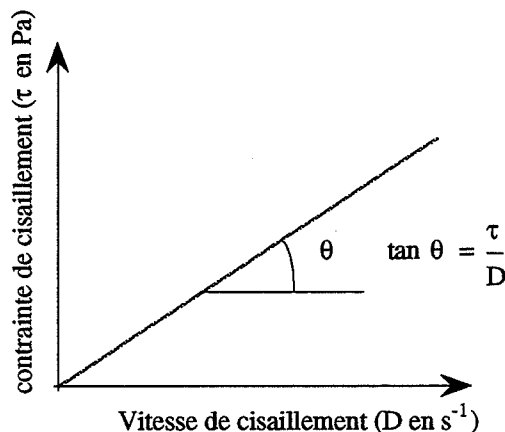


Fig. II.3 Comportement Newtonien

## II-2.2 LES FLUIDES NON-NEWTONIENS

C'est le terme générique que l'on donne aux fluides qui présentent des comportements autres que les fluides Newtoniens.

### II-2.2.1 - Les Fluides Plastiques

Ce sont des liquides (suspensions), qui au repos peuvent construire un réseau inter-moléculaire ou inter-particulaire de forces de liaisons (forces polaires, van der Waals,...). Ces forces empêchent le déplacement d'un élément de volume et donnent à la suspension (ou liquide) un caractère solide avec une viscosité infinie. C'est seulement lorsque les forces extérieures deviennent assez importantes, pour surpasser les forces de réseau, que celui-ci est détruit. La contrainte minimale ( $\tau_0$ ) pour rompre le réseau est appelée seuil d'écoulement plastique. Au delà, la suspension a un comportement newtonien, (Fig. II.4a).

Dans ce cas, la viscosité est définie par deux grandeurs

- le seuil d'écoulement plastique  $\tau_0$  (Pa)
- la viscosité  $\eta$

### II-2.2.2 Les Fluides Rhéo-fluidifiants

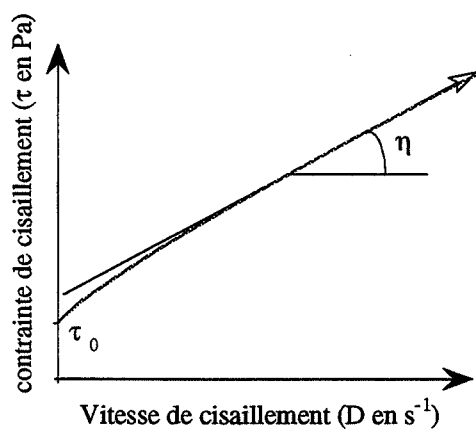
Il s'agit de fluides qui s'écoulent sous une vitesse de cisaillement très faible, comme les fluides newtoniens, mais pour lesquels la contrainte de cisaillement n'est pas linéairement proportionnelle au gradient de vitesse.

On peut définir trois régions dans une courbe de flux rhéo-fluidifiant.(Fig. II.4b).

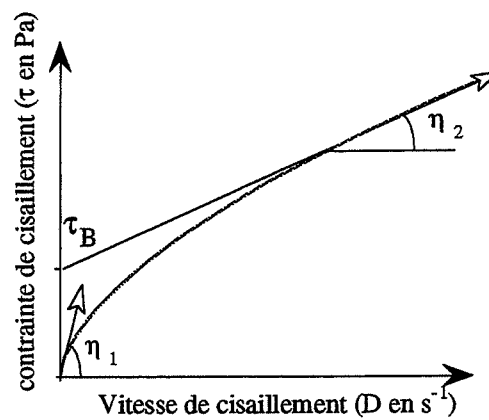
- la première a un comportement newtonien défini par une viscosité  $\eta_1$ .
- dans la deuxième, la viscosité diminue lorsque le gradient de vitesse augmente.
- dans la dernière région, la rhéologie est de nouveau assimilable à un comportement newtonien défini par une viscosité  $\eta_2$ . L'ordonnée à l'origine de la pente à cette portion de la courbe est définie par le seuil d'écoulement  $\tau_B$ .

### II-2.2.3 Les Fluides Rhéo-épaississants

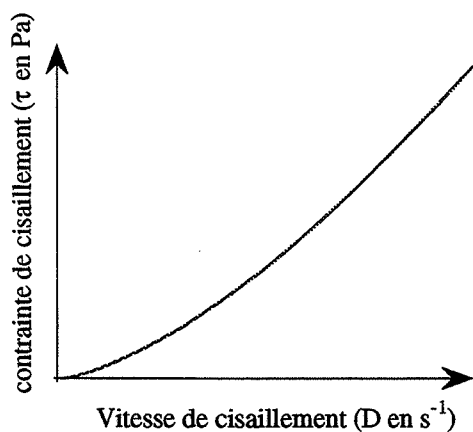
Ce sont des fluides qui se comportent à l'inverse des fluides rhéo-fluidifiants, dans le sens où ils tendent à se solidifier lorsque le gradient de vitesse augmente, (Fig. II.4c).



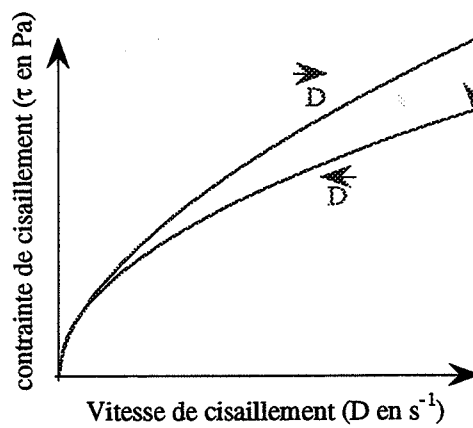
a) Comportement Plastique



b) Comportement Rhéo-fluidifiant



c) Comportement Rhéo-épaississant



d) Comportement Thixotrope

Fig.II.4 Comportements non Newtonien

### II-2.2.4 Les fluides Thixotropes

Tous les fluides précédemment décrits, présentent un comportement rhéologique parfaitement réversible. Il n'en est pas de même pour les fluides doués de thixotropie, pour lesquels la courbe de flux à gradient de vitesse croissant est différente de celle obtenue avec un gradient de vitesse décroissant.

Ce comportement est analogue au comportement rhéo-fluidifiant. L'écoulement est facilité par une agitation préalable qui permet la rupture des liaisons inter-particules et/ou intermolécules formant le réseau tridimensionnel (gel). Mais après un repos, la suspension reprend son aspect solide (gel) ; le retour à l'état visqueux ne se fait pas avec la même évolution, (Fig. II.4d).

## II-2.3 DISCUSSION

Comme le décrivait Einstein [HUN 81], dans le cas de suspension très diluée, la viscosité est linéairement proportionnelle à la fraction volumique de matière sèche ( $\eta = \eta_0 + 2.5V$ , avec  $V < 0.1$ ). Il caractérisait ainsi des suspensions de type newtonien. Toutefois, lorsqu'on augmente cette fraction volumique, la relation n'est plus valable, mais on peut observer encore un comportement newtonien.

En effet, un tel comportement est caractéristique d'une suspension qui ne présente quasiment aucune interaction entre les particules : c'est la suspension idéale. Or, il peut caractériser soit une suspension constituée d'entités élémentaires, soit d'agglomérats et dans les deux cas, il n'y aurait aucune interaction entre les différents éléments. Cependant, c'est le premier cas qui est favorable à une bonne dispersion.

Lorsqu'il s'agira d'un comportement non newtonien, il sera facile de classer l'état de dispersion de deux suspensions sachant que l'on ne peut comparer des valeurs de viscosité, de seuil d'écoulement ( $\tau_B$ ) et seuil d'écoulement limite ( $\tau_0$ ), que lorsque les comportements des suspensions sont identiques. La suspension qui présentera la plus faible valeur pour ces 3 paramètres, correspondra à la meilleure du point de vue de la dispersion, donc des interactions inter-particulaires.

On ne pourra pas comparer deux suspensions de comportements différents car, par exemple une suspension présentant des agglomérats, mais avec un comportement newtonien, ne sera pas nécessairement mieux dispersée qu'une suspension rhéo-fluidifiante, ne présentant pas d'amas de particules. Il apparaît donc comme grandeur importante, la fraction volumique d'entités constituant la suspension.

### II-2.2.4 Conclusion partielle

La rhéologie de suspensions concentrées peut présenter des comportements allant de ceux proches du solide jusqu'aux propriétés proches des liquides. Les propriétés visqueuses dépendent du type et de la force des interactions entre particules. Il y a un lien intime entre les interactions entre particules, la structure de la suspension et le comportement rhéologique, qui doivent être considérés pour une meilleure compréhension du système.

## II-2.3 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

### II-2.3.1 Mesures du comportement rhéologique d'une suspension aqueuse

L'appareil utilisé est un ROTOVISCO RV12 (HAAKE). Il s'agit d'un viscosimètre à rotation qui utilise un système de mesure à double entrefer. Il permet de thermostatier la suspension pendant la mesure.

La courbe d'écoulement, accessible expérimentalement, est enregistrée avec un gradient de vitesse décrit par la figure II.5a. L'enregistrement est fait avec un gradient de vitesse croissant et décroissant, avec un palier d'une minute, afin d'observer la réversibilité ou non du comportement.

La valeur de la viscosité, sera toujours calculée à partir de la valeur maximale de la contrainte de cisaillement. Ou bien à  $350 \text{ s}^{-1}$  lorsque la suspension sera faite d'un mélange de poudres et de plaquettes d'alumine.

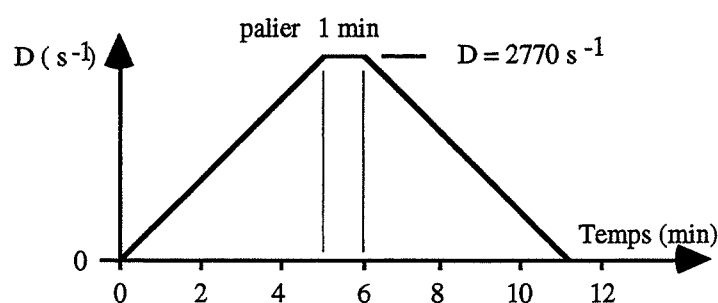


Fig. II.5a Cycle d'enregistrement du comportement rhéologique.

### II-2.5.2 Mesures du comportement rhéologique d'une suspension non aqueuse

En particulier, dans le cas de solvants organiques volatils, afin d'éviter cette évaporation lors de la mesure, la cellule de mesure est thermostatée à 17.5°C, et le cycle d'enregistrement est le suivant (Fig. II.5b)

La viscosité est celle calculée à partir de la valeur de  $\tau$  à  $D = 350 \text{ s}^{-1}$ .

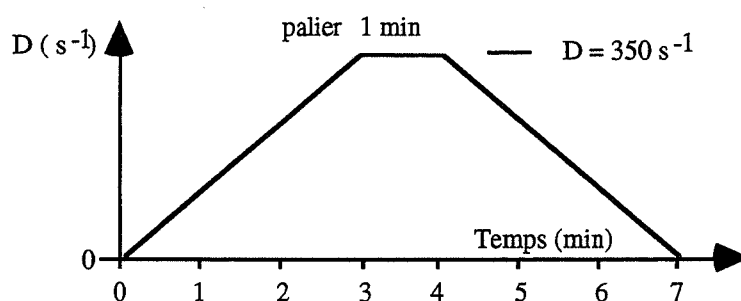


Fig. II.5b Cycle d'enregistrement du comportement rhéologique.

### II-2.5.3 Suivi de la viscosité à une vitesse de cisaillement donnée

Afin d'observer l'évolution de la viscosité en fonction d'un paramètre (temps ou % dispersant), nous avons été amenés à réaliser un montage qui permette la mesure de la viscosité pour une vitesse de cisaillement donnée (Fig. II.6). Certes, cette technique ne permet pas d'observer le comportement rhéologique pour différentes valeurs d'un paramètre (temps, % dispersant), mais elle permet de caractériser de façon qualitative l'état de dispersion de la suspension en fonction de ce paramètre.

## II-3 LA SÉDIMENTATION

Alors que la mesure du potentiel zêta fournit un renseignement sur la stabilité de la suspension et la viscosité renseigne sur la dispersion et le vieillissement d'une suspension, la mesure de la hauteur de sédimentation renseigne à la fois sur la dispersion et la stabilité d'une suspension. En effet, une suspension stable ou défloculée sera caractérisée par une vitesse de chute de l'interface suspension/solution plus lente qu'une suspension floculée. D'autre part, elle présentera une hauteur de sédimentation plus faible (fig.II.7), donc une compacité du sédiment élevée.

Enfin le surnageant sera trouble et clair lorsque respectivement la suspension sera stable ou instable agglomérée (Fig. II.7). Expérimentalement nous n'avons pu accéder à la vitesse de

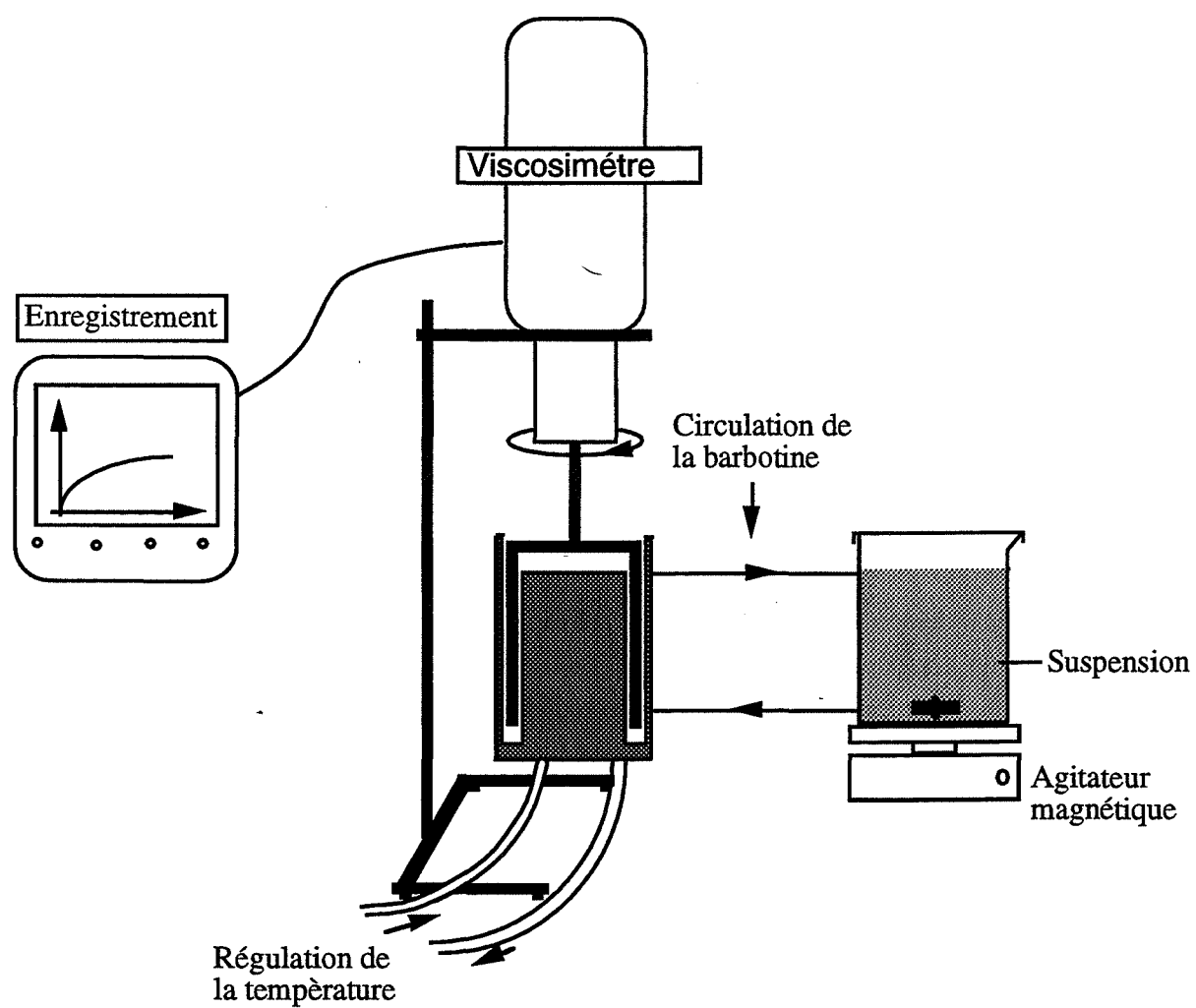


Fig. II.6 Montage du suivi en continu de la contrainte de cisaillement d'une suspension à vitesse constante.

sédimentation d'une suspension, seule la hauteur et l'observation du surnageant nous ont permis de caractériser l'état de la suspension (ceci après un temps très long, quelques semaines, lorsque la hauteur de sédiment reste invariable).

On a pu définir une grandeur, précitée taux de compacité, qui est le rapport

$$\text{Taux de compacité} = \frac{\% \text{ Volumique théorique de poudre}}{\% \text{ Volumique du sédiment}} = \frac{\text{Volume de poudre}}{\text{Volume du sédiment}}$$

Pour une bonne dispersion, la désagglomération est caractérisée par un taux de compacité élevé.

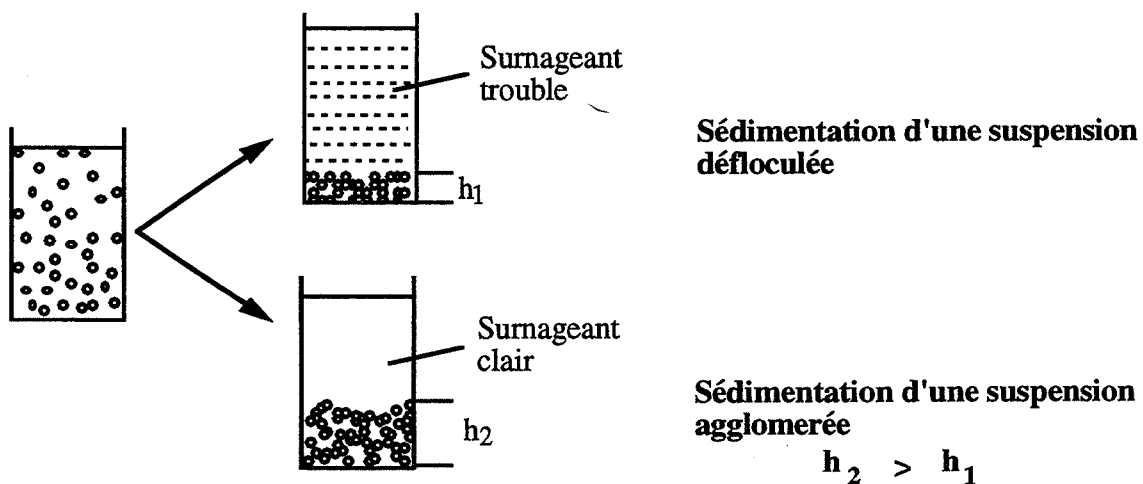


Fig. II.7 Sédimentation d'une suspension floclée et défloculée.

## II-4 GRANULOMÉTRIE LASER

La répartition granulométrique d'une suspension est un résultat qui rend compte de l'état d'agglomération de la suspension et donc de la défloculation. L'instrument utilisé pour nos mesures est un granulomètre (LS 130 coultronics) à diffraction laser ( $\lambda = 750 \text{ nm}$ , AsGa). Il utilise toutes les composantes de la diffraction lumineuse par une particule (réfraction, réflexion, diffraction). Ce qui permet de mesurer les tailles de particules dans un domaine de  $0.1 \mu\text{m}$  à  $900 \mu\text{m}$ .

Cependant pour une bonne information dans le domaine  $0.1-2 \mu\text{m}$ , il est nécessaire de connaître l'indice de réfraction du matériau et du solvant à la longueur d'onde utilisée. Un inconvénient des appareils à diffraction laser est qu'ils n'acceptent pas des concentrations élevées de la suspension étudiée.



## II-5 DISPERSION SOUS ULTRASON

L'utilisation d'une sonde ultrasonore (VIBRA CELL, Sonics et Materials 500 watts maxi) a été nécessaire pour désintégrer les agglomérats présents dans la suspension.

Cette technique s'est avérée efficace dans cette utilisation, en effet selon E. JORGE [JOR 90] le traitement sous 3 min d'ultrason équivaut à une heure de mélangeur à rouleaux. Le principe de cette technique est décrit par H. ALLIGER [ALL 75] : une onde sonore ou ultrasonore se propageant à travers un liquide se compose d'une alternance de compressions et dépressions. Le phénomène de cavitation se produit, c'est-à-dire que la taille de microbulles (cavités) va osciller entre deux dimensions. Ce mouvement périodique peut être tel que ces microbulles vont imploser instantanément et violemment dans un cycle de compression, produisant une élévation de la pression locale. La puissance dépendra du nombre de cavitations et de la différence de pression des gaz dans les cavités et à l'extérieur.

L'un des facteurs limitant est la température, en effet lorsque la température est élevée, l'aptitude des cavités à imploser diminue à cause de la forte pression de vapeur de gaz dans la bulle. Mais une température basse de sonification demandera plus de puissance pour surpasser la faible pression de vapeur, il en résultera une augmentation du choc du front de la propagation.

Les forces mécaniques issues de l'implosion sont très fortes, elles peuvent permettre la désintégration des agglomérats au sein de la suspension, les gradients de pression lors de l'implosion atteignent  $20 \text{ GPa/cm}^3$  [AOK 87]. Cependant pour des puissances trop élevées et/ou des temps d'expositions trop longs, il peut se produire un phénomène de réagglomération des particules (Fig. II.8). Il faudra donc déterminer la puissance à utiliser pour chaque type de poudre et dans chaque solvant puisque chaque solvant a une tension de vapeur propre.

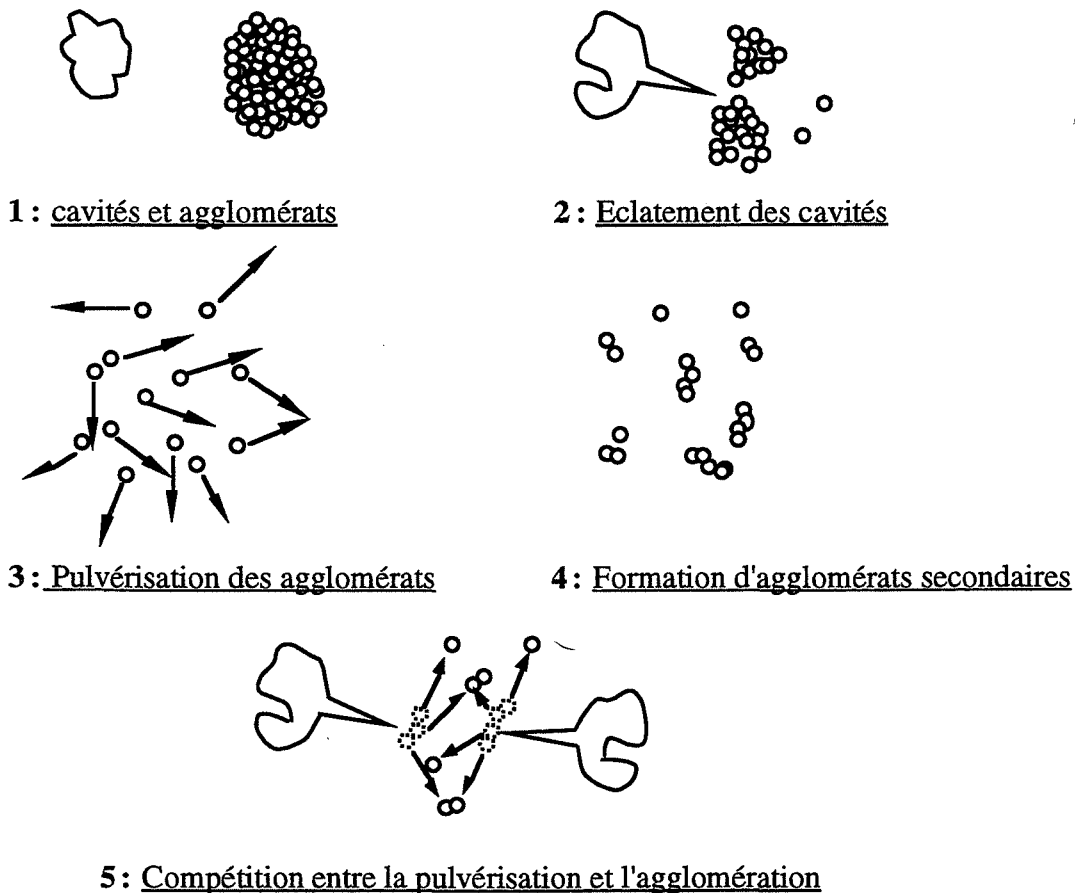


Fig. II.8 Illustration schématique de la dispersion de particules par ultrasons

## II-6 ÉTUDES DES FRITTÉS

### II-6.1 MISE EN FORME DES ÉCHANTILLONS

Pour les composites  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlON-SiC que nous désirons préparer au laboratoire, afin d'observer l'influence du processus de préparation des barbotines, sur la dispersion de l'AlON et du SiC dans le matériau, nous avons effectué le frittage des poudres, obtenues après séchage à l'étuve de la suspension, tamisage à  $200\ \mu\text{m}$  des poudres obtenues puis mise en forme en presse isostatique à 400 MPa.

### II-6.2 FRITTAGE SANS CHARGE

L'alumine  $\alpha$  et le nitrure d'aluminium réagissent pour former plusieurs oxynitrures. L'AlON est l'un de ces produits de réaction. Le diagramme de phase [LEJ 64], montre l'apparition de cette phase à partir de  $1600^\circ\text{C}$  sous atmosphère d'azote ou d'argon. Tandis que Mc.CAULEY [CAU 79], [CAU 81], montre l'apparition de la phase AlON à partir de  $1700^\circ\text{C}$  sous une atmosphère d'azote.

L'AION formé aidant au frittage de l'Alumine, les expériences de frittage ont pu être réalisées dans un four VAS sous balayage d'azote sans pression mécanique.

Le frittage (sans charge) des poudres a été effectué suivant le programme suivant :

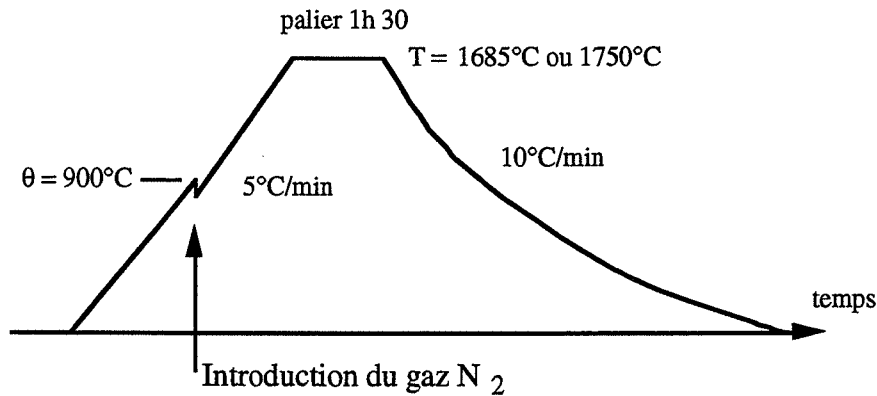


Fig.II.9 Cycle de frittage sans charge.

Au préalable, les échantillons "crus" ont été obtenus par pressage isostatique à 400 MPa. Ils sont introduits dans le four et recouverts par de la poudre ayant servi à faire la pastille, afin d'assurer une atmosphère azotée au système.

### II-6.3 FRITTAGE SOUS CHARGE

L'addition de Carbure de Silicium au mélange Alumine - AlN, nécessite l'utilisation de la compression à chaud pour une bonne densification du matériau final. En effet, le SiC se densifie très mal, notamment dans le domaine de température d'obtention de l'AION. Donc, afin de densifier au maximum le matériau composite, le frittage sous charge s'est avéré nécessaire.

Tous les échantillons du composite Alumine - AION - SiC ont été frittés selon le cycle de frittage ci-dessous, sous une atmosphère  $N_2$ . Comme précédemment, la poudre a été, au préalable, pressée en presse isostatique à 400 MPa, afin de mesurer la densité à crue. Puis, l'échantillon est introduit dans la matrice de frittage (en carbone).

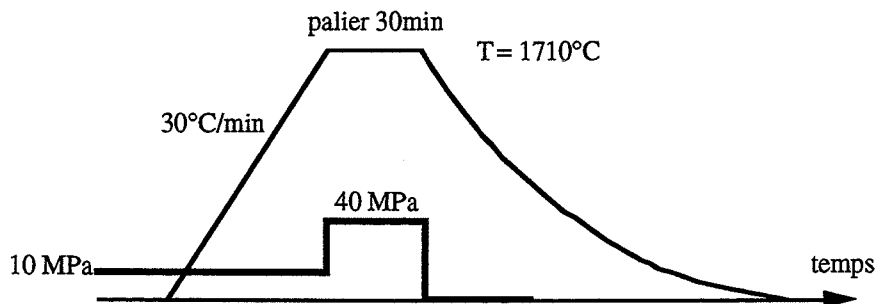


Fig.II.10 Cycle de frittage sous charge.

## II-6.4 ANALYSE DES FRITTÉS PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Les diffractogrammes réalisés sur les poudres et les frittés sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre à compteur linéaire (SIEMENS D500) doté d'une anticathode en molybdène ( $d=1.79\text{\AA}$ ).

L'étude par diffraction de rayons X sur les frittés ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlON}$ ), et  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{AlON} - \text{SiC}$ , a permis de mettre en évidence les phases cristallographiques et la formation de la phase AlON formée à partir de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et AlN. D'autre part, cette technique a permis de quantifier la phase AlON par le rapport  $R_{\text{AlON}}$ , après un étalonnage.

$$R_{\text{AlON}} = \frac{I_{400}^{\text{AlON}}}{I_{400}^{\text{AlON}} + I_{113}^{\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha}} \quad \text{Bien sûr, cette équation ne}$$

tient pas compte des facteurs de structure, mais donne une valeur approchée de la quantité d'AlON formée.

## II-7 ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE ET DE LA SURFACE DES POUDRES

### II-7.1 M.E.B

Les observations des poudres et des échantillons frittés ont été faites sur un JEOL JSM 840. Les matériaux étudiés n'étant pas conducteurs, une métallisation à l'or - palladium (BOA - 50A) à l'aide d'un "Balzers SCD 400" a été nécessaire.

#### II-7.1.1 Observation des poudres

L'observation au M.E.B. d'une poudre permet d'apprécier, la morphologie, la taille moyenne des particules et l'agglomération de la poudre.

La technique utilisée pour l'observation consiste à disposer la poudre à étudier sur un support carbone collé sur un plot.

#### II-7.1.2 Observation des frittés

L'observation d'un échantillon fritté nécessite au préalable, un traitement afin de révéler la structure. Ce traitement est constitué de deux étapes. La première, est un traitement thermique à  $1050^\circ\text{C}$  pendant 6 heures, afin de révéler les grains d'AlON par oxydation. Lorsque

l'échantillon contient du SiC, la seconde étape est nécessaire : Elle consiste à traiter l'échantillon pendant une minute dans du HF fumant afin d'éliminer la silice formée pendant l'oxydation. La structure révélée, les grains d'AION apparaissent avec une couleur claire, sous forme de "choux", pouvant recouvrir aussi les grains d'alumine voisins.

### II-7.2. M.E.T

L'observation des plaquettes d'alumine réalisée sur un JEOL 100 C (100 KV) permet aussi, d'observer la taille, la morphologie des poudres, et de déterminer l'orientation cristalline des plans des plaquettes.

Pour l'observation, une suspension très diluée de plaquettes dans l'azéotrope MEC(66%vol.)-Ethanol(34 %vol.) aux ultrasons, est réalisée. Les plaquettes sont alors récupérées sur une grille métallique à membrane organique plongée dans la suspension.

## CHAPITRE III

### DISPERSION DE

### L'ALUMINE $\alpha$



*La dispersion de l'alumine- $\alpha$  a été largement étudiée par de nombreux auteurs. Nous entendons contribuer à la résolution de ce problème en examinant le rôle de la cristallinité des poudres, de leur pureté et de leur morphologie, particulièrement quand on a à traiter le cas de mélanges d'alumines. Une comparaison de la dispersion en milieu aqueux et organique sera également envisagée. Par ailleurs nous avons profité de cette étude pour mettre en évidence l'aptitude de certaines techniques expérimentales (toutes n'ont pas été envisagées, en particulier la résistance à la polarisation) à caractériser la dispersion d'un milieu granulaire dans un liquide.*

### III-1 LA DISPERSION DE POUDRES D'ALUMINE $\alpha$ DANS L'EAU

#### III-1.1 PRESENTATION DES POUDRES

Cette étude a été réalisée sur trois poudres d'alumine  $\alpha$  (CR1, CR6, CR15), obtenues par le procédé ex-ALUN. Les analyses chimiques de ces poudres présentées dans le tableau ci-dessous montrent qu'elles se différencient essentiellement par les taux de Ca, Na et Fe, qui sont plus importants pour la CR1. De plus les poudres CR6 et CR15 contiennent un peu d'alumine  $\gamma$  - presque négligeable pour CR6 et décelable pour CR15.

	CR1 AS1 Lot 7185	CR6 AS2 Lot 7125	CR15 AS2 665
$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	3.9	6.4	14.5
% Phase $\alpha$	100	> 95	> 90
%Pureté	99.8	99.9	99.9
Taille des cristallites ( $\varnothing$ en $\mu$ m)	1.10	0.18	0.15
Analyse chimique (ppm)			
Fe	15	3	4
Na	40	11	10
Si	60	50	51
Ca	10	1	1
K	60	50	47
autres	< 5	< 5	< 5



### III-1.2 LE COMPORTEMENT DE L'ALUMINE DANS L'EAU

#### III-1.2.1 Le potentiel zêta

L'alumine dans l'eau a un caractère amphotère. En effet selon le pH, elle possède une charge positive ou négative.

L'étude du potentiel  $\zeta$  en fonction du pH, réalisée selon le principe expérimental décrit au §. II.1.1.2, montre une évolution du PCN (point de charge nulle) en fonction du type de poudre. Le PCN augmente de 8.66 (CR1) à 9.0 (CR6) puis 9.22 (CR15) (voir fig.III.1).

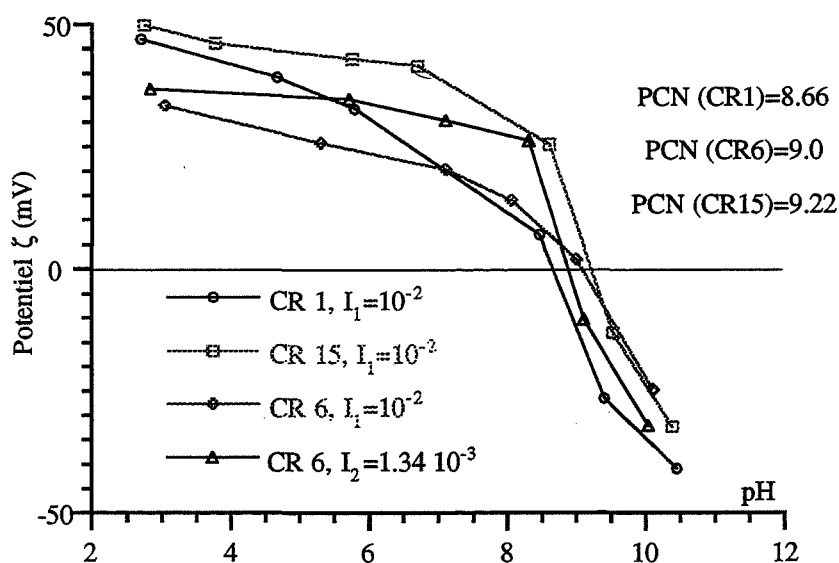


Fig. III.1 Evolution de  $\zeta$  avec le pH

Les courbes (CR6,  $I_1$ ), et (CR6,  $I_2$ ) confirment le caractère indifférent de l'électrolyte sur la valeur du PCN, seule la grandeur du potentiel zêta varie pour un pH donné.

Selon J.F. KELSO [KEL 88], la variation du PCN est expliquée par une différence de chimie de surface des alumines. Après un lavage à l'eau pure, la plupart des impuretés reste sur l'alumine tandis que 80 % du sodium est facilement dissous dans l'eau. La variation du PCN est imputée à une réaction d'échange à la surface de l'alumine entre les ions  $\text{Na}^+$  et les ions  $\text{H}^+$  dans la solution aqueuse. En ce qui nous concerne, nous avons remarqué que l'alumine CR1 a un taux d'impureté plus important que les alumines CR6 et CR15, ce qui explique ce déplacement du PCN vers les pH acides.

Une autre raison de la variation du PCN de l'alumine est liée aux conditions de stockage. En effet certains auteurs [ROB 64] ont étudié l'influence de l'humidité sur le PCN d'une poudre d'alumine  $\alpha$ . Ils ont constaté une augmentation du PCN avec le taux d'humidité.

D'autre part le PCN diminue de façon significative avec la température de calcination entre 600 et 1400°C [OCO 56]. Ceci est à relier à la teneur de phase alumine- $\gamma$  qui diminue lorsque la température augmente. N'oublions pas, en ce qui nous concerne, que les trois types de poudres d'alumine dont nous disposons ont des teneurs en phase  $\alpha$  décroissantes de la CR1 à la CR15 (donc une teneur en phase  $\gamma$  croissante dans ce sens).

Il est admis de façon générale qu'une valeur absolue du potentiel zêta d'au moins 25 mV assure une bonne stabilité au système dispersé. On remarque donc que ce sera à des pH très basiques ou acides que l'on trouvera une telle condition de charge de surface.

### III-1.2.2 La sédimentation

L'étude de la hauteur de sédimentation réalisée pour les poudres CR1 et CR15 en fonction du pH, pour un taux de matière sèche (MS) de 25 % (7.7 % vol) vient confirmer les résultats de microélectrophorèse.

En effet, à une hauteur de sédimentation faible (compacité du sédiment élevée) correspond un potentiel zêta fort en valeur absolue puisque les courbes de sédimentation en fonction du pH ont l'allure suivante (Fig. III.2).

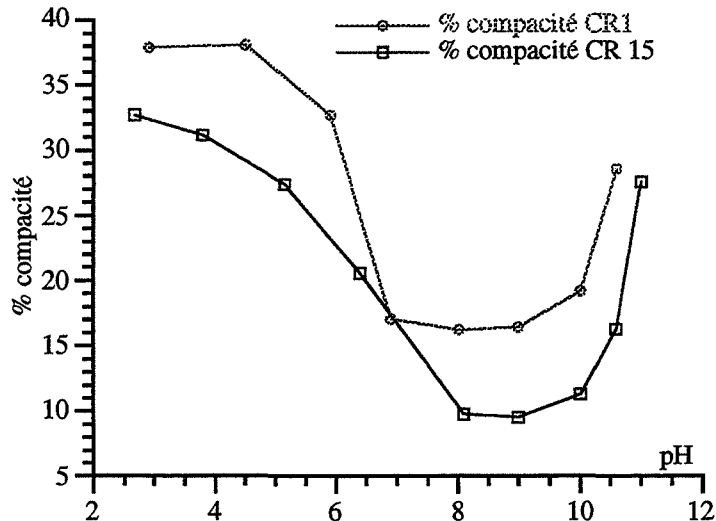


Fig.III.2 % compacité en fonction du pH, pour les alumines CR1 et CR15.

Les mesures de microélectrophorèse et de sédimentation montrent donc qu'à pH acide les conditions de dispersion sont meilleures qu'à pH basique. D'autre part, les vitesses de sédimentation aux pH proches du PCN sont beaucoup plus rapides qu'aux pH éloignés du PCN, en milieu basique et acide. Ceci s'explique par la présence d'agglomérats, due à une charge de surface beaucoup trop faible aux pH proches du PCN pour assurer une répulsion correcte entre les particules.

On peut remarquer qu'entre les pH 7 et 9.5 le taux de compacité du sédiment (CR1 et CR15) est très faible, cette zone de pH correspond à une zone où le potentiel zêta varie entre + 20 et - 27 pour la CR1 et + 38 et - 10 pour la CR15. Ceci nous conduit à dire qu'une suspension stable dans le temps s'obtiendra pour des potentiels de valeur absolue supérieures à 40 mV et à 30 mV respectivement pour la CR1 et la CR15.

## REMARQUES

Comme on peut le trouver dans la littérature [KEL 88], [OCO 56], la chimie de surface des aluminés joue un rôle important dans le comportement des aluminés dans l'eau.

D'autre part, il apparaît une limite dans l'utilisation de la microélectrophorèse, car des valeurs de  $\zeta$  élevées, supérieures à 25 mV, ne se traduisent pas par un taux de compacité élevé.

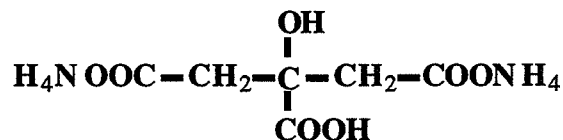
### III-1.3 LES DEFLOCULANTS

Afin d'apporter à la suspension une bonne stabilité et une défloculation maximale, l'ajout de dispersants est nécessaire.

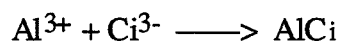
Deux types de dispersants ont été utilisés.

#### III-1.3.1 Le citrate d'ammonium (noté CA)

Le citrate d'ammonium a pour formule :



L'acide citrique correspondant présente trois acidités dont les pKa sont  $\text{pKa}_3 = 3.15$  ;  $\text{pKa}_2 = 4.77$ ,  $\text{pKa}_1 = 6.19$  [HOM 87], [HID 92]. Aux pH basiques, il sera totalement dissocié sous forme d'ions citrates (noté  $\text{Ci}^{3-}$ ), qui pourront ainsi se complexer avec les ions  $\text{Al}^{3+}$  selon l'équation :



P. HIDBERG et al.[HID 92], ont décrit le mode d'adsorption des ions citrate à la surface de l'alumine. Ils mettent en évidence le rôle du groupement hydroxyle lors de l'adsorption (Fig. III.3). Les ions citrate se lient à la surface, simultanément par un groupe

carboxylate et la fonction hydroxyle, sur le site d'un atome d'aluminium, produisant ainsi un cycle à 5 ou 6 atomes.

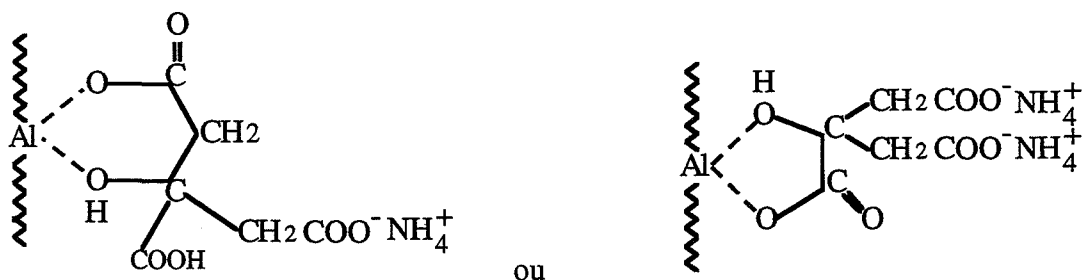
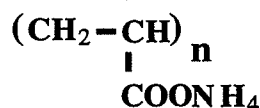


Fig. III. 3 Différentes configurations du Citrate adsorbé sur un site Al.

Dans ce cas la stabilisation des suspensions concentrées en milieu aqueux est assurée par un mécanisme de répulsion électrostatique dû à la dissociation d'espèces de surface et à l'adsorption de molécules chargées.

**III-1.3.2 Le polyacrylate d'ammonium (Darvan C, noté P.A.A.)**

C'est un polyélectrolyte de formule :



Sa masse molaire moyenne est d'environ 12000 ( $n = 135$ ). A la différence de l'acide citrique, son pKa va croître avec le nombre d'entités dissociées  $\alpha$  (Fig. III.4)

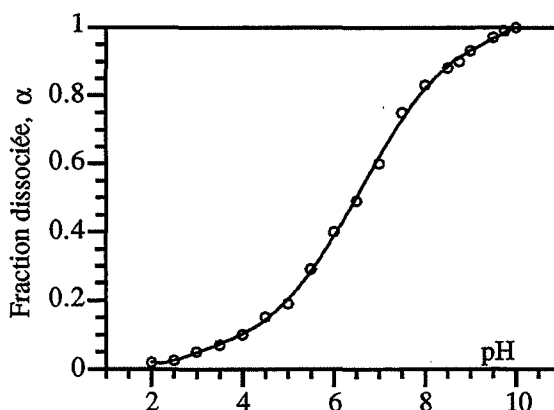


Fig .III.4 Variation de la constante de dissociation  $\alpha$  en fonction du pH

Lorsque le pH décroît le nombre de sites chargés négativement sur la molécule décroît (Fig III.4) et lorsque le pH est proche de 3, la constante de dissociation  $\alpha$  tend vers

zéro, la chaîne de PAA adopte une configuration peu développée en pelote ou rouleau [CES 88-2].

Aux pH basiques,  $\alpha$  tend vers 1, toutes les fonctions carboxyles sont dissociées (pH > 10). Dans ces conditions, le polyélectrolyte adopte une configuration étendue en bouquets dans la solution [ARN 50].

Dans ce cas la stabilité de la suspension est assurée par un mécanisme électrosterique du fait de l'adsorption d'espèces dissociées à la surface des particules d'alumine et de l'expansion vers le solvant des boucles chargées.

La figure III.5 montre l'influence du dispersant sur le potentiel zêta, en fonction du pH. A l'inverse de l'électrolyte indifférent (KCl), l'ajout de PAA ou de CA entraîne un déplacement du PCN vers les pH acides : ceci est caractéristique de l'adsorption spécifique des espèces anioniques à la surface de l'alumine.

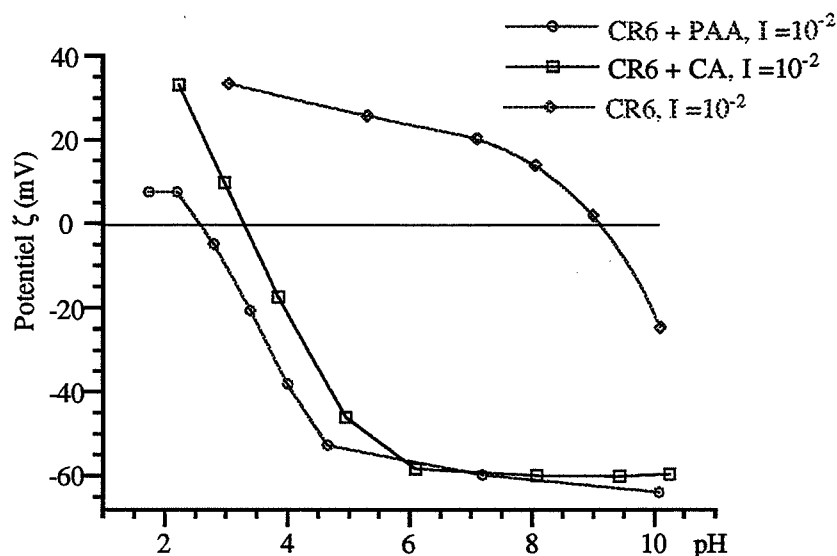


Fig. III.5 Evolution de  $\zeta$  de l'alumine CR6 en fonction du pH, avec ou sans ajout de PAA ou de CA.

### Discussion

Alors que dans le cas de CA, l'augmentation de pH se traduit par une augmentation de  $\zeta$  jusqu'à pH 6, au-delà le potentiel  $\zeta$  reste constant ; dans le cas de PAA, l'augmentation brutale de  $\zeta$  est également observée jusqu'à pH 5-6, mais au-delà la valeur absolue de  $\zeta$  augmente de façon linéaire. Cette différence vient de la nature du dispersant : le CA est un anion, le PAA un polyélectrolyte. A pH 6 le CA est totalement dissocié, formant une couche à la surface des particules, tandis qu'à ce pH, le PAA n'est que partiellement dissocié ( $\alpha = 0.5$ ). Au-delà de pH 6, la légère augmentation du potentiel  $\zeta$  résulte de deux phénomènes antagonistes. Le pH augmentant à partir de pH=6, les particules deviennent de moins en

moins chargées [CES 88-1] et donc les molécules adsorbées seront moins nombreuses (Fig. III.6). Toutefois, l'efficacité des charges apportées par le polyélectrolyte est plus grande [CES 88-2]. Ainsi aux pH basiques la charge de surface augmente régulièrement en présence de polyélectrolyte tandis qu'elle reste constante en présence de citrate d'ammonium.

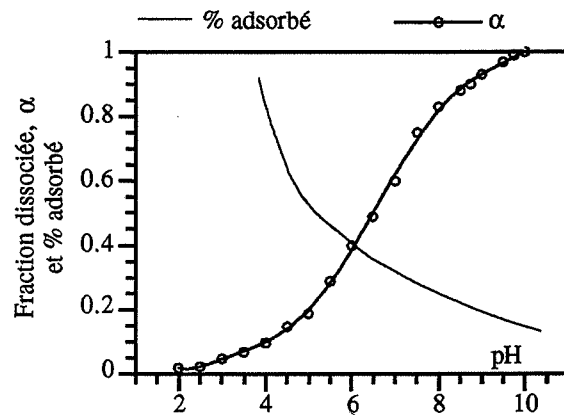


Fig.III.6

### III-1-4 - RECHERCHE DES CONDITIONS OPTIMALES DE DISPERSION DE L'ALUMINE $\alpha$ CR6

#### III-1.4.1 Suspension à 25 % de matière sèche (M.S)

Le PAA permet de défloculer à lui seul une suspension d'alumine, cependant il ne possède pas la même action spécifique que le citrate ; HOMERIN [HOM 87] a montré que l'action simultanée des deux dispersants est encore plus efficace, le PAA venant renforcer la charge des particules déjà apportée par le citrate d'ammonium, et apporte une contribution stérique à stabilité du système.

L'utilisation d'une méthodologie expérimentale permet, avec un nombre réduit de manipulations, de prévoir l'évolution d'une réponse (propriété) dépendant de plusieurs paramètres [PHA 79]. La méthodologie appliquée dans l'étude utilise une matrice de type DOEHLERT.

Trois paramètres varient simultanément, le pH, le % PAA et le % CA. Les réponses suivies sont le potentiel  $\zeta$ , la viscosité et le taux de compacité du sédiment. Les suspensions sont préparées avec un taux de 25 % en matière sèche, les mesures de viscosimétrie sont réalisées selon le processus décrit dans le paragraphe II-1-2-2. Les viscosités sont celles calculées à partir de la contrainte de cisaillement prise dans le domaine où l'évolution de la courbe d'écoulement est linéaire (soit à  $D = 2770 \text{ s}^{-1}$ ). Les résultats sont consignés dans le tableau III.1.

Manip N°	pH	Var. codée	% CA	Var. codée	% PAA	Var. codée	$\eta$ (mPa.s)	$\zeta$ (mV)	% Comp.
1	7	0	0.027	0	0.25	+1	4.4	-12.5	10.
2	7	0	0.027	0	0.05	-1	4.4	+5.1	11.53
3	10	+0.866	0.027	0	0.2	+0.5	1.3	-53.4	41.48
4	4	-0.866	0.027	0	0.1	-0.5	1.61	+50.3	41.23
5	4	-0.866	0.027	0	0.2	+0.5	2.1	+40.7	27.52
6	10	+0.866	0.027	0	0.1	-0.5	1.54	-48.8	41.83
7	8	+0.285	0.032	+0.816	0.2	+0.5	3.9	-23.3	11.8
8	6	-0.285	0.022	-0.816	0.1	-0.5	3.6	-14.4	10.89
9	6	-0.285	0.022	-0.816	0.2	+0.5	3.8	-14.2	11
10	9	+0.571	0.022	-0.816	0.15	0	1.4	-45.7	35.86
11	8	+0.285	0.032	+0.816	0.1	-0.5	4.61	-22.5	11.4
12	5	-0.571	0.032	+0.816	0.15	0	3.02	-40.0	14.52
13	7	0	0.027	0	0.15	0	4.62	0	10.56

Tab. III.1 Résultats de  $\zeta$ ,  $\eta$ , % compacité pour les 13 manipulations du plan d'expérience.

### Discussion des résultats :

Pour une meilleure exploitation des résultats, nous avons préféré discuter sur l'équation du modèle que nous livre le logiciel (NEMROD) utilisé. Dans la mesure où nous recherchons un optimum, nous appliquerons un modèle du deuxième degré qui est de la forme :

$$X_i = A_1 * PAA + A_2 * PAA^2 + A_3 * CA + A_4 * CA^2 + A_5 * PAA * CA \\ + A_6 * PAA * pH + A_7 * CA * pH + A_8 * pH + A_9 * pH^2 + A_{10}$$

avec  $X_i$  : la réponse ou propriété mesurée ( $\eta$ ,  $\zeta$  ou % comp)

$A_i$  : paramètre rendant compte de l'importance des variables sur la propriété mesurée.

PAA, CA et pH sont exprimés en variables codées. Donc dans le domaine étudié :

PAA varie de [-1, +1] en variable codée, qui correspond à [0.05, 0.25% MS]

CA varie de [- 0.816, + 0.816] " " [0.022, 0.032% MS]

pH varie de [- 0.866, + 0.866] " " [4, 10]

Le tableau III.2, présente les équations des modèles pour chaque réponse, à quatre pH différents, ce qui permet de s'affranchir des effets mixtes (interactions synergétiques) pH-CA et pH-PAA.

pH	Potentiel $\zeta$ (mV)	Viscosité $\eta$ ( mPa.s)	% Compacité
10	$8.388PAA + 8.8PAA^2$ $-11.3CA + 22.4671CA^2$ $+ 49.98 - 2.352PAA*CA$	$-0.398PAA - 0.22PAA^2$ $+ 1.598CA - 0.818CA^2$ $+ 1.3412 - 0.408PAA*CA$	$4.697PAA + 0.41PAA^2$ $-10.126CA - 1.19CA^2$ $+ 43.39 - 2.55PAA*CA$
7	$1.285PAA + 8.8PAA^2$ $+ 2.32CA + 22.4671CA^2$ $+ 0 - 2.352PAA*CA$	$-0.033PAA - 0.22PAA^2$ $+ 0.558CA - 0.818CA^2$ $+ 4.62 - 0.408PAA*CA$	$- 1.98PAA + 0.41PAA^2$ $- 4.09CA - 1.19CA^2$ $- 10.56 - 2.55PAA*CA$
6	$-2.37PAA + 8.8PAA^2$ $+ 6.88CA + 22.4671CA^2$ $+ 3.839 - 2.352PAA*CA$	$- 0.088PAA - 0.22PAA^2$ $+ 0.211CA - 0.818CA^2$ $+ 4.39 - 0.408PAA*CA$	$- 4.21PAA + 0.41PAA^2$ $- 2.08CA - 1.19CA^2$ $- 11.785 - 2.55PAA*CA$
4	$-5.81PAA + 8.8PAA^2 +$ $+15.99CA + 22.4671CA^2$ $+ 42.59 - 2.352PAA*CA$	$0.332PAA - 0.22PAA^2$ $- 0.482CA - 0.818CA^2$ $+ 1.988 - 0.408PAA*CA$	$- 8.657PAA + 0.41PAA^2$ $+ 1.946CA - 1.19CA^2$ $+ 32.43 - 2.55PAA*CA$

Tab. III.2 Equations du modèle représentant l'évolution de  $\zeta$ ,  $\eta$ , % compacité, pour 4 valeurs du pH, en fonction des variables codées PAA et CA.

Lorsqu'on extrait la fraction du polynôme relative à la contribution du citrate seul au potentiel  $\zeta$  et au pourcentage de compacité, on constate que **le rôle du citrate au niveau de la charge et de la dispersion des particules est plus important aux pH acides.**

En effet, en ne considérant que les termes du polynôme relatifs au CA (on négligera le terme interactif CA/PAA), on calcule l'effet du CA dans sa position basse (-0.816) et dans sa position haute (+0.816) sur les réponses  $\zeta$ ,  $\eta$  et % compacité, pour différents pH. (tableau.III.3)

		pH 10	pH 7	pH 6	pH 4
$\zeta$ (mV)	- 0.816	+ 24.18	+ 13.1	+ 9.34	+ 1.91
	+ 0.816	+ 5.74	+ 16.85	+ 20.57	+ 28.0
$\eta$ (mPa.s)	- 0.816	- 1.84	- 1.00	- 0.72	- 0.15
	+ 0.816	+ 0.76	- 0.09	- 0.37	- 0.9
% compacité	- 0.816	+ 7.47	+ 2.54	+ 0.9	- 2.38
	+ 0.816	- 9.05	- 4.13	- 2.49	- 0.79

Tab. III.3 Valeur de  $\zeta$ ,  $\eta$ , % compacité, pour une valeur élevée(+0.816) et une valeur faible (-0.816) de CA et quelque soit la teneur de PAA.

Il en ressort que :

- aux pH élevés (pH 10) une quantité de CA importante est moins efficace qu'une faible quantité: les contributions au potentiel zêta et au pourcentage de compacité sont plus



élevées à faible concentration, par contre la contribution à la viscosité sera d'autant plus faible que la concentration en CA sera faible.

- aux pH faibles (pH 4), une quantité élevée de CA se traduit par de fortes contributions au potentiel zêta et au pourcentage de compacité et par une faible contribution à la viscosité.

### **Conclusion :**

On constate qu'il y a un compromis entre le choix de la teneur en citrate et le pH. Cependant l'efficacité du PAA ayant été constatée aux pH très basiques -10-, le choix du pH a été donc fixé à 10. Dans ces conditions, les teneurs en PAA et CA qui apparaissent optimales sont 0.2 % PAA et 0.027 % CA (% en matière sèche).

### **Discussion sur les relations $\zeta$ - $\eta$ , $\zeta$ - % compacité et $\eta$ - % compacité**

La figure III. 7a montre l'évolution de la relation pourcentage de compacité- $\eta$ . On remarque que le taux de compacité décroît lorsque la viscosité augmente, ce qui fait penser qu'une viscosité élevée dans ce cas correspondra à une suspension constituée d'agglomérats. **Une faible variation de viscosité mesurée (1 mPa.s) peut correspondre à une variation de 20 % du taux de compacité. Ceci nous laisse entrevoir les limites de mesures de viscosité.**

D'autre part la figure III. 7b, qui montre l'évolution de la relation  $\zeta$ -% compacité permet de vérifier qu' à des potentiels  $\zeta$  élevés, la compacité est forte. Cependant l'information importante est la brusque variation de la compacité dans le domaine  $40 \pm 2.5$  mV. Cette valeur est habituellement considérée comme une valeur de charge devant assurer une bonne stabilité. Pour une même valeur du potentiel  $\zeta$  ( $\approx 40$ mV) qui correspond à des concentrations en CA et PAA différentes, la compacité du sédiment varie d' un facteur 2 (ces manipulations correspondent aux expériences 5 et 12). Ce comportement différent peut s'expliquer par le fait qu' à pH 5 le PAA a une configuration plus déployée et plus efficace qu' à pH4, ce qui a pour conséquence, en dépit d'une concentration moindre, d'améliorer la stabilité par un effet stérique plus marqué.

La figure III. 7c, représentant l'évolution de la relation  $\eta$ - $\zeta$ , illustre classiquement la baisse de viscosité liée à l'augmentation du potentiel  $\zeta$  (en valeur absolue). On remarquera que pour des potentiels inférieurs à 25 mV l'état d'agglomération a peu d'influence sur la viscosité. Il semblerait que nombreux petits agglomérats en suspension ont un comportement

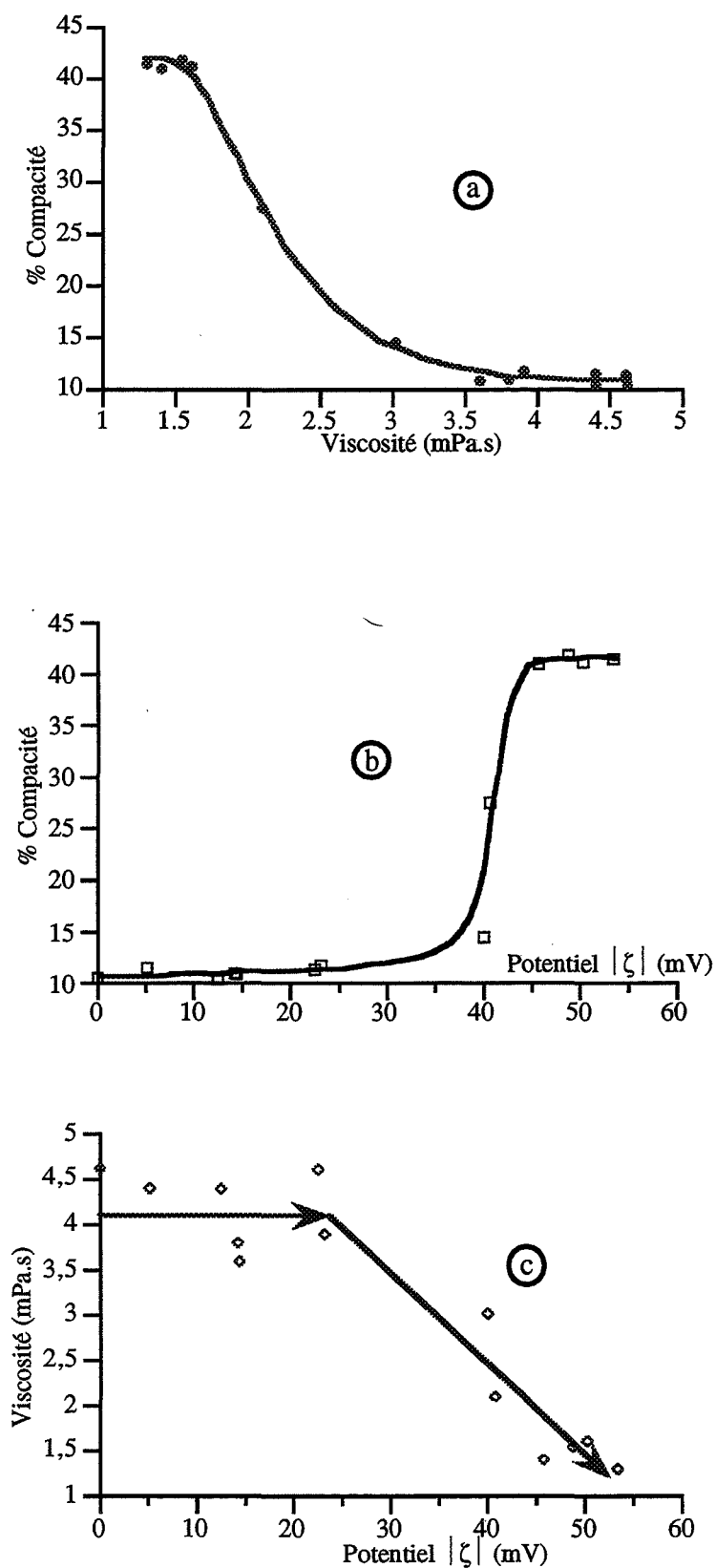


Fig. III.7 Les relations  $\zeta$  -  $\eta$  (c),  $\zeta$  - % compacité (b) et  $\eta$  - % compacité (a) d'après les résultats du tableau III.1

rhéologique voisin de celui d'une suspension comportant moins d'agglomérats mais plus gros, donc moins nombreux. A 40 mV l'effet de la composante stérique du PAA est aussi visible en ce qui concerne la viscosité des suspensions.

L'ensemble de ces relations montre une fois de plus qu'il est difficile de relier la charge des particules à leur état de dispersion. Ceci peut provenir du fait que le PAA est un agent dispersant électrostatique et stérique (électrostérique) et que l'on ne peut évaluer la composante stérique sur la défloculation.

### III-1.4.2 Variation de la teneur en dispersant et de la quantité de matière sèche

#### 1. Variation de la matière sèche

Dans la pratique, la concentration des barbotines est généralement beaucoup plus élevée, 50, 60 voire 75 % en matière sèche. A partir des conditions déterminées avec des suspensions à 25 % M.S (pH 10, 0.2 % PAA et 0.027 % CA), différentes suspensions avec des teneurs en poudre plus importantes ont été préparées (25 %, 40 %, 50 % et 60 %).

La viscosité de ces suspensions a été enregistrée, la figure suivante montre l'évolution de la viscosité  $\eta$  (à  $D=2770 \text{ s}^{-1}$ ) en fonction de la teneur en matière sèche pour des conditions chimiques du milieu dispersant équivalentes.

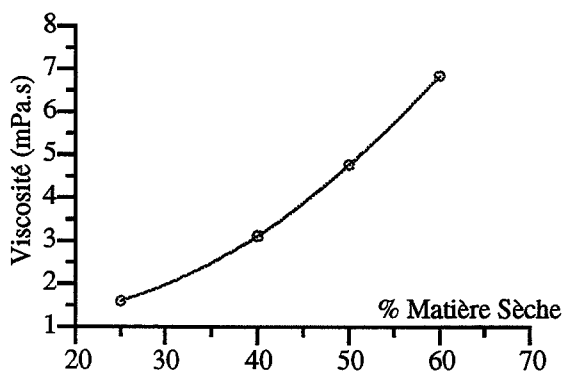


Fig III.8. Augmentation de la viscosité avec le taux de matière sèche.

Dans les conditions de dispersion déterminées pour un taux de 25 % en matière sèche, on observe une augmentation de la viscosité en fonction du taux de poudre. Cette évolution non linéaire rend compte d'une interaction plus importante entre les particules pour des teneurs en matière sèche plus élevées (la distance entre les particules devenant plus faible).

## 2. Variation de la teneur en dispersant, à 60 % M.S.

Des mesures de potentiel zêta et de viscosité à  $D = 1335 \text{ s}^{-1}$  réalisées sur des suspensions à 60 % M.S et à pH 10, avec des teneurs en défloculants CA et PAA variables sont rassemblées sur la Figure III. 9.

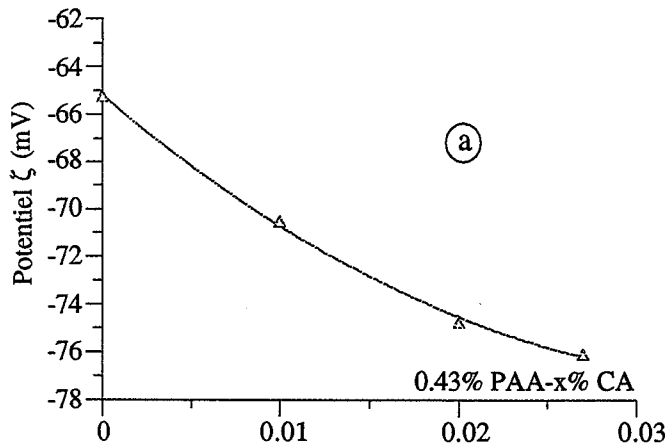
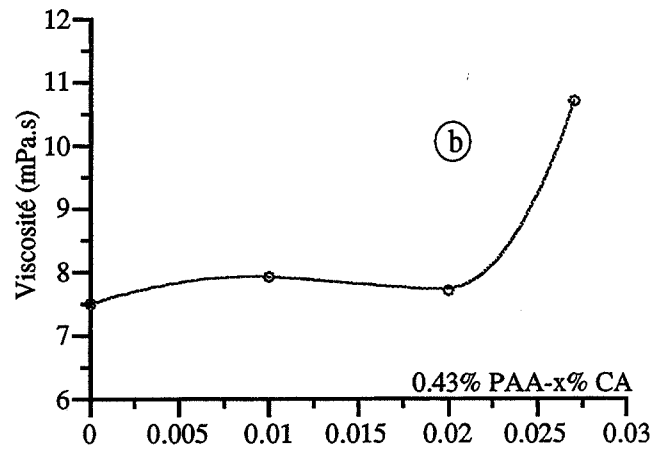
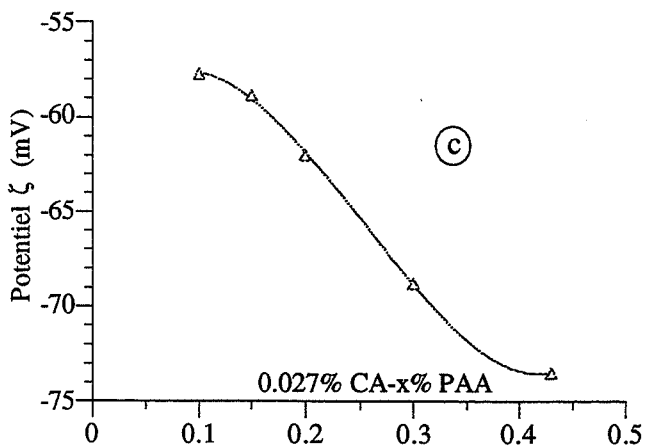
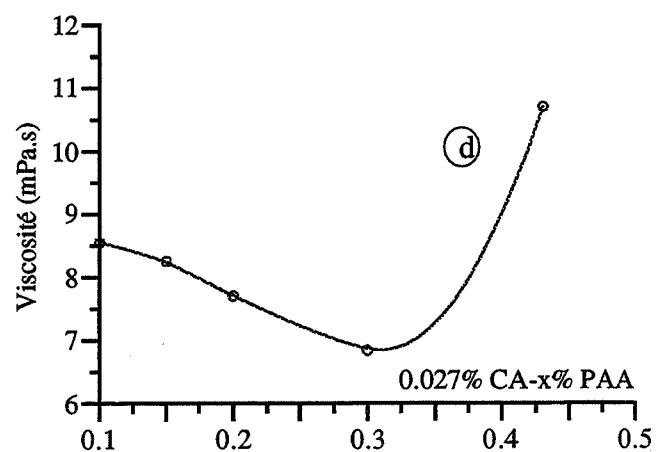
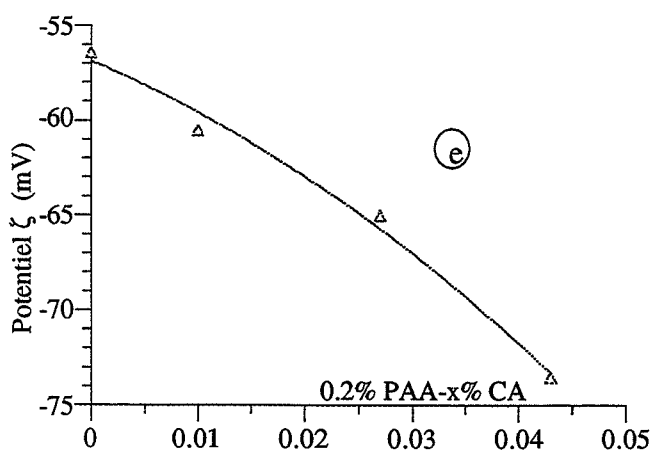
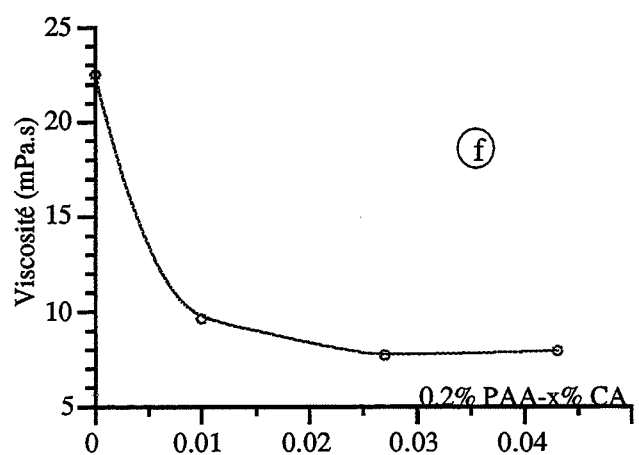
**On observera que, pour un taux de 0.2 % PAA (Fig. III.9f), une teneur de 0.027 % CA est suffisante pour assurer une viscosité minimale, tandis que pour un taux de PAA plus élevé (0.43 % PAA) (Fig. III.9b), l'addition de CA se révèle inutile, voire néfaste lorsqu'elle dépasse 0.02 %.**

Alors que les mesures rhéologiques montrent une valeur optimale (Fig.III.9f) (minimum ou palier), les courbes réalisées à partir des mesures électrophorétiques montrent tout de même une augmentation en valeur absolue du potentiel  $\zeta$  en fonction de la teneur en CA (Fig.III.9e).

On observe là une limite de l'utilisation de la microélectrophorèse, dans la recherche des conditions optimales de dispersion. En effet, le potentiel  $\zeta$  nous renseigne sur l'état de charge de surface des particules, donc sur la stabilité de la suspension diluée, cependant il ne permet pas de caractériser l'état de dispersion de la barbotine.

Cependant en présence d'un excès de polyélectrolyte, la suspension sera caractérisée par un potentiel  $\zeta$  élevé, mais par une viscosité élevée. En effet le potentiel  $\zeta$  ne permet pas d'observer une agglomération ou une interaction plus forte due à l'enchevêtrement des macromolécules responsable d' une viscosité élevée dans la suspension.

Toutefois il apparaît des conditions idéales de dispersion qui sont pour une suspension à 60 % M.S à pH 10 : 0.027 % CA et 0.3 % P.A.A.

Variation de  $\zeta$  en fonction du taux de CA, PAA=0.43%Variation de  $\eta$  en fonction du taux de CA, PAA=0.43%Variation de  $\zeta$  en fonction du taux de PAA, CA=0.027%Variation de  $\eta$  en fonction du taux de PAA, CA=0.027%Variation de  $\zeta$  en fonction du taux de CA, PAA=0.2%Variation de  $\eta$  en fonction du taux de CA, PAA=0.2%Fig. III.9 Variations de  $\eta$  et  $\zeta$  en fonction des teneurs en dispersants.

## III-1.5. LE RÔLE DU pH SUR L'ACTION DU P.A.A.

Nous allons simuler de petites variations du pH pour appréhender leurs conséquences immédiates sur la stabilité du système.

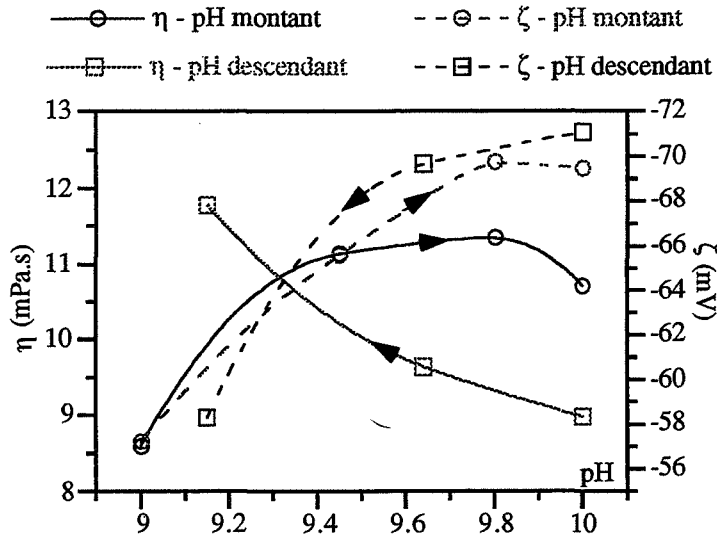


Fig. III.10 Action d'une variation du pH sur  $\zeta$  et  $\eta$  d'une suspension

Deux suspensions à 60 % M.S avec 0.43 % PAA sont réalisées. L'une est préparée à pH 10, l'autre à pH 9, chacune est soumise aux ultrasons pendant 3 minutes. Elles vont ensuite subir une variation de pH : pour la suspension à pH 10 une diminution jusqu'à 9.2 (par ajout de HCl) et pour la suspension à pH 9 une augmentation jusqu'à pH 10 (par ajout de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Les mesures de viscosité et de microélectrophorèse ont été réalisées à plusieurs pH dans chacun des cas (Fig. III.10)

Alors que les résultats de potentiel zêta montrent une quasi réversibilité de la charge de surface des particules en pH croissant ou décroissant, il n'en n'est pas de même pour les mesures viscosimétriques. En effet, en opérant par augmentation du pH, la viscosité croît jusqu'à pH 9.8 puis décroît jusqu'à pH 10.

L'évolution en sens inverse du potentiel zêta (qui augmente en valeur absolue) et de la viscosité qui augmente pour des mesures réalisées en pH croissant peut s'expliquer en considérant que le phénomène d'adsorption du PAA sur les particules d'alumine  $\alpha$  relève d'un effet cinétique [CES 88-1]. La configuration de la molécule de PAA est variable en fonction du pH : aux pH élevés, peu de molécules peuvent s'adsorber de part leur configuration étendue, et quand le pH baisse du fait de l'évolution de sa configuration (qui devient plus ramassée) il existe des sites d'adsorption pour le PAA. Mais, quand le pH croît, le "déplatement" de la molécule n'est pas quasi instantané et son accrochage à la surface de l'alumine perdure, la vitesse de désorption sera donc plus lente que la vitesse d'adsorption.

Dans ces conditions expérimentales, la charge des particules varie de façon monotone dans les deux sens de variation du pH. Aux pH descendants la viscosité croît naturellement avec la diminution en valeur absolue de la charge (mesurée par  $\zeta$ ), aux pH croissants l'effet bénéfique dû à l'augmentation de la charge des particules est masqué par le non déploiement immédiat de la molécule de PAA, qui n'assure pas d'effet stérique.

**Il apparaît donc ici un aspect pratique important : il est primordial que le milieu recevant la poudre soit dès le départ dans les bonnes conditions de pH et que ce dernier soit contrôlé durant l'addition de la poudre d'alumine  $\alpha$  .**

### III-1.6 RECHERCHE DES CONDITIONS DE DEFLOCCULATION DES ALUMINES $\alpha$ CR1 ET CR15

D'après l'étude du potentiel  $\zeta$  en fonction du pH ces deux alumines ont un potentiel élevé à pH 10. D'autre part l'étude réalisée sur l'alumine CR6 a montré une efficacité maximale des dispersants à pH 10. Les suspensions réalisées pour cette étude exploratoire ont donc été préparées à pH 10, avec une teneur en matière sèche de 33 % (11 %vol). Les suspensions sont soumises aux ultra sons pendant 3 minutes, le pH est contrôlé et maintenu à 10.

Le critère de défloculation suivi en fonction de la teneur en dispersant est le taux de compacité du sédiment.

Dans un premier temps, le taux de compacité a été étudié en fonction de la teneur en citrate d'ammonium (Fig. III.11 a et c).

Sur ces courbes les teneurs optimales qui apparaissent sont respectivement 0.02 % CA et 0.034 % CA pour les alumines CR1 et CR15.

Afin de déterminer la teneur maximale en PAA pour chacune des poudres d'alumine une suspension est réalisée avec une teneur en CA prédéfinie (respectivement 0.02 et 0.034 % de CA pour CR1 et CR15), à laquelle on ajoute des quantités successives de P.A.A (Fig. III.11 b et d).

La courbe b montre une saturation rapide de la surface de l'alumine CR1 par le PAA, une teneur de 0.2 % apparaît optimale. Par contre pour l'alumine CR15, un taux supérieur est nécessaire, 0.4 % PAA.

Si l'on compare les teneurs en dispersants optimales pour les trois alumines, rapportées à leur surface spécifique, on constate que les taux nécessaires à une dispersion optimale augmentent lorsqu'on passe de la CR15 (0.22 mg PAA/m<sup>2</sup> et 0.034 mg CA/m<sup>2</sup>) à la CR6

(0.47 mg PAA/m<sup>2</sup> et 0.042mg CA/m<sup>2</sup>) puis CR1 (0.5 mg PAA/m<sup>2</sup> et 0.05mg CA/m<sup>2</sup>) , donc lorsque la surface spécifique décroît.

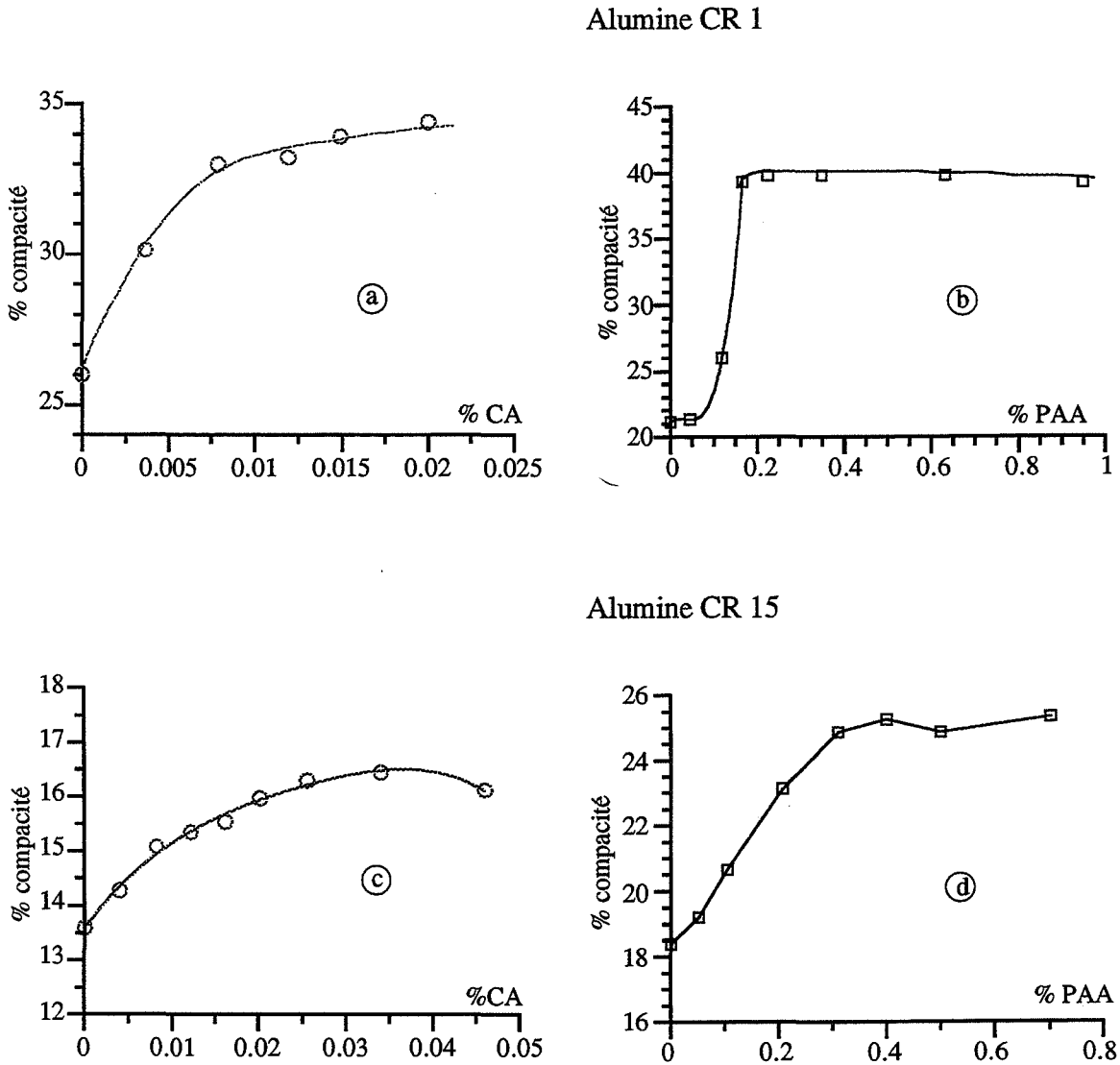


Fig. III.11 Recherche des concentrations optimales en PAA et CA pour les suspensions de CR1 (a, b) et CR15 (c, d).

Les résultats de sédimentation montrent une meilleure compactité pour la CR1 que pour la CR15, les mesures de viscosité réalisées pour des suspensions à 60 % M.S dans les conditions de dispersion optimale (Tab. III.4), ont mis en évidence une augmentation de la viscosité lorsqu'on passe de la CR1 à la CR6 et encore plus nettement pour la CR15. Ceci peut être dû à la présence de particules fines pour la CR15, ou plutôt à l'augmentation du nombre de particules par unité de volume dans le cas de la CR15, ce qui entraîne un plus grand nombre d'interactions.



CR1	5.50 mPa.s, à $D = 1335 \text{ s}^{-1}$
CR6	5.80 mPa.s, à $D = 1335 \text{ s}^{-1}$
CR15	10.50 mPa.s, à $D = 1335 \text{ s}^{-1}$

Tab. III.4 Valeur de la viscosité apparente dans les conditions optimales de dispersion déterminées pour chacune des poudres CR1, CR6 et CR15

### III-1.7 CONCLUSION PARTIELLE

Ce chapitre nous a permis grâce à des études de microélectrophorèse, de rhéologie et de sédimentation, d'étudier la stabilité et la dispersion d'une suspension d'alumine  $\alpha$ .

On a pu observer que la teneur en impuretés ( $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$  et  $\text{Na}^+$ ), avait une influence sur le comportement du potentiel  $\zeta$  des alumines en fonction du pH : le PCN est déplacé vers les pH acides lorsque  $[\text{Na}^+]$  augmente et vers les pH basiques lorsque le taux de  $\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$  augmente.

D'autre part on a mis en évidence le rôle du pH sur l'état de charge des particules recouvertes d'un dispersant ainsi que sur la configuration du polyélectrolyte, donc sur son efficacité à défloculer la suspension.

Des teneurs décroissantes en dispersant (masse de dispersant/unité de surface de la poudre) sont nécessaires lorsque la surface spécifique (BET) augmente, il s'agit là d'une tendance et non d'une relation linéaire.

Enfin on peut mettre en évidence des relations entre % compacité, le potentiel  $\zeta$ , et la viscosité  $\eta$ , dont les sens de variations n'ont rien de surprenant, mais qui montrent les limites d'une technique de caractérisation prise seule. Cette étude nous a donc permis de mettre en évidence les problèmes liés à la relation entre les mesures de microélectrophorèse et de viscosimétrie, vraisemblablement du fait que l'une est réalisée en milieu dilué (micro-électrophorèse) et l'autre en milieu concentré (viscosité). En milieu réel (barbotine) on perd le sens physique du potentiel de surface qui n'est valable qu'en milieu dilué. On confirme ici que la mesure de sédimentation est une bonne technique de caractérisation de la dispersion et de la stabilité d'une suspension.

### III-2 DISPERSION DE POUDRE ET PLAQUETTES D'ALUMINE DANS L'EAU

Afin de s'affranchir du problème de surface spécifique dans notre étude, le choix de la poudre s'est orienté sur celle qui avait une surface spécifique la plus voisine de celle des plaquettes. La poudre d'alumine qui a été choisie est la CR1.

Nous disposons de quatre qualités d'alumine sous forme de plaquettes (ATOCHEM,  $S_{BET} \approx 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

qualité	$S_{BET}$	diamètre moyen	diamètre moyen mesuré
T0	1.5 à 2 $\text{m}^2/\text{g}$	5-8 $\mu\text{m}$	6.6 $\mu\text{m}$
T1		5-8 $\mu\text{m}$	5.6 $\mu\text{m}$
T2		12-15 $\mu\text{m}$	14.5 $\mu\text{m}$
T3		12-15 $\mu\text{m}$	13.4 $\mu\text{m}$

Tab. II.5 Caractéristiques physiques des 4 grades de plaquettes.

Les suspensions sont réalisées avec 60 % de matière sèche à pH 10. Dans cette étude, les mesures de microélectrophorèse seront impossibles. Du fait de la morphologie différente poudre-plaquettes, on observe lors du remplissage de la cellule de mesure du potentiel  $\zeta$  par la suspension diluée, une sédimentation très rapide des plaquettes qui rend impossible la mesure du potentiel  $\zeta$ . Donc seules des mesures de viscosité et de sédimentation pourront être réalisées pour étudier ce type de mélange.

#### III-2.1 RECHERCHE DES CONDITIONS DE DISPERSION

Afin de déterminer les taux de PAA et CA optima pour une suspension mixte d'alumine poudre-plaquettes T1 (16.7 %), une méthodologie expérimentale a été une nouvelle fois appliquée. Ici seuls deux paramètres varient, la matrice d'expérience est du type simplex. La réponse suivie est la rhéologie. Les suspensions sont préparées avec différents taux de dispersant, le pH ajusté à 10, puis sont soumises à un traitement ultra-sonore pendant 3 minutes. Après 25 minutes d'agitation magnétique, la viscosité de la barbotine est mesurée, selon le schéma décrit au § II.2.3.1. Les résultats sont rassemblés sur le Tableau. III.6.

Manip N°	% PAA	% CA	$\eta$ (mPa.s)	Comportement
1	0.28	0.0375	9.21	P
2	0.35	0.061	7.71	P
3	0.46	0.064	8.56	P.P
4	0.43	0.085	5.79	N
5	0.53	0.084	6.53	N
6	0.53	0.098	6.21	N
7	0.35	0.098	6.85	N

Tab. III.6 Valeurs de  $\eta$  relatives au plan d'expérience. (%CA et %PAA sont ici les variables réelles,  $D = 1335 \text{ s}^{-1}$ ).

**Remarque :** Par la suite certaines abréviations sont utilisées, en voici leurs significations.

N	signifie	Newtonien	Th	signifie	Thixotrope
P	"	"	P.P	"	"
		Plastique			Rhéo-fuidifiant

Il apparaît rapidement, avec très peu d'expériences, que les teneurs idéales de PAA et CA devaient être fixées respectivement à 0.43 % et 0.085 %. Il s'agit de teneurs beaucoup plus importantes que celles déterminées pour l'alumine CR1 seule (0.2 % PAA et 0.02 % CA), bien que la surface spécifique des plaquettes soit inférieure à celle de la poudre.

Une raison à ces teneurs élevées peut être due à la chimie de surface des plaquettes. En effet, ces plaquettes ont les grandes faces parallèles orientées dans le plan de base (0001), qui peuvent présenter un nombre de sites spécifiques d'adsorption plus important dans ce plan, que sur une particule pseudo-sphérique

### III-2.2 VIEILLISSEMENT D'UNE SUSPENSION SOUS AGITATION CR1-16.7 % T1.

Trois suspensions, avec les mêmes teneurs en dispersant (0.43 % PAA et 0.08 % CA) sont soumises à trois temps d'ultrasons différents (0, 3 min et 5 min), le pH est fixé et contrôlé à 10. Le comportement rhéologique de chacune de ces suspensions est enregistré pour différents temps d'agitation (tableau ci-dessous).

temps	0 min US	Comporte-ment	temps	3 min US	Comporte-ment	temps	5 min US	Comporte-ment
	$\eta$ (mPa.s)			$\eta$ (mPa.s)			$\eta$ (mPa.s)	
0	16.7	D	25 min	6.1	N	25	6	N
2 h	18-16.1	P.P - D	2 h 20	8.3-9.1	P - Th	2 h 20	10.7-12.6	Th
6 h	20.9-16.7	Th	6 h 20	16.5-20.7	Th	6 h 20	18.2-23.4	Th
22 h	23.6	P.P	23 h 10	33.4	P.P	23 h 10	57.8	P.P
28 h	23.6	P.P						

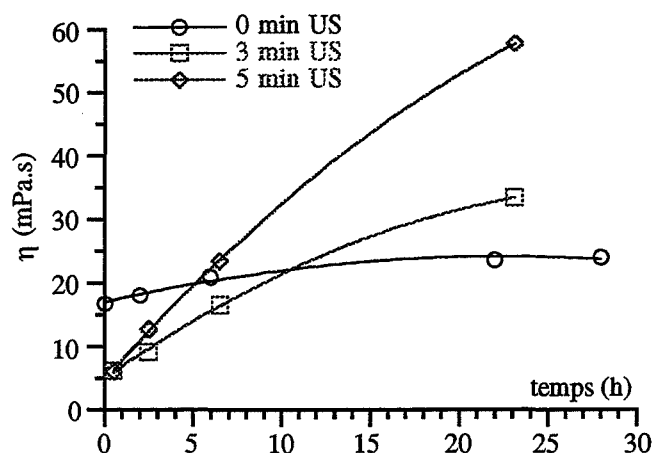


Fig.III.12 Evolution de la viscosité, en fonction du temps. Influence du temps d'application des ultrasons.

Certes, on observe que les ultrasons ont une efficacité dans la diminution de la viscosité, visible au départ (25 min), cependant on observe une augmentation de la viscosité qui est beaucoup plus importante après 24 heures lorsque les ultrasons sont appliqués.

Lors de la recherche des concentrations optimales en dispersant cette évolution rhéologique n'avait pas été observée, car toutes les mesures ont été réalisées 25 minutes après l'arrêt des ultrasons, mais lorsqu'on laisse vieillir sous agitation, une évolution est donc observée.

En outre, nous avons voulu caractériser l'état de dispersion de la suspension, à différents moments du vieillissement. Pour cela une suspension mixte CR1/T1(16.7 %) est préparée dans les conditions déterminées précédemment, et laissée sous agitation. A différents moments (correspondant à des comportements rhéologiques différents) un prélèvement de la suspension est effectué (Tab. III.7). Chaque échantillon est séché à l'étuve (80°C), la poudre obtenue est tamisée à 200  $\mu$ m. Des échantillons sont premièrement compactés à l'aide d'une presse uniaxiale, avec double effet à 360 MPa, puis frittés à 1400°C pendant 4 heures (température permettant de conserver la morphologie des plaquettes). Les résultats de densification et de porosité (Tab. III.7) montrent que le vieillissement de la suspension entraîne une mauvaise densification des échantillons. Ce vieillissement de la suspension n'est pas favorable, il pourrait correspondre à une agglomération lente du système. C'est-à-dire une agglomération de particules entre elles, ou bien un agglomération des particules à la surface ou sur les bords des plaquettes.

Rheologie	Temps ( h )	Densité à vert (g/cm <sup>3</sup> )*	Densification ( % )d/dth.**	Porosité ouverte ( % )	Porosité fermée ( % )
N	0.5	2.19	81.7	16.6	1.7
P	2.5	2.20	82.9	16.0	1.1
P	6	2.19	77.8	21.7	1.4
T	22.5	2.19	79.3	19.2	1.5
P.P.	29	2.17	79.1	19.	1.5

\* Pression : 360 MPa

\*\* Frittage naturel : 1400°C - 4h

Tab. III.7 Influence du comportement rhéologique sur la densité à vert et la densification du fritté.

Puisque le comportement rhéologique semble avoir une légère influence sur la qualité du matériau final, nous allons nous consacrer maintenant à l'explication de cette évolution de la suspension.

### III-2.3 L'EVOLUTION DE LA RHÉOLOGIE EN FONCTION DU TAUX DE MATIÈRE SÈCHE ET DE LA TENEUR EN PLAQUETTES T1

Comme précédemment, l'étude du comportement rhéologique a été réalisée sur des suspensions à pH 10, avec des teneurs en dispersant de 0.52 % PAA et 0.105 % CA, et des taux de matière sèche de 58 % et 50 %, les plaquettes du grade T1 représentant 13 % et 17 % de la masse totale de poudre dans la suspension.

La figure III.13 montre une évolution de la viscosité et du comportement rhéologique en fonction du temps quels que soient le taux de matière sèche de la suspension et la teneur en plaquettes du mélange. Cependant, la variation de la viscosité apparente des suspensions est plus importante lorsque la teneur en plaquettes est élevée (17 %) que lorsqu'elle est faible (13 %). De plus, cette variation est plus importante pour un taux de matière sèche élevé.

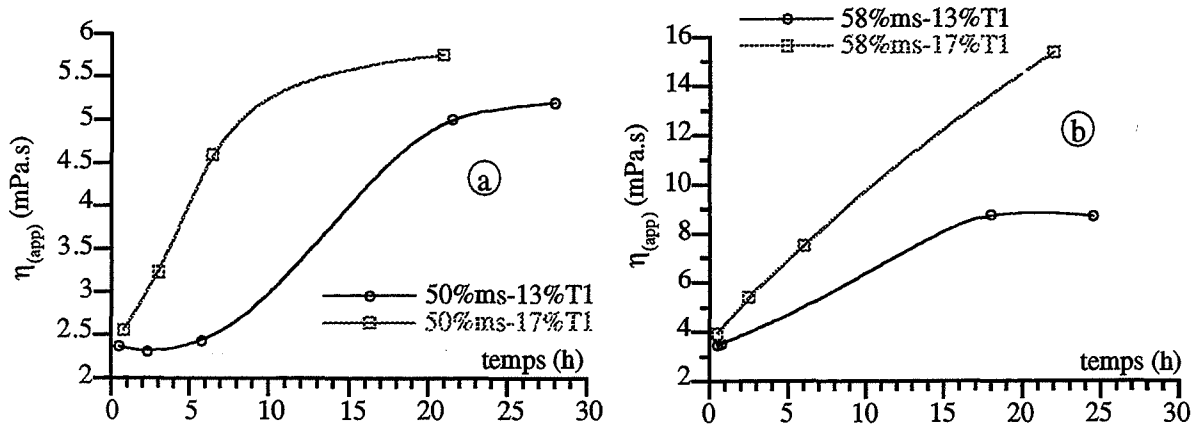


Fig. III.13 Influence de la teneur en plaquettes et de la teneur en matière sèche sur le vieillissement rhéologique.

### III-2.4 LE RÔLE DES DISPERSANTS DANS LE VIEILLISSEMENT

Deux suspensions à 60 % M.S dont 16.7 % T1 ont été réalisées, chacune d'elles contenant la teneur optimale de l'un des deux dispersants (0.43 % PAA ou 0.085 % CA). Le pH est maintenu à 10 et les barbotines sont ultrasonnées pendant 3 minutes.

L'étude de l'évolution du comportement rhéologique en fonction du temps (Fig. III.14) montre une augmentation beaucoup plus rapide de la viscosité en l'absence de citrate d'ammonium, où un palier de la viscosité est atteint après 4 heures d'agitation. Tandis que pour la suspension sans polyacrylate d'ammonium, le palier n'est atteint qu'après 24 heures.

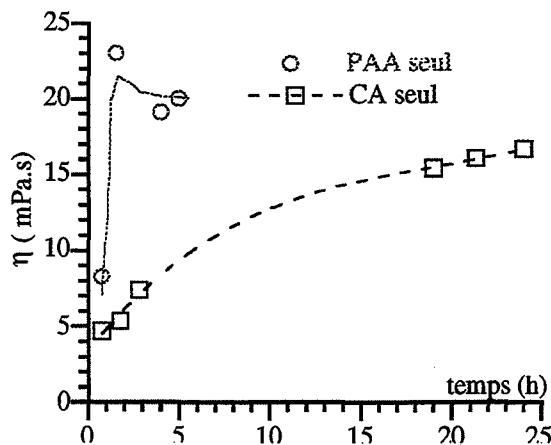


Fig. III.14 Vieillissement rhéologique en présence d'un seul dispersant.

A ces deux suspensions vieilles de 24 heures, on ajoute successivement des quantités du deuxième dispersant et l'on suit in situ, en fonction de la quantité d'ajout, l'évolution de la

contrainte de cisaillement à la vitesse de cisaillement  $350 \text{ s}^{-1}$ . Dans les deux cas on atteint un minimum de viscosité qui est obtenu pour des concentrations en dispersants équivalentes à celles déterminées par le plan d'expériences élaboré pour optimiser les concentrations en dispersants. Ce résultat est a priori très surprenant. En effet, si les deux dispersants sont présents simultanément avant l'ajout de la poudre céramique (cas du plan d'expériences), la barbotine évolue dans le temps, en particulier sa viscosité augmente. Par contre si un seul dispersant est utilisé, une évolution de la viscosité est aussi remarquée : la stabilité de la viscosité est atteinte plus rapidement pour le PAA que pour le CA. Mais lors de l'ajout du second dispersant, le système évoluerait vers l'état dans lequel il était après 25 minutes en présence simultanée des deux dispersants. Nous ne voyons pas de raisons objectives d'évolution du système vers un état d'équilibre qui n'est que transitoire dans une autre configuration. Toutefois les conditions de mesures doivent nous inciter à la prudence. L'action de l'ajout du second dispersant est suivi in situ, le rotor du viscosimètre ayant une vitesse fixe (qui correspond à une vitesse de cisaillement de  $350 \text{ s}^{-1}$ ). Dans ces conditions l'action mécanique (sans commune mesure avec l'agitation magnétique du milieu) pourrait être à l'origine du phénomène.

### III-2.5 EVOLUTION RHEOLOGIQUE D'UNE SUSPENSION DE PLAQUETTES T1

#### III-2.5.1 Suspension soumise aux ultrasons

Afin de comprendre l'évolution du comportement rhéologique observé, nous avons été amené à étudier celui d'une suspension de plaquettes seules, étant donné qu'une suspension de poudre ne conduit pas à de tels résultats.

Une suspension avec 20 % M.S de plaquettes T1, à pH 10 est préparée avec 2.57 % PAA et 0.51 % CA et est soumise à 3 minutes d'U.S. Le comportement rhéologique est suivi en fonction du temps. Des ajouts successifs de plaquettes sont effectués, ce qui a pour effet d'augmenter la quantité de matière et d'abaisser la teneur en défloculant par rapport à la matière sèche. Quatre ajouts de plaquettes sont effectués jusqu'à l'obtention de teneurs en dispersant qui sont 0.22 % CA et 1.14 % PAA pour une suspension à 36 % en plaquettes T1.

Pour chaque ajout le comportement rhéologique est enregistré en fonction du temps (20 %, 26 %, 36 %, 41 % M.S) (Fig. III.15).

Aucune variation du comportement avec le temps d'agitation n'est observée. Seule la viscosité augmente après ajout d'une quantité de plaquettes qui résulte d'une augmentation des interactions entre les particules.

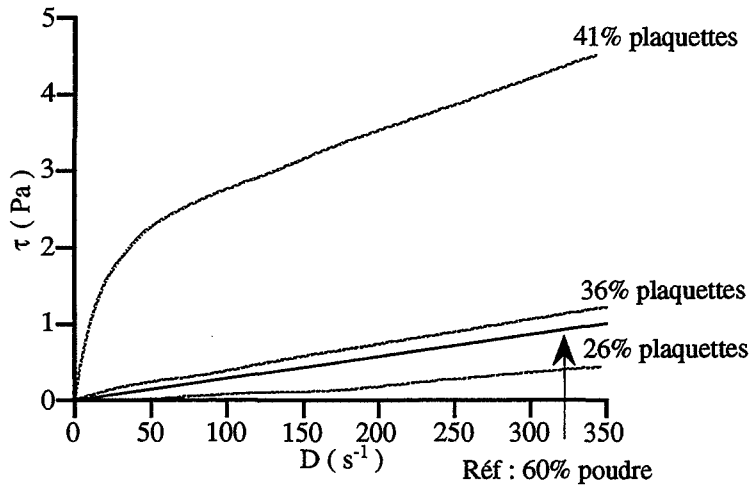


Fig. III.15 Evolution rhéologique d'une suspension de plaquettes, ultrasonnée, pour différentes teneurs en matière sèche.

### III-2.5.2 Suspension non soumise aux U.S.

A la différence de la suspension de plaquettes soumise aux ultrasons qui ne présente aucune évolution de la rhéologie en fonction du temps d'agitation, une suspension à 45 % M.S en plaquettes T1 avec 0.15 % CA et 0.89 % PAA à pH 10, n'ayant pas été ultrasonnée, présente une évolution du comportement rhéologique (Fig. III.16). Cependant cette évolution semble correspondre à une désagglomération du système puisque l'on passe d'un comportement de type rhéo-fuidifiant à un comportement newtonien après 22 heures, tout en observant une diminution de la viscosité.

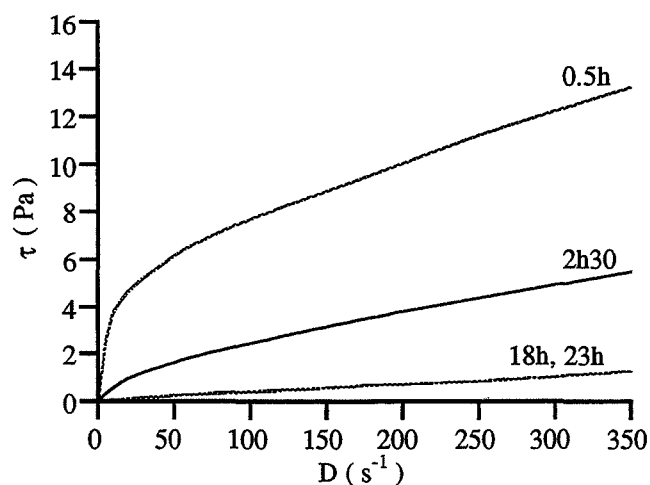


Fig. III.16 Evolution rhéologique d'une suspension de plaquettes (45% MS), non ultrasonnée.



## DISCUSSION

Dans l'explication de l'évolution rhéologique deux hypothèses ont été formulées. La première a consisté à rendre responsable de cette évolution le polyélectrolyte qui, par ses longues chaînes peut former un réseau enchevêtré entraînant une floculation lente du système. Or, l'évolution du comportement est observé en l'absence et en présence du PAA. La seconde hypothèse a consisté à attribuer cette évolution à la morphologie des plaquettes. L'évolution observée est d'autant plus importante que la teneur en plaquettes dans la suspension mixte augmente, cependant une suspension de plaquettes seule ne présente pas d'évolution. Il apparaît donc qu'une interaction poudre-plaquette est à l'origine de cette évolution du système. Ceci peut provenir du fait que les plaquettes ont des faces et des tranches possédant des charges de surface différentes puisqu'elles présentent des plans cristallins différents et donc peuvent être à l'origine des interactions tranche-poudre ou tranche-poudre qui sont alors possibles.

Aucune hypothèse ne s'avère concluante en ce qui concerne l'explication de l'agglomération lente du système poudre-plaquettes CR1/T1. Nous avons été amené à étudier l'influence de la chimie des plaquettes, en utilisant des grades différents pour leur taux d'impuretés et leurs tailles.

## III-2.6 L'INFLUENCE DU TYPE DE PLAQUETTES

Trois autres types de plaquettes ont été utilisés, T0, T2 et T3. Elles se différencient du grade T1 par leur taille et leur composition chimique (Tab. III.8).

principaux éléments (%)	T0	T1	T2	T3
Al (%)	51	51	52	51
O (%)	47	47	47	47
Si (%)	0.50	0.50	0.52	0.5
F (%)	1 à 2	1 à 2	0.4	1 à 2
Na (%)	0.15	0.15	0.11	0.15
Fe (ppm)	100	100	140	100
Ca (ppm)	200	200	70	200
Li (%)	0.6	0.6	0.2	0.6
diamètre moyen (µm)	6.6	5.6	14.5	13.4

Tab. III.8 Caractéristiques chimiques des différents grades de plaquettes.

Ces différents grades de plaquettes se différencient essentiellement par des teneurs en lithium, calcium et fluor, qui sont beaucoup plus faibles pour le grade T2 que pour les trois autres grades T0, T1 et T3.

Donc, des suspensions mixtes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  CR1/plaquettes (16.7 %) ont été préparées, avec les mêmes teneurs en dispersant déterminées pour le mélange CR1/T1 soit 0.085 % CA et 0.45 % PAA, à pH 10 puis ont subi un traitement sous ultrasons pendant 3 minutes. L'évolution du comportement rhéologique pour chaque suspension a été suivie en fonction du temps. Tandis que pour les mélanges CR1/T0 et CR1/T3 une évolution du comportement rhéologique semblable à celle du mélange CR1/T1 est observée, en ce qui concerne le mélange CR1/T2 elle ne l'est pas.

D'autre part, des tests de sédimentation réalisés après 24 heures d'agitation montrent une compacité double du sédiment issue de la suspension CR1/T2 par rapport à celle des trois autres mélanges (Tab. III.9), ce qui correspond à une meilleure défloculation du système CR1/T2.

Mélange	pourcentage compacité
16.7 % T0 - 83.3 % CR1	28.5 %
" T1 - 83.3 % CR1	28.6 %
" T2 - 83.3 % CR1	56.0 %
" T3 - 83.3 % CR1	28.8 %

pH 10, 0.43 % PAA et 0.083 % CA, 3 min US.

Tab. III.9 Influence du grade des plaquettes sur une suspension de mélange 83% CR1-17% Plaquettes.

### III-2.6.1 L'effet d'un lavage des plaquettes à pH 10 (avec $\text{NH}_4\text{OH}$ )

- a) dosage de cations et anions dans la solution. Une suspension de plaquettes T0 (dont la rhéologie du mélange CR1/T0 présente une évolution) a été préparée avec 10 g de plaquettes dans 100 g d'eau à pH 10 (ajusté avec  $\text{NH}_3$ ), la suspension est laissée sous agitation pendant 40 heures, après quoi elle est laissée sans agitation, sédimenter. Le surnageant est récupéré puis filtré à 0.45  $\mu\text{m}$ . Une fraction est destinée à une étude de chromatographie ionique afin de déterminer la concentration en anions dans la solution. La seconde fraction est utilisée pour déterminer les concentrations en cations dans le surnageant (I.C.P.). Un blanc avec une eau à pH 10 a été fait pour chaque technique. Les résultats rassemblés dans le tableau III.10 présentent les concentrations en espèces les plus importantes. On remarquera des concentrations élevées en fluorure et en sodium. On ne détecte pas la présence d'ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) dans la solution analysée.

Elément	concentration [ ] m.mol/l	concentration (mg/l ou ppm)
F	1365	71.85
Cl	5.50	0.155
Al	13.3	0.491
Na	168	7.3
Li	8.29	1.2

Tab. III.10 Concentration en éléments chimiques dans la solution de lavage.

- b) Le suivi du comportement rhéologique a été réalisé sur une suspension CR1 (83 %) - T1/(17 %), préparée dans les conditions de pH et en dispersant prédéterminées, dont la quantité de plaquettes a subi plusieurs lavages à l'aide d'une solution ammoniacale à pH 10, puis séchée à l'étuve. Aucune évolution de la rhéologie n'est alors observée en fonction du temps.

De la même façon, si l'on traite un échantillon de plaquettes T0 à 1500°C pendant 2 heures sous air, et que l'on réalise la même expérience, aucune évolution n'est observée. Il faut remarquer que la perte de masse de l'échantillon après traitement thermique est de 1.9 %, soit quasiment le taux d'impureté dans l'alumine T0.

### Discussion

La floculation des suspensions mixtes poudre CR1 et plaquettes apparaît découler de la présence d'espèces en surface des plaquettes T0, T1 et T3 qui ne sont pas présentes ou bien en quantité beaucoup plus faibles sur le grade T2.

En effet dans la solution prélevée après décantation on constate une concentration élevée en fluorure, mais les anions ne perturbent pas la stabilité du système. Ce sont les cations qui peuvent produire la floculation du système aux pH > PCN. Selon MORENO [MOR 92] la concentration en cations nécessaire à la floculation dépend de la charge. La concentration de floculation varie de 25 à 150 mmol/L pour les cations monovalents (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), de 0.5 à 2 mmol/L pour les cations divalents (Ca<sup>2+</sup>; Mg<sup>++</sup> ...) et de 0.01 à 0.1 mmol/L pour les cations trivalents (Al<sup>3+</sup>, ...).

L'addition d'une quantité de LiF entraînant une concentration de 96.38 mmol/l, ne provoque qu'une légère augmentation de la viscosité (la concentration de LiF est dans le domaine de solubilité de LiF dans l'eau, soit inférieure à 1.3 g/l), donc ni Li<sup>+</sup> ni F<sup>-</sup> ne sont responsables de l'agglomération.

Le surnageant contient une quantité importante d'aluminium qui au pH étudié (10) ne peut se trouver que sous la forme d'ions  $\text{AlO}_2^-$ . Il n'est pas possible d'avoir des ions  $\text{Al}^{3+}$  à ce pH, ce n'est donc pas du côté de l'aluminium qu'il faut trouver la raison de l'agglomération du mélange poudre-plaquette.

Le surnageant contient aussi des ions  $\text{Na}^+$  en proportion suffisante d'après MORENO pour provoquer l'agglomération. Par ailleurs il est à remarquer que la concentration en sodium des plaquettes T2 est plus faible, 0.11%, contre 0.15% pour les autres grades, pour lesquels on observe un comportement rhéologique particulier.

Toutefois comment expliquer le comportement différent des barbotines constituées soit de poudre soit de plaquettes soit du mélange poudre-plaquette ?

En ce qui concerne la poudre seule, sa concentration en Na n'est que de 11 ppm, ce qui justifie son comportement Newtonien stable dans le temps.

Pour les suspensions de plaquettes seules, nous avons également noté l'influence des ultrasons. Sous ultrasons (US), quel que soit le taux de plaquettes, le comportement rhéologique est invariant dans le temps. Par contre sans ultrasons, la viscosité d'une suspension évolue d'un comportement PseudoPlastique vers un comportement Newtonien.

A ce stade nous devons faire des hypothèses dont nous allons tenter de vérifier la pertinence à partir des expériences effectuées.

Pour des suspensions de plaquettes nous ne pouvons objectivement relier la présence de  $\text{Na}^+$  en solution au comportement rhéologique de celle-ci en fonction de l'utilisation ou non des ultrasons. En effet, l'étude à partir de la viscosité uniquement n'est pas suffisante pour conclure. Toutefois on peut penser que les ultrasons permettent d'atteindre un état stable dont on ne connaît pas le réel état de dispersion. Si  $\text{Na}^+$  doit être responsable d'agglomération, celle-ci est obtenue rapidement. Par contre sans ultrasons une évolution dans le temps étant notée, se traduit par l'évolution parallèle d'un paramètre. Si celui-ci devait être  $\text{Na}^+$ , il faudrait admettre que sa désorption progressive entraîne une formation d'agglomérats dont la taille reste compatible avec un comportement newtonien.

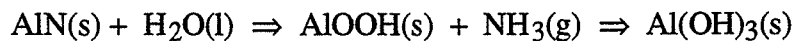
Pour des barbotines poudre-plaquette, rappelons que 83% de la phase céramique est pulvérulente (17% plaquette), on peut donc penser que le comportement observé n'est pas dû simplement à celui des plaquettes. Il faut donc admettre que si  $\text{Na}^+$  doit avoir une importance, c'est soit sur la poudre elle-même, soit sur l'interaction poudre-plaquette qu'elle l'exerce. L'action des US ne peut pas être interprétée de la même façon que celle traitée ci-dessus. En effet, on observe que le temps croissant d'application des US se traduit par une évolution croissante de la viscosité dans le temps, après avoir eu un effet bénéfique aux premiers

instants. Il semble donc que les ultrasons confèrent un état à la barbotine tel, que l'agglomération qui suit lui est directement liée.

Il faut avouer la difficulté à interpréter l'effet de la seule différence objective que l'on ait faite : la présence de  $\text{Na}^+$  sur certaines plaquettes, qui serait à l'origine du comportement particulier des barbotines réalisées. A nouveau nous voyons que la discussion à partir de la seule mesure de viscosité se manifeste par une grande difficulté de qualifier l'état de dispersion de la suspension que l'on étudie.

### III-3 LA DISPERSION DE L'ALUMINE $\alpha$ DANS UN SOLVANT ORGANIQUE

L'un des objectifs du laboratoire "Céramiques Spéciales" est de réaliser le matériau  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlON-SiC par frittage sous charge, d'un mélange de trois poudres  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ , AlN et SiC, notre part de recherche consistant en la réalisation de ce mélange. L'alumine- $\alpha$  et le carbure de silicium sont stables dans l'eau, qui est le milieu couramment utilisé pour la mise en suspension de poudres céramiques. Cependant, le nitrure d'aluminium s'hydrolyse en milieu aqueux pour former un hydroxyde d'aluminium.



L'utilisation d'un solvant organique ne réagissant pas avec l'AlN, donc anhydre, s'est imposée. Dans ce chapitre nous traiterons de l'influence du solvant sur la dispersion d'une poudre d'alumine  $\alpha$ , ainsi que de l'action de deux dispersants sur la stabilité du système.

#### III-3.1 L'INFLUENCE DES SOLVANTS SUR LA DISPERSION

Trois types de solvants ont été étudiés. Il s'agit d'alcools : l'éthanol, l'isopropyl alcool, l'éthylène glycol et le n-octanol, d'un aldéhyde : le benzaldehyde et d'un azeotrope, le mélange butanone-2(66 %) - éthanol(34 %) couramment utilisé dans le coulage en bande.

Les caractéristiques physicochimiques, constantes diélectriques, tension superficielle, propriétés acido-basiques, l'aptitude à créer des liaisons hydrogène et la viscosité sont rassemblées dans le tableau III.11, comparées aux propriétés de l'eau. [MOR 92], [PAR 85].

On remarquera que les solvants non-aqueux utilisés ont des constantes diélectriques ainsi que les tensions superficielles faibles par rapport à l'eau. Ils auront un bon pouvoir mouillant grâce à leur faible tension superficielle, mais une faible aptitude à créer des dipôles avec la surface des particules.

Solvant	$\epsilon$ constante diélectrique	$\theta$ tension superficielle	liaison hydrogène	$pK^A_a$	$pK^B_a$	$\eta$ (mPa.s)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
Ethanol	24.3	23.7	8.9	15.9	- 2.2	1.2	0.789
Propanol-2	18.3	21.3	8.9	18	- 3.8	2.4	0.785
Octanol-1	10.3	27.5	8.9	> 18		10.6	0.827
Ethylène Glycol	37.7	48.4	9.6	15.1	-	20.9	1.115
butanone-2 Ethanol	20.5	23.6 à 22.4	-	18 à 20	-	0.4-1.2	0.8
Benzaldéhyde	17.8	38.5	5.2	14.5	- 7.1	1.3	1.05
H <sub>2</sub> O	80	72.8	-	-	-	1	-

Tab. II.11 Caractéristiques physico-chimiques des solvants utilisés.

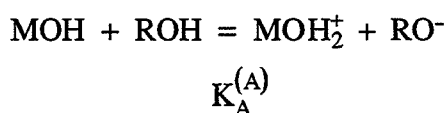
Le pouvoir dispersant de ces milieux sur l'alumine a été mesuré par sédimentation. Des suspensions d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- $\alpha$  CR6 de 10 à 11 % M.S, sont préparées sous agitation magnétique, puis laisser sédimenter pendant plusieurs semaines, jusqu' à équilibre du système (selon la viscosité des solvants durant plus d'un mois). Les mesures de hauteur de sédimentation nous permettent de calculer le taux de compacité du sédiment pour chaque solvant, caractérisant ainsi le pouvoir de dispersion du solvant. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

milieu	Ethanol	Propanol-2	Eth.Glycol	Azéotrope	Octanol-1	$\phi$ -CHO
% Compacité	17.3	19.0	24.3	15.9	16.6	25.2

Tab. III.12 Résultats de sédimentation de l'alumine CR6 obtenus dans les différents solvants.

Aucune évolution de la compacité n'est observée en fonction des grandeurs  $\theta$  et  $\epsilon$ . Mais il apparaît que les propriétés acido-basiques du solvant jouent un rôle déterminant dans son pouvoir dispersif. La compacité augmente lorsque le  $pK^A_a$  diminue, donc lorsque l'acidité du milieu augmente. Le benzaldéhyde et l'éthylène glycol sont alors de bons milieux dispersifs. La grandeur  $\Delta_A$  est définie par la relation [BOL 83] :

$\Delta_A = IEP - pK^A_a$ . Pour des valeurs négatives de  $\Delta_A$ , les forces de dispersion sont uniquement les forces attractives.  $K^A_a$  est la constante d'équilibre de la réaction :



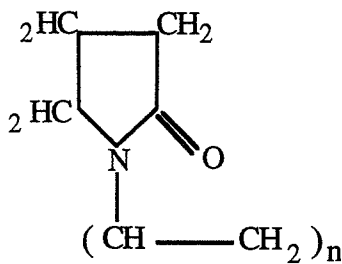
$$\text{avec } K_A^{(A)} = \frac{[\text{MOH}_2^+][\text{RO}^-]}{[\text{MOH}][\text{ROH}]}$$

Donc, lorsque  $\Delta_A$  est faible ou positif, un plus grand nombre de charges est fixé à la surface des particules, ce qui assure une meilleure dispersion du système.

### III-3.2 LA DISPERSION AVEC UN DÉFLOCULANT

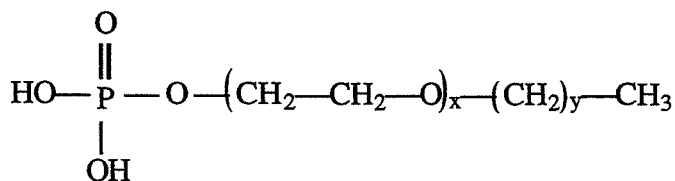
#### III-3.2.1 Présentation des dispersants

Deux types de dispersants ont été étudiés, afin d'assurer une bonne stabilité et une bonne dispersion à l'alumine- $\alpha$  CR6. Il s'agit d'un dispersant stérique le polyvinylpyrrolidone (PVP) et d'un ester phosphorique (E.P.).



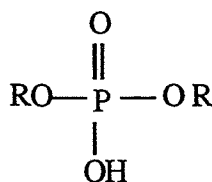
Le PVP est un polymère (PM 40000, n = 360), ayant une contribution stérique à l'énergie d'interaction entre les particules. Il ne se dissocie pas dans l'eau, ni dans les solvants organiques. Selon ESUMI et al [ESU 93], l'adsorption spécifique du PVP à la surface des particules se fait par formation d'une liaison hydrogène avec un groupement hydroxyle acide à la surface des poudres.

L'Ester Phosphorique : on peut le trouver sous forme diester ou mono-ester



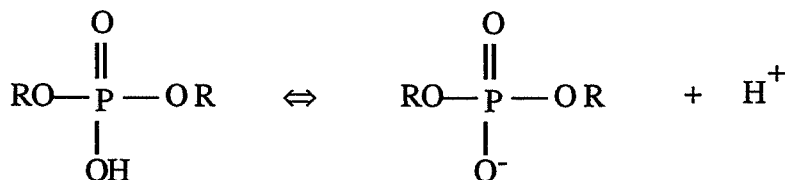
mono ester  
R : chaîne polycarbonée

le diester s'écrit alors:





L'ester phosphorique a la propriété de se dissocier facilement dans les solvants organiques comme dans l'eau selon la réaction :



Les protons vont venir s'adsorber à la surface des particules, ce qui va augmenter le nombre de sites positifs à la surface.

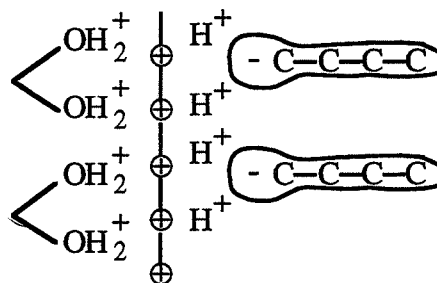


Fig. III.17 Adsorption de EP à la surface de l'alumine.

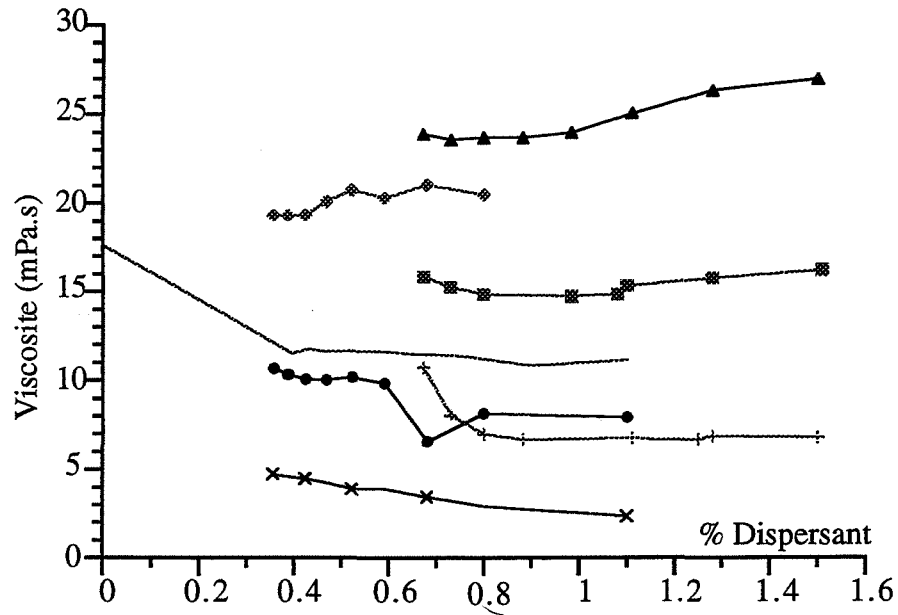
Les résultats de MIKESKA montrent que la dissociation de la molécule et par la suite l'adsorption des ions  $\text{H}^+$  à la surface, produisant une charge positive, sont très importantes pour les propriétés de dispersion (Fig.III. 17) [MIK 64]. Dans un premier temps, une forte charge positive va aider à l'ancrage de la molécule à la particule, en attirant l'extrémité ionisée de l'ester phosphorique. Dans un second temps, il propose que le modèle de la double couche électrique peut être appliqué dans ce cas et donc une répulsion entre les particules dues aux doubles couches est possible.

### III-3.2.2 L'étude de la dispersion de $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ CR6 dans différents solvants avec l'Ester Phosphorique ou la PolyVinylPyrrolidone

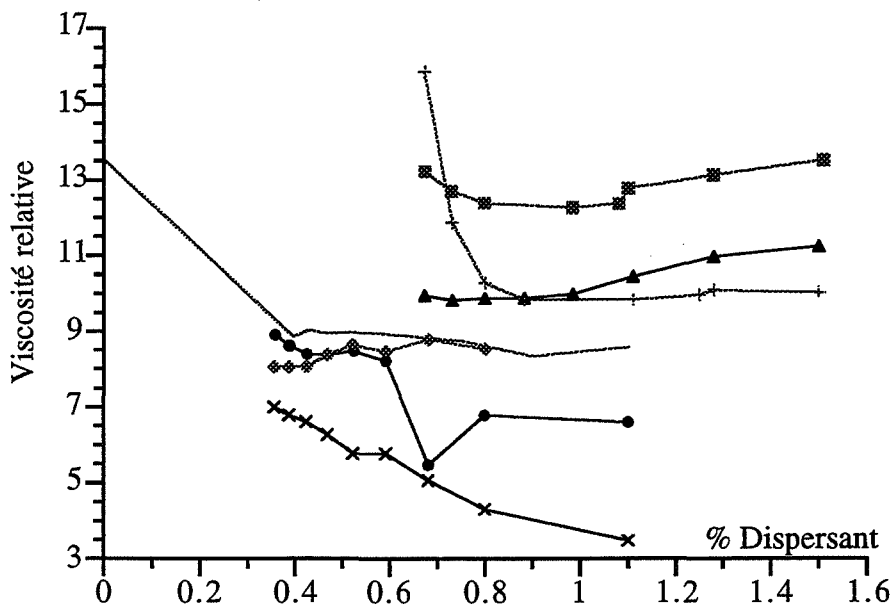
L'efficacité des dispersants a été évaluée, en réalisant dans les différents solvants des mesures de viscosimétrie de suspensions d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec des teneurs croissantes en EP ou PVP (FigIII. 18-a &-b).

Il apparaît que l'ester phosphorique permet d'assurer une viscosité apparente la plus faible quel que soit le solvant utilisé.

D'autre part, c'est dans l'azéotrope que l'on retrouve les viscosités relatives les plus faibles quand on utilise le PVP ou l'EP. Les conditions de dispersion les plus favorables pour l'alumine  $\alpha$  CR6 sont obtenues avec 1.1 % massique d'EP dans l'azéotrope Butanone-2 (66%)-Ethanol (34%).



a) Viscosité apparente



b) Viscosité relative

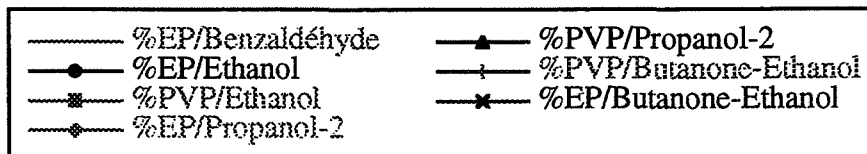


Fig. III.18-a) -b) Viscosité des suspensions en fonction de la teneur en dispersant dans différents solvants

Alors que les résultats de sédimentation (sans ajout) laissaient prévoir que le mélange azéotropique était un moins bon milieu dispersif parmi ceux étudiés (§III. 3.1), lorsqu'on utilise des dispersants ce milieu donne les meilleurs résultats.

### **III-3.2.3 Les comportements électrophorétiques et microélectrophorétiques de l'alumine $\alpha$ CR6 dans l'azéotrope avec ou sans EP ou PVP**

Un test électrophorétique a été réalisé afin de déterminer le signe de la charge à la surface des poudres, quand celles-ci sont en addition dans le milieu contenant ou non le dispersant. Les expériences sont réalisées en insérant dans une suspension deux électrodes en graphite par lesquelles on fait passer un courant continu, avec une tension de 100 volts. Il suffit d'observer qualitativement l'accumulation de poudre sur l'une ou l'autre des électrodes. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	MEC-Ethanol	MEC-Ethanol + EP	MEC-Ethanol + PVP
signe de la charge de surface des particules	-	$\oplus$	$\oplus$
Potentiel $\zeta$ (mV)	- 4.0	+ 12	+ 2

Tab. III.13 Résultats d'électrophorèse et de mesure du potentiel  $\zeta$  dans l'azéotrope.

D'autre part, des tests de microélectrophorèse ont été réalisés sur des suspensions très diluées avec et sans dispersant. Les résultats viennent conforter les observations qualitatives faites précédemment (Tab. III.13).

### **III-3.2.4 La variation du pH avec les dispersants**

Une étude simple a consisté à étudier l'évolution du pH en fonction de l'ajout de la poudre et celui des dispersants. Chaque suspension est réalisée dans le MEC-ethanol en dispersant 1 g de poudre CR6 dans 30 g de solvant et en ajoutant 0.1 g de l'un ou l'autre des dispersants. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.14.

mélange	pH
azéotrope = MEC - EthOH	6.22 - 6.85
1 g CR6 + MEC - EthOH	9.22
0.1 g EP + MEC - EthOH	3.37
0.1 g PVP + MEC - EthOH	6.33
1 g CR6 + 0.1 g EP + AZEO	4.30
1 g CR16 + 0.1 PVP + AZEO	8.85

Tab. III.14 Variations du pH du solvant azéotrope, après ajout de 1g poudre et/ou 0.1g de dispersant.

### Discussion

Il faut remarquer l'augmentation du pH lors de l'addition de la poudre jusqu'à pH 9.22, qui est caractéristique d'une surface de type basique. De plus, l'addition de 0.1 g de EP dans 30 g de solvant montre une chute du pH à 3.37, ce qui est en accord avec la réaction de dissociation de l'ester phosphorique décrite § III-3-2-1. D'autre part, l'ajout de PVP au solvant ne fait pas varier le pH, ce qui caractérise la non dissociation de la molécule de PVP.

Lors de l'ajout de la poudre dans la solution contenant une quantité (0.1 g) de dispersant, on observe dans les deux cas une augmentation du pH. Donc, dans le cas d'une solution de EP, il y a consommation de protons par l'alumine puisque le pH passe de 3.37 à 4.30. Et dans le cas d'une solution de PVP le pH passe de 6.33 à 8.85, mais l'augmentation est plus faible que sans le PVP.

Alors qu'en solution le PVP ne se dissocie pas puisque le pH ne varie pas, en présence d'alumine, l'adsorption de PVP se produit avec une variation du pH, lequel est égal à 8.85 au lieu de 9.22 sans le PVP. L'adsorption se produit donc avec une libération de protons dans le milieu. Le PVP s'adsorberait sur un site acide de l'alumine ( $\text{AlOH}_2^+$ ), créant une liaison hydrogène avec le groupement hydroxyle et libérant un proton.

D'autre part, si l'on réalise la même expérience mais avec une concentration en matière sèche plus importante, soit 7.5 g d'alumine CR1 dans 35 g d'azéotrope, les pH mesurés sont alors :

	pH
7.5 g CR6 MEC - EthOH	6.22 - 6.85
7.5 g CR6 + EP MEC - EthOH	9.55
7.5 g CR6 + PVP MEC - EthOH	6.25

Tab. III.15 Variation du pH d'une suspension concentrée après ajout de EP ou de PVP.

L'effet de charge apporté par l'adsorption de protons provenant de la dissociation de l'ester phosphorique, diminue lorsque le taux de matière sèche augmente. En effet, le pH tendant à devenir basique avec l'ajout d'une importante quantité de poudre, la charge (+) apportée par les protons est compensée par la charge (-) apportée par les ions déterminant le potentiel ( $\text{OH}^-$ ).

A de fortes concentrations en matière sèche, l'effet répulsif de la double couche sur l'état de dispersion sera très négligeable par rapport à l'effet stérique qui est effectif quelle que soit la teneur en poudre dans la suspension.

### Conclusion :

Bien que l'on ne se trouve plus dans l'eau on a vu l'importance du caractère acido-basique des constituants du système, tant au niveau du solvant, lors de l'interaction alumine solvant, qu'au niveau du processus d'adsorption des macromolécules à la surface des particules dans un solvant non aqueux, l'azéotrope. D'autre part, comme dans l'eau, on retrouve un domaine où la charge de l'alumine est négative, et un domaine où elle est positive : le phénomène de double couche est présent dans le solvant butanone 2-éthanol.

### III-3.3 L'EFFET DU DISPERSANT SUR LA DISPERSION

L'état de dispersion des suspensions a été suivi par une étude granulométrique de la suspension, en fonction du dispersant utilisé (Fig.III.19).

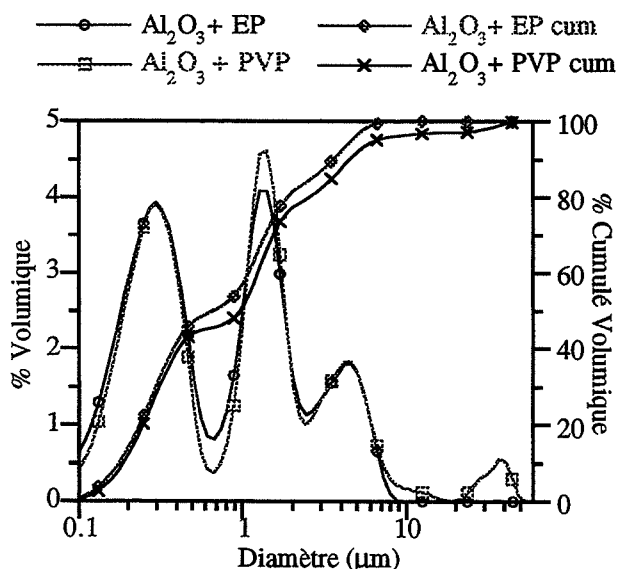


Fig. III.19 Courbes de distribution granulométrique différentielle et cumulée de suspensions d'alumine, déflocculées par EP ou par le PVP, dans l'azéotrope.

Cette étude a été réalisée sur deux suspensions d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ -  $\alpha$  CR6 à 60 % matière sèche, l'une avec 1.1 % EP et l'autre avec 0.9 % PVP, qui sont les concentrations optimales déterminées précédemment.

Alors que les viscosités sont très différentes, la distribution granulométrique des deux suspensions ne montre qu'une très légère différence entre les deux suspensions. On peut tout de même observer la présence d'agglomérats de tailles supérieures à 10  $\mu\text{m}$  dans la suspension réalisée avec le PVP.

On remarquera que, malgré un temps d'application des ultrasons de 3 minutes, la taille maximale des particules n'a pu être réduite en deçà de 8  $\mu\text{m}$ , l'utilisation d'une technique de broyage plus efficace a dû être utilisée.

### **III-3.4 L'EFFET DE L'ATTRITION SUR LA DISPERSION**

Afin de réduire la granularité de la suspension, dans le but d'éviter les défauts engendrés par des agrégats lors du frittage, c'est l'attrition en voie humide qui a été choisie pour casser les agglomérats durs et agrégats encore présents dans la suspension après le traitement ultrasonore.

L'attrition est effectuée dans un attriteur, fabriqué dans notre laboratoire. Les vitesses d'attrition peuvent aller de 180 trs à 1200 trs/min. Trois vitesses ont été sélectionnées 210 trs/min, 320 trs/min et 420 trs/min, la durée maximale étant de 2 heures. L'efficacité de l'attrition a donc été suivie pour chacune des vitesses, sur une suspension d'alumine  $\alpha$  CR6, à 60 % en matière sèche, avec 1.1 % EP, par mesure de la distribution granulométrique de la suspension.

On a remarqué que la vitesse de rotation du bras attriteur n'a quasiment pas d'influence sur la vitesse de réduction de la taille moyenne des particules. Un temps de 90 min d'attrition apparaît optimal, au-delà la réduction de la taille des particules est très faible (Fig. III.20).

La vitesse intermédiaire a été choisie, 320 trs/min, afin d'éviter toute pollution due à l'usure des billes d'attrition (en alumine).

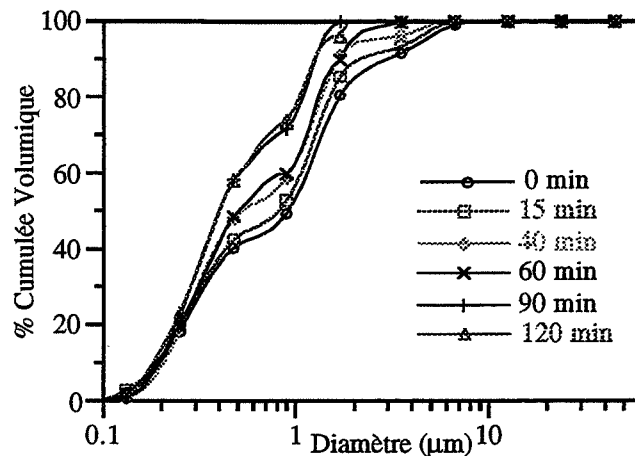


Fig. III.20 Evolution de la granulométrie d'une suspension en fonction du temps d'attrition.

### **Conclusion : Dispersion de la CR6**

Par des mesures de viscosimétrie et de sédimentation, on a pu déterminer les conditions idéales de dispersion de l'alumine CR6, aussi bien dans le choix du solvant que celui du dispersant.

Tandis que l'étude de sédimentation montre une mauvaise aptitude du solvant azéotrope à disperser l'alumine, l'étude réalisée avec les dispersants a montré une très bonne capacité des couples EP/azéotrope et PVP/azéotrope à obtenir une suspension d'alumine stable et dispersée.

Bien que le MEC-Ethanol présente une faible constante diélectrique, donc une faible capacité à créer des dipôles, un potentiel zêta est mesurable. Il est néanmoins faible mais il caractérise la présence d'une double couche électrique à la surface des particules d'alumine dans l'azéotrope.

Les mesures de viscosité nous autorisent à penser que l'ester phosphorique est un meilleur dispersant pour l'alumine que ne l'est le polyvinylpyrrolidone.

De plus, les résultats d'attrition montrent la forte réduction de la granulométrie et l'aptitude du couple EP/MEC-Ethanol à conserver cette distribution granulométrique.

### **III-3.5 LA DISPERSION DE L'ALUMINE CR1**

Comme pour la CR6, nous avons recherché les conditions de dispersion de l'alumine CR1 dans le mélange azéotrope, avec l'ester phosphorique comme dispersant. Des études de sédimentation et de viscosimétrie ont permis de déterminer facilement la teneur optimale, pour une suspension à 60 % de matière sèche.

Il apparaît qu'une teneur de 0.52 % EP assure à la fois une bonne stabilité et une bonne dispersion. De plus, on observe un plateau de la viscosité dans le cas de l'alumine CR1 qui n'était pas observable dans le même domaine de concentration étudié pour la CR6.(Fig .III.21)

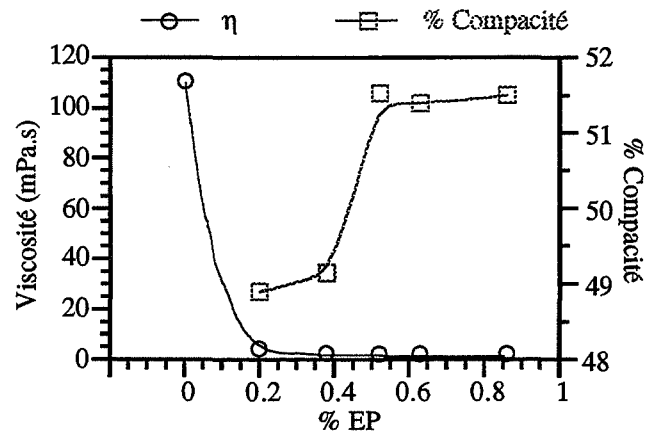


Fig. III.21 Variations de la viscosité apparente ( $D=350s^{-1}$ ) et du pourcentage de compacité en fonction de la teneur en EP.

Comme dans l'eau, la teneur en dispersant nécessaire à la défloculation d'une suspension d' $Al_2O_3$ -CR1 est inférieure à celle nécessaire à l'alumine  $\alpha$  CR6, il y a bien une relation entre la surface spécifique de la poudre et la quantité de dispersant mise en solution.

Une nouvelle fois, la viscosité minimale obtenue pour la suspension CR1 (2.2 mPa.s) est inférieure à celle obtenue pour une suspension de CR6 (2.4 mPa.s), dans le solvant MEC-Ethanol avec l'EP comme dispersant. Cela tient à la taille des particules qui sont plus fines dans la CR6 que dans la CR1, donc pour une même quantité de matière sèche (MS) il y a plus de particules fines par unité de volume.

### III-3.6 LA DISPERSION DE PLAQUETTES D'ALUMINE T0 ET T2 DANS LE MEC-ETHANOL

Comme cela a été fait dans l'eau, l'étude de la dispersion de plaquettes d'alumine  $\alpha$  a été réalisée dans l'azéotrope. Des plaquettes de grade T0, dont la taille et la composition chimique sont très voisines de la T1, ainsi que des plaquettes de grade T2 ont été utilisées. Les suspensions sont réalisées en substituant 16.7 % de poudre CR1 par des plaquettes dans la barbotine à 60 % en matière sèche. La teneur en dispersant est celle déterminée pour la suspension d'alumine CR1, soit 0.52 % EP. Une teneur inférieure a été aussi utilisée (0.2%) à titre comparatif. Les suspensions sont ultrasonnées pendant 3 minutes.



Le comportement rhéologique a été enregistré en fonction du temps d'agitation, aucune évolution de la rhéologie n'est observée. Certes la viscosité est plus élevée lorsque la teneur en dispersant est plus faible (0.2 % EP) (Tab. III.16).

De plus, la viscosité est plus faible lorsqu'on utilise des plaquettes de grade T2, qui sont plus grandes que les plaquettes de grade T1.

Ces suspensions sont laissées, sans agitation, sédimenter, pendant plusieurs semaines. Les résultats de sédimentation ne montrent aucune différence entre les taux de compacité des sédiments, des suspensions mixtes CR1/T0 et CR1/T2. On observe une diminution de la compacité lorsque le taux de dispersant est plus faible (Tab. III.16). Ce qui vient confirmer les résultats de viscosité.

	% EP	Rhéologie	$\eta$ (mPa.s)	% Compacité
T0	0.52	N	2.10	60.28
	0.2	P.P	3.80	58.68
T2	0.52	N	2.05	60.00
	0.2	P.P	3.1	55.80

Tab. III.16 Influence de la teneur en dispersant sur la viscosité et la compacité d'une suspension mélange du type CR1/T0 et CR1/T2 dans l'azéotrope.

### Discussion

Alors que la suspension d'alumine CR1 dans le MEC-Ethanol, avec 0.52 % en EP présente un comportement Newtonien avec une viscosité de 2.2 mPa.s, la substitution de 16.7 % de poudre par des plaquettes ne change pas le comportement, mais fait diminuer légèrement la viscosité à 2.1 mPa.s lorsqu'il s'agit de plaquettes de grade T0 et à 2.0 lorsqu'il s'agit de plaquettes de grade T2. L'explication de ce phénomène peut être simplement la diminution du nombre de particules par unité de volume lors de l'utilisation de plaquettes. D'autre part, on remarque une meilleure compacité des suspensions mixtes que celle de la suspension d'alumine- $\alpha$  CR1 seule, car la densité de matière pour une même masse de poudre et de plaquettes est plus importante dans le cas des plaquettes.

D'autre part, alors que les suspensions mixtes CR1/T0, comme CR1/T1 et CR1/T3 présentaient une évolution du comportement rhéologique dans l'eau, dans le solvant azéotrope aucune évolution n'est observée. Ceci peut résulter de la non dissociation d'espèces dans le MEC-Ethanol, mais solubles et/ou ionisables dans l'eau à pH 10.

### III-4 CONCLUSION

De ce chapitre, dans lequel nous avons étudié la dispersion de l'alumine  $\alpha$  dans l'eau et dans des solvants organiques, un certain nombre de points importants se dégagent. A priori les facteurs qui nous paraissaient pouvoir avoir une influence étaient la cristallinité de l'alumine  $\alpha$  ou  $\alpha+\gamma$  et la morphologie des grains pseudosphériques ou sous forme de plaquettes, qui pouvaient modifier les conditions de dispersion. En fait, la dispersion de grains d'alumine ne dépend que de conditions chimiques quel que soit le milieu de dispersion.

Dans l'eau, les conditions de dispersion (pH, teneur en dispersant) pour trois poudres d'alumine (CR1, CR6, CR15) ont été déterminées. La surface spécifique ne régit pas seule ces conditions, elles sont dépendantes de la chimie de surface de chacune des poudres et en particulier les impuretés. Ces impuretés ont une grande influence sur la rhéologie d'une suspension de mélange poudre-plaquette. Puisqu'en effet la morphologie des plaquettes n'est pas responsable de l'évolution du comportement au cours du temps, observé pour certaines d'entre elles, et qu'un lavage préalable ou un traitement thermique permet de s'affranchir de ce phénomène de vieillissement de la suspension. C'est donc l'évolution de la force ionique du milieu par désorption des impuretés qui induit ce comportement. D'ailleurs en milieu organique - où la force ionique est négligeable - ce phénomène n'est pas observé.

Un autre point important qui ressort est le rôle qu'a le pH dans le processus d'adsorption des défloculants à la surface de l'alumine. En particulier il agit sur la configuration du Polyacrylate d'ammonium à la surface de l'alumine et donc son aptitude à apporter une stabilité électro-stérique à la suspension.

Dans les solvants non-aqueux, on a pu constater que les caractères acido-basique du solvant (défini par la constante de dissociation), de la surface de la poudre, et du dispersant (Ester Phosphorique, PolyVinylPyrrolidone) jouent un rôle important dans l'obtention d'une suspension défloculée. Notamment, dans le solvant azéotrope, on a vu l'apport de charge positive à la surface de l'alumine, dû à la dissociation de l'ester phosphorique dans ce solvant. Ce dernier apparaît meilleur agent dispersif de l'alumine que le polyvinylpyrrolidone grâce à sa plus grande acidité.

Les différentes techniques utilisées, sédimentation, viscosimétrie, micro-électrophorèse et mesure granulométrique, nous ont permis de déterminer les conditions de dispersion idéales pour chaque système, toutefois un certain nombre de problèmes ont été relevés quant à la relation entre les différentes mesures. En effet le potentiel  $\zeta$  n'a de signification physique qu'en milieu dilué, et les mesures de granulométrie imposent une dilution importante de la suspension qui assurément perturbe l'état de dispersion. Dans ces conditions on ne dispose pas de représentation permettant de qualifier sûrement les barbotines

dont le comportement rhéologique reste alors mal expliqué. De plus l'effet stérique de certains dispersants ne peut être quantifié.

La mesure de sédimentation reste alors la meilleure technique de caractérisation de la stabilité de la suspension et de la dispersion (désagglomération) des particules.

## CHAPITRE IV

DISPERSION DU MELANGE

ALUMINE  $\alpha$  ET

NITRURE D'ALUMINIUM



*Dans ce chapitre, nous allons essayer de résoudre les problèmes liés à la mise en suspension et à la dispersion homogène de poudres céramiques de natures chimiques différentes. Nous étudierons plus particulièrement la dispersion d'une poudre d'alumine- $\alpha$  et d'une poudre de nitrure d'aluminium. Le mélange intime de ces deux poudres entraîne, après frittage, la formation d'une solution solide :  $AlON_\gamma$ . Le choix des paramètres de défloculation va influencer la réactivité et le frittage du matériau.*

## IV-1 PRÉSENTATION DES POUDRES

### IV-1.1 LA POUDRE D'ALUMINE

L'alumine- $\alpha$  utilisée est une poudre submicronique synthétisée par le procédé "alun". Il s'agit de l'alumine "BAIKOWSKI" de type CR6, précédemment étudiée dans le chapitre III.

### IV-1.2 LE NITRURE D'ALUMINIUM

Le nitrure d'aluminium est une poudre de grade B, de chez "STARCK". Les caractéristiques granulométriques, morphologiques et chimiques sont présentées dans le tableau ci-dessous (Tab. IV.1) :

AlN-grade B	données fabricant	données mesurées
Ø moyen	1.3 - 2 $\mu\text{m}$	3.67 $\mu\text{m}$ (Laser)
SBET	3 à 6 $\text{m}^2/\text{g}$	
Impuretés	O $\leq$ 2%	
	C $\leq$ 0.08%	
	Fe $\leq$ 0.15%	
	autres $\leq$ 0.1%	

Tab. IV.1 Caractéristiques chimiques et granulométriques de la poudre AlN-B

Il en ressort deux points importants. D'une part le taux d'oxygène élevé ( $\leq$  2 %), qui peut être attribué à une phase  $AlO_xN_y$  [PON 91], [DES 94] et à une phase hydroxylée de surface ( $AlOOH$  ou  $Al(OH)_3$ ).

D'autre part, la distribution granulométrique de la poudre d'AlN, présente un diamètre moyen plus important que celui donné par le fabricant, ce qui caractérise une agglomération de la poudre.

La figure IV.1 représente les distributions granulométriques de l'alumine et du nitrure d'aluminium obtenues après un traitement ultrasonore de 3 minutes dans l'éthanol à l'aide de la sonde incluse dans la cellule de mesure du granulomètre laser. On peut remarquer la finesse des particules d'alumine par rapport à celle des particules d' $\text{AlN}$  (cf photos 1 et 2). Cette dernière ne présente pas de particules inférieures à  $0.45 \mu\text{m}$ .

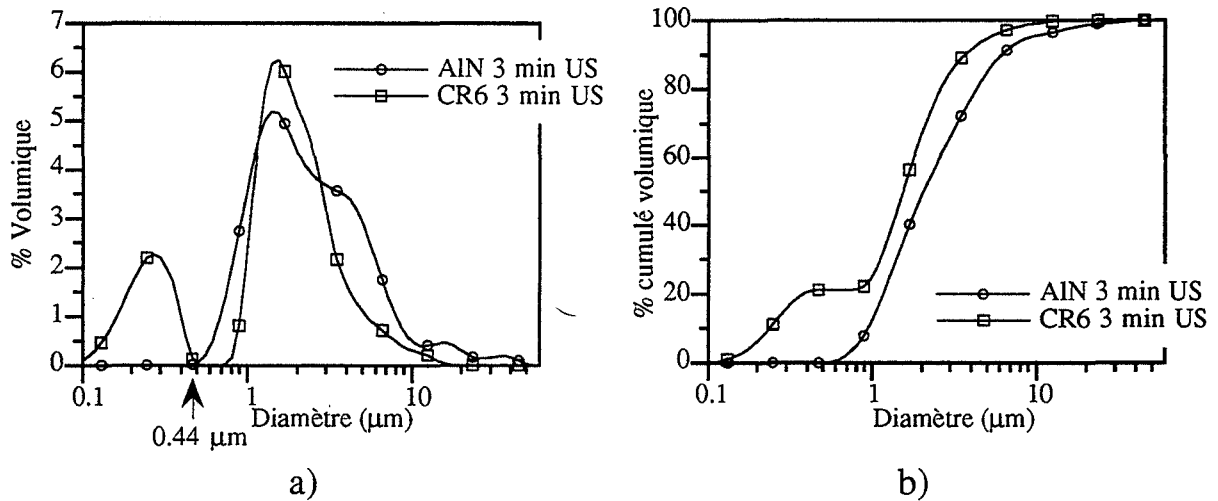


Fig. IV.1 Courbes granulométriques, différentielles (a) et cumulées (b), relatives à  $\text{AlN}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$

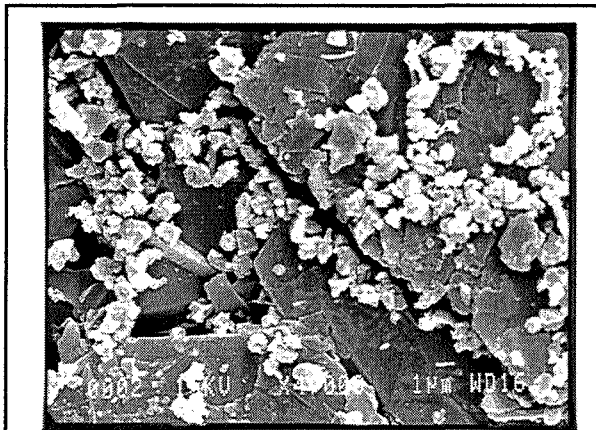


Photo N°1 : poudre d' $\text{AlN}$  —  $1 \mu\text{m}$

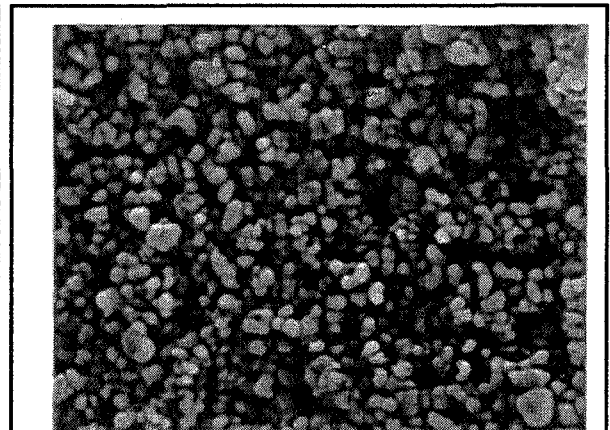


Photo N°2 : poudre d'alumine  $\alpha$  CR6

—  $1 \mu\text{m}$

## IV-2 LA DISPERSION DE L'AIN

Les suspensions de mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - AIN étant composées respectivement de 96.88 poids %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 3.12 poids % d'AIN, nous avons conservé les mêmes proportions de dispersants, que ce soit le PVP ou l'EP, déterminé pour l'alumine- $\alpha$  CR6. C'est-à-dire 0.9 % PVP et 1.1 % EP. Pour des raisons de simplifications nous adoptons un code pour différencier les différents composants de chacune des suspensions :

A :	représente	$\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ CR6	N :	représente	AIN grade B
1 :	représente	Ester Phosphorique	2 :	représente	le PVP

### IV-2.1 LA RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS N1 ET N2

Des enregistrements rhéologiques ont été réalisés sur deux suspensions de nitrure d'Aluminium, avec une teneur en matière sèche de 60 %, dans le solvant azéotrope Butanone 2 (66%) - Ethanol (34 %), l'une est défloculée par EP (1.1%), l'autre à l'aide du PVP (0.9 %).

Les suspensions sont soumises au même traitement ultra-sonore soit 3 minutes.

Les comportements rhéologiques ainsi que les valeurs de la viscosité apparente (à  $D = 350 \text{ s}^{-1}$ ) sont rassemblés dans le tableau IV.2 ci-dessous :

Azéotrope + EP / AIN - B (N1)	Newtonien	$\eta = 2.7 - 2.9 \text{ mPa.s}$
Azéotrope + PVP / AIN - B (N2)	Newtonien	$\eta = 3.4 - 3.6 \text{ mPa.s}$

Tab. IV.2 Comportement rhéologique et viscosité de suspensions d'AIN.

Rappelons ici les résultats obtenus pour une suspension d'alumine- $\alpha$  CR6 (60% MS) Tab. IV.3

Azéotrope + EP / $\text{Al}_2\text{O}_3$ - CR6 (A1)	Newtonien	$\eta = 4.1 - 4.3 \text{ mPa.s}$
Azéotrope + PVP / $\text{Al}_2\text{O}_3$ - CR6 (A2)	Newtonien	$\eta = 6.2 - 6.3 \text{ mPa.s}$

Tab. IV.3 Comportement rhéologique et viscosité de suspensions d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

On remarquera que le EP permet d'obtenir une viscosité apparente inférieure à celle obtenue avec le PVP. D'autre part, les viscosités des suspensions sont plus faibles avec le nitrure d'aluminium qu'avec l'alumine. Cela tient de la granulométrie de la poudre d'AIN qui ne montre pas de population de taille inférieure à  $0.45 \mu\text{m}$ . On remarque aussi que le choix du dispersant entraîne un écart de viscosité apparente entre A1 et A2 qui est de (2.0) plus important que celui entre N1 et N2 (0.8).



## IV-2.2 LA GRANULOMETRIE DES DISPERSIONS N1 ET N2

Les distributions granulométriques de chacune des suspensions décrites précédemment (N1 et N2) sont représentées dans la figure IV.2. Elles sont comparées à celles des suspensions d'alumine A1 et A2.

Alors que les distributions de N1 et N2 sont identiques, celles de A1 et A2 montrent des différences. Les suspensions A2 présentent des agglomérats supérieurs à  $10\ \mu\text{m}$ , même si elles présentent les mêmes populations à 0,2, 1,3 et  $5\ \mu\text{m}$  que la suspension A1.

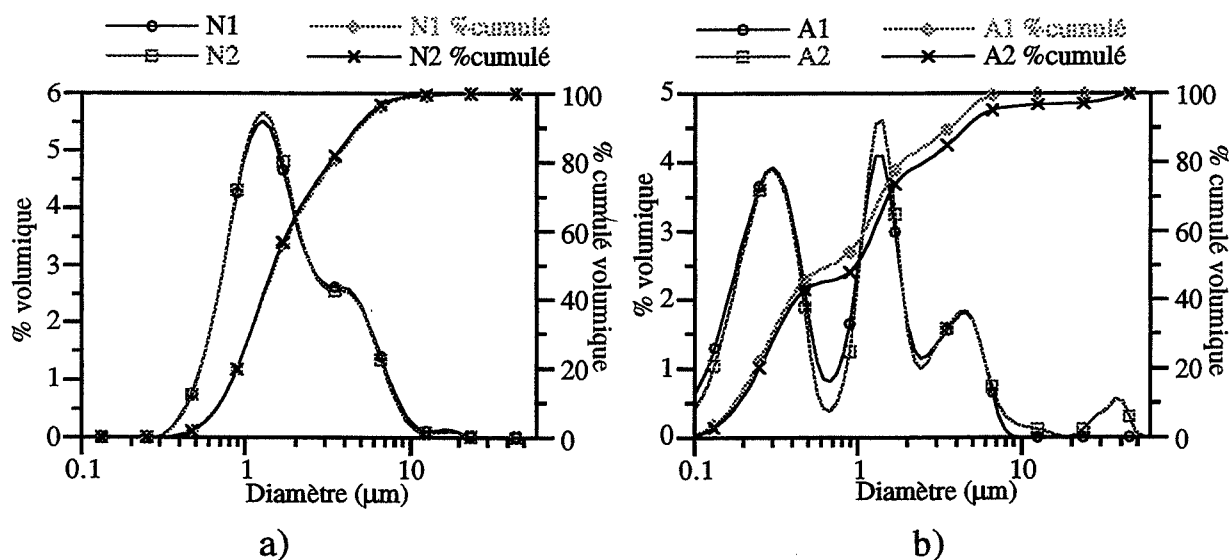


Fig. IV.2 Distribution granulométrique des suspensions de type N1 et N2 (a) comparées à celles observées sur A1 et A2 (b).

## IV-2.3 LA VISCOSITE RELATIVE DES SUSPENSIONS N1 ET N2

Les mesures de viscosité à  $D = 350\ \text{s}^{-1}$  des solutions de EP et de PVP dont les concentrations sont respectivement,  $16.5\ \text{g.l}^{-1}$  et  $13.5\ \text{g.l}^{-1}$  (ce qui correspond aux concentrations des dispersants en suspension dans l'azéotrope), notées dans le tableau IV.4 vont permettre le calcul de la viscosité relative des suspensions de nitrure d'aluminium ou d'alumine. (Tab. IV.5)

Solution d'ester Phosphorique	$\eta_{\text{sol}} = 0.68\ \text{mPa.s}$
Solution de Polyvinylpyrrolidone	$\eta_{\text{sol}} = 0.86\ \text{mPa.s}$

Tab. IV.4 Viscosités apparentes des solution de dispersant

Viscosité apparente $\eta_{app}$ (mPa.s)		Viscosité relative $\eta_{rel}$
A1	4.1 - 4.3	6.0 - 6.3
A2	6.2 - 6.3	7.2 - 7.4
N1	2.7 - 2.9	4.0 - 4.3
N2	3.4 - 3.6	4.0 - 4.2

Tab. IV.5 Viscosités relatives calculées par le rapport  $\eta_{rel} = \eta_{app}/\eta_{sol}$ .

La viscosité relative d'une suspension est définie par le rapport de la viscosité apparente sur la viscosité du solvant. Ici, le terme solvant comprend le défloculant mis en solution dans l'azéotrope.

#### IV-2.4 DISCUSSION GRANULOMETRIE - VISCOSITE

La différenciation des courbes granulométriques A1 et A2 est en accord avec les viscosités apparentes mesurées (et relatives). La présence d'agglomérats de taille supérieure à 8  $\mu\text{m}$  dans A2 engendre une plus grande viscosité du milieu.

En ce qui concerne le nitrure d'Aluminium, N1 et N2 sont caractérisés par la même répartition granulométrique alors que les viscosités apparentes sont différentes. Toutefois si l'on observe les viscosités relatives des deux barbotines N1 et N2, elles présentent bien la même valeur.

D'autre part, nous remarquons que le PVP a une moins grande efficacité de défloculation de l'alumine CR6 que l'EP. Par contre, ces deux dispersants ont une action identique sur le nitrure d'aluminium.

#### IV-2.5 MESURES DE pH ET DE CHARGE DE SURFACE

##### IV-2.4.1 Cas où la teneur en poudre est faible

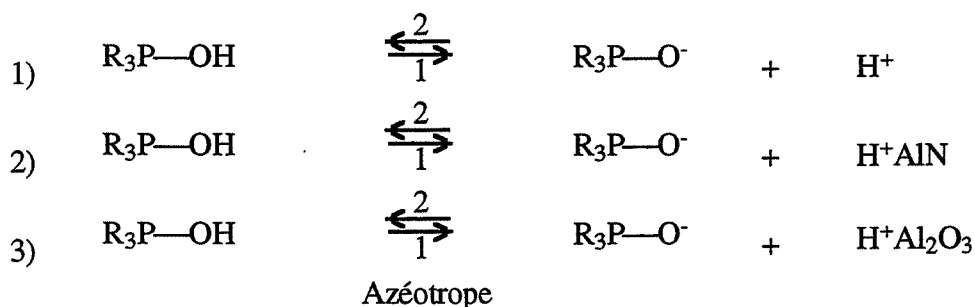
Comme cela a été réalisé sur la poudre d'alumine CR6, nous avons étudié les variations du pH, d'une suspension très diluée d'AlN dans l'azéotrope (1g AlN-B/30g butanone 2 - éthanol), résultant de l'addition de l'un des deux dispersants (EP, PVP). Les résultats sont présentés dans le tableau IV.6 et comparés à ceux obtenus pour l'alumine.

	$\text{AlN-B}$ pH	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CR6}$ pH
Azéotrope	6.22 - 6.85 *	
Azéotrope+ poudre	7.17	9.22
Azéotrope +EP (0.1g)	3.37	3.37
Azéotrope + PVP (0.1g)	6.33	6.33
Azéotrope+ poudre +EP (0.1g)	4.04	4.30
Azéotrope+ poudre + PVP (0.1g)	7.20	9.00

\* cet écart de pH illustre la variation de pH entre le temps où l'électrode est trempée dans la solution et le moment où le pH est stabilisé.

Tab. IV.6 Variation du pH suite à l'ajout de poudre et/ou de dispersant

L'ajout d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou d' $\text{AlN}$  dans l'azéotrope ou bien dans l'azéotrope contenant un dispersant (EP ou PVP) fait remonter le pH, ce qui confirme la surface basique de ces deux poudres. Toutefois les écarts de pH montrent que la surface du nitrure d'aluminium est moins basique que celle de l'alumine. En effet le pH d'une suspension diluée d' $\text{AlN}$  défloculée par EP reste plus acide que celui d'une suspension diluée d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ceci signifie que la consommation de protons, issus du mécanisme de dissociation de l'ester phosphorique dans l'azéotrope, par la surface de l'alumine est plus importante que celle réalisée à la surface du nitrure d'aluminium. Il apparaît donc une affinité de l'ester phosphorique vis-à-vis de la surface d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  plus forte qu'avec celle de  $\text{AlN}$ . Bien qu'il ne soit pas possible de déterminer le PCN de l' $\text{AlN}$  dans l'eau, il est possible de penser qu'il sera inférieur au PCN de l'alumine  $\alpha$  CR6.



En présence d' $\text{AlN}$  ou d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  l'équilibre de dissociation est déplacé dans le sens (1), mais plus fortement par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que par  $\text{AlN}$ . La consommation de proton est plus forte par la surface de l'alumine.

En ce qui concerne l'ajout de PVP à une suspension d'alumine ou de nitrure d'aluminium, on ne constate aucune variation du pH après son ajout, ce qui caractérise la non ionicité du polymère.

#### IV-2.5.2 L'effet d'une teneur en matière sèche élevée sur le pH

Comme précédemment des mesures de pH ont été réalisées sur des suspensions d'alumine et/ou d'AIN. Cependant la teneur en matière sèche est de 12.5 % pds (soit 5g de poudre dans 35g de solvant butanone-éthanol) Tab. IV.7.

Ces suspensions sont préparées avec l'un ou l'autre des deux dispersants EP ou PVP dont les teneurs sont respectivement 0.9 % PVP et 1.1 % EP par rapport à la matière sèche.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - CR6 pH	AIN-B pH
Azéotrope+ poudre	9.55	7.65
Azéotrope+ poudre+ EP	6.25	4.40
Azéotrope+ poudre + PVP	9.52	7.72

Tab. IV.7 Variation du pH, à une plus forte teneur en matière sèche, après ajout de EP ou PVP

Les résultats présentés dans le tableau IV.7 montrent qu'avec une plus forte concentration en matière sèche, le pH des suspensions d'alumine et de nitrure d'aluminium est légèrement supérieur à celui observé pour des suspensions plus diluées.

En présence de polyvinylpyrrolidone, les variations de pH observées par rapport à une suspension sans ajout, sont identiques à celles observées pour une teneur en matière sèche faible : l'apport de PVP ne fait pas varier le pH de la suspension.

En présence d'ester phosphorique, lorsqu'il s'agit d'une suspension d'AIN, la variation de pH entre la suspension et la suspension contenant le défloculant, est identique avec deux teneurs en matière sèche ( $\Delta\text{pH} \approx 3.2$ ). Cependant tous les pH mesurés dans la suspension plus concentrée sont légèrement plus élevés.

Dans une suspension d'alumine, la présence d'EP se manifeste par une variation plus faible du pH de la suspension à forte teneur en matière sèche ( $\Delta\text{pH}$  (12.5 %)  $\approx 3.3$ ), ( $\Delta\text{pH}$  (3.3 %)  $\approx 4.9$ ), tout en observant des pH plus élevés. Cela tient au caractère basique de la surface de l'alumine.

D'autre part, cette variation de pH plus faible est due à une consommation plus importante des protons issus de la dissociation de l'ester phosphorique. Dissociation dont l'équilibre est déplacé vers la formation de l'anion "phosphorique" et d'ions d'hydronium du fait d'une concentration plus importante d'alumine, donc de sites basiques.

### IV-2.5.3 Comportement électrophorétique et microélectrophorétique de la poudre d'AlN dans l'azéotrope en présence d'EP ou PVP

Des mesures qualitatives et quantitatives de la charge de surface des particules ont été réalisées sur des suspensions de nitrure d'aluminium dans l'azéotrope contenant du PVP ou du EP dissous, ainsi que cela a été réalisé sur l'alumine CR6. Le tableau IV.8 ci-après résume les résultats.

	AlN - B		$\text{Al}_2\text{O}_3$ - CR6	
	électrophorèse	$\mu$ -électrophorèse	électrophorèse	$\mu$ -électrophorèse
Azéotrope+ poudre	⊕	+ 17.5 mV	-	- 4 mV
Azéotrope+poudre+EP	⊕	+ 12.5 mV	⊕	+ 12.5 mV
Azéotrope+poudre+PVP	⊕	+ 1.5 mV	⊕	+ 1.2 mV

Tab. IV.8 Mesure d'électrophorèse et du potentiel zêta dans l'azéotrope.

Alors que l'alumine présente une charge de surface négative dans l'azéotrope le nitrure d'aluminium présente une charge positive. De plus, le potentiel zêta des particules d'AlN est déjà relativement élevé (+ 17.5 mV).

Tandis que l'ajout d'EP dans la suspension d'alumine se manifeste par un changement du signe et une augmentation en valeur absolue du potentiel zêta des particules, dans le cas d'une suspension de nitrure d'aluminium seule une diminution de  $\zeta$  est observée : il passe de + 17.5 mV à + 12.5 mV.

En ce qui concerne le PVP, on remarque qu'il a pour effet de diminuer en valeur absolue la grandeur du potentiel zêta. Il tend à ramener vers zéro la charge de surface des particules d'alumine et de nitrure d'aluminium.

On remarquera de façon générale que les potentiels de surface développés dans le solvant en présence de EP ou de PVP ne permettent pas d'assurer un potentiel répulsif suffisant pour empêcher la floculation du système.

### IV-2.5.4 Conclusion pH / $\mu$ -électrophorèse / viscosité

Les mesures de pH nous ont permis de mettre en évidence l'importance du caractère acido-basique des composants d'une suspension. L'acidité (ou basicité) de la surface des poudres joue un rôle important dans la dissociation de l'ester phosphorique et dans son adsorption sur les sites d'adsorption. On a pu observer que la surface de l'AlN est moins

basique que celle de l'alumine, ce qui est dû à la différence de la nature chimique de la surface de l' $\text{AlN}$  et de l'alumine.

Les mesures de potentiel  $\zeta$  et du signe de la charge de surface, ont permis de montrer l'apport de charge positive aux particules d'alumine en présence d'ester phosphorique, qui permet de développer un potentiel zêta à la surface des particules certes peu élevé, mais dans un solvant à faible constante diélectrique, tel que l'azéotrope, ce qui vient corroborer les résultats observés par MIKESKA et al. [MIK 64].

Le PVP n'a montré aucun caractère ionique. Il ne développe pas de charge à la surface des particules, on observe plutôt une diminution du potentiel zêta qui tend vers zéro par déplacement du plan hydrodynamique, que ce soit avec l'alumine ou le nitrure d'aluminium.

Les charges de surface mesurées, notamment par le potentiel zêta, ne permettent pas d'assurer une répulsion électrostatique suffisante de la part des deux défloculants. La composante répulsive de l'énergie d'interaction entre particules, étant proportionnelle à  $\Psi_0^2$  et  $\epsilon_D$ , on peut supposer qu'elle sera très faible par rapport à l'énergie d'attraction entre particules. Ceci nous permet de mettre en évidence l'importance de l'aspect stérique dans le caractère dispersif des deux dispersants.

### IV-3 MELANGE DES POUDRES $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ CR6 ET $\text{AlN-B}$ EN SUSPENSION

Afin de réaliser la suspension idéale, dans laquelle les interactions entre particules, aussi bien de même nature chimique que de nature différente, sont minimales nous avons étudié comment se traduisaient ces interactions grâce à des mesures de viscosimétrie et de granulométrie.

Les barbotines sont réalisées avec une teneur en matière sèche de 60 %. Quatre suspensions sont réalisées dans une première étape, que l'on nommera suspension "mères". Il s'agit de deux suspensions d'alumine et deux suspensions de nitrure d'aluminium, chacune contenant soit 1.1 % EP soit 0.9 % PVP. Afin de les homogénéiser, elles sont soumises aux ultrasons pendant 3 minutes, à l'aide d'une sonotrode, puis laissées sous agitation magnétique pendant 3 heures.

A l'aide de ces quatre suspensions "mère", nous allons réaliser quatre suspensions "mélange" telles que le mélange de poudre soit 96.88 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 3.12 %  $\text{AlN}$  en masse ; toujours avec une même teneur en matière sèche soit égale à 60 %.

Note : Les suspensions "mères" sont notées A1, A2, N1 et N2

Les suspensions "mélanges" sont notées A1N1, A1N2, A2N1 et A2N2.

### IV-3.1 LA RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS DE MELANGES $AiNj$

Les valeurs de viscosité apparentes des suspensions "de mélange" rassemblées dans le tableau ci-dessous, résultent des mesures réalisées à une vitesse de cisaillement de  $350\text{ s}^{-1}$ , avec une température thermostatée à  $17.5^\circ\text{C}$ .

Suspension mélange	Viscosité apparente	comportement rhéologique
A1N1	4.6 - 4.8	N
A1N2	4.1 - 4.3	N
A2N1	6.0 - 6.2	N ~ P.P*
A2N2	6.0 - 6.2	N ~ P.P*

\* La précision de l'enregistrement en particulier aux faibles gradients de vitesse, ne permet pas d'être affirmatif sur le comportement rhéologique des suspensions.

Tab. IV.9 Comportements et viscosités des suspensions "mélange"

Bien que la proportion d'AIN dans le mélange de poudres ne représente que 3.12 %, on observe des différences au niveau des mesures de viscosité des suspensions de mélange. En effet on peut classer ces résultats en deux groupes de mesures. L'un est constitué des suspensions de type A1N1 et A1N2 dont l'alumine a été dispersée avec l'ester phosphorique lors de la préparation des suspensions "mères". Le second est constitué des suspensions A2N1 et A2N2 dont l'alumine a été préalablement défloculée dans l'azéotrope avec le polyvinylpyrrolidone.

Alors que les suspensions de type A2Nj présentent un même comportement rhéologique et une viscosité équivalente, les suspensions du type A1Nj montrent le même comportement newtonien, mais avec une différence quant à la viscosité mesurée.

### IV-3.2 LA GRANULOMETRIE DES SUSPENSIONS DE MELANGES $AiNj$

Dans les graphiques qui se trouvent à la page suivante (Fig. IV.3) sont présentées les courbes granulométriques cumulées réalisées sur les suspensions de mélanges. Des courbes granulométriques, nommées avec l'extension calc., ont été calculées à partir des courbes

granulométriques mesurées sur les suspensions "mère"  $A_i$  et  $N_j$ , en appliquant la règle des mélanges volumétriques.

Ces courbes calculées vont nous permettre de les comparer aux courbes expérimentales. Donc de mettre en évidence les interactions entre les particules selon le mélange effectué. Dans tous les cas on peut observer que les courbes calculées se situent en-dessous des courbes expérimentales. Une certaine désagglomération s'est donc produite après le mélange de deux suspensions mères.

Cependant on remarquera que les écarts entre les courbes calculées et expérimentales relatives aux suspensions de type  $A_1N_j$  sont moins importants que ceux des suspensions du type  $A_2N_j$ . Après mélange, les suspensions dont l'alumine a été défloculée par l'ester phosphorique ( $A_1$ ) ne présentent donc presque aucune variation de la granulométrie.

Alors que les courbes granulométriques calculées (Fig. IV.3f) nous laissent présager qu'il devrait y avoir deux types de granulométrie au sein des suspensions (celui des  $A_1$  et celui des  $A_2$ ), les résultats expérimentaux nous indiquent que quel que soit la combinaison poudre-dispersant, on obtient la même répartition granulométrique pour les mélanges  $A_iN_j$ .

Après mélange une certaine désagglomération s'est produite. Alors que pour les mélanges  $A_1N_j$ , cette désagglomération est faible, dans le cas des mélanges  $A_2N_j$  la désagglomération permet d'obtenir les mêmes résultats que les mélanges  $A_1N_j$ . Ceci pourrait être provoqué par une désagglomération lente due à l'agitation magnétique.

#### IV-3.3 ADDITION D'UN SECOND DISPERSANT À UNE SUSPENSION DEFLOCULEE

Nous venons de mettre en évidence que lors du mélange de barbotines ne contenant pas le même dispersant, le rôle de ce dispersant ne dépend nullement de la poudre sur laquelle il est adsorbé dans la suspension avant mélange. Nous avons voulu vérifier que pour des teneurs en matière sèche plus fortes - donc avec un risque d'interaction entre les particules plus grand - cet état de fait était toujours vérifié. Pour ce faire nous avons réalisé des barbotines plus concentrées, 70% en matière sèche pour l'alumine et 65% en matière sèche pour le nitrure d'aluminium (nous n'avons pu faire des barbotines à 70% MS d'AlN), puis nous avons ajouté le second dispersant à chacune d'elles pour en mesurer l'effet. (les teneurs en EP et PVP sont maintenues respectivement à 0.9% PVP et 1.1% EP).

Tout d'abord remarquons que les suspensions  $A_i$  voient leur viscosité augmenter sensiblement quand la teneur en matière sèche augmente de 60 à 70%, tandis que les suspensions  $N_j$  ont une viscosité peu sensible au passage de 60 à 65% MS en AlN (Tab. IV.10).



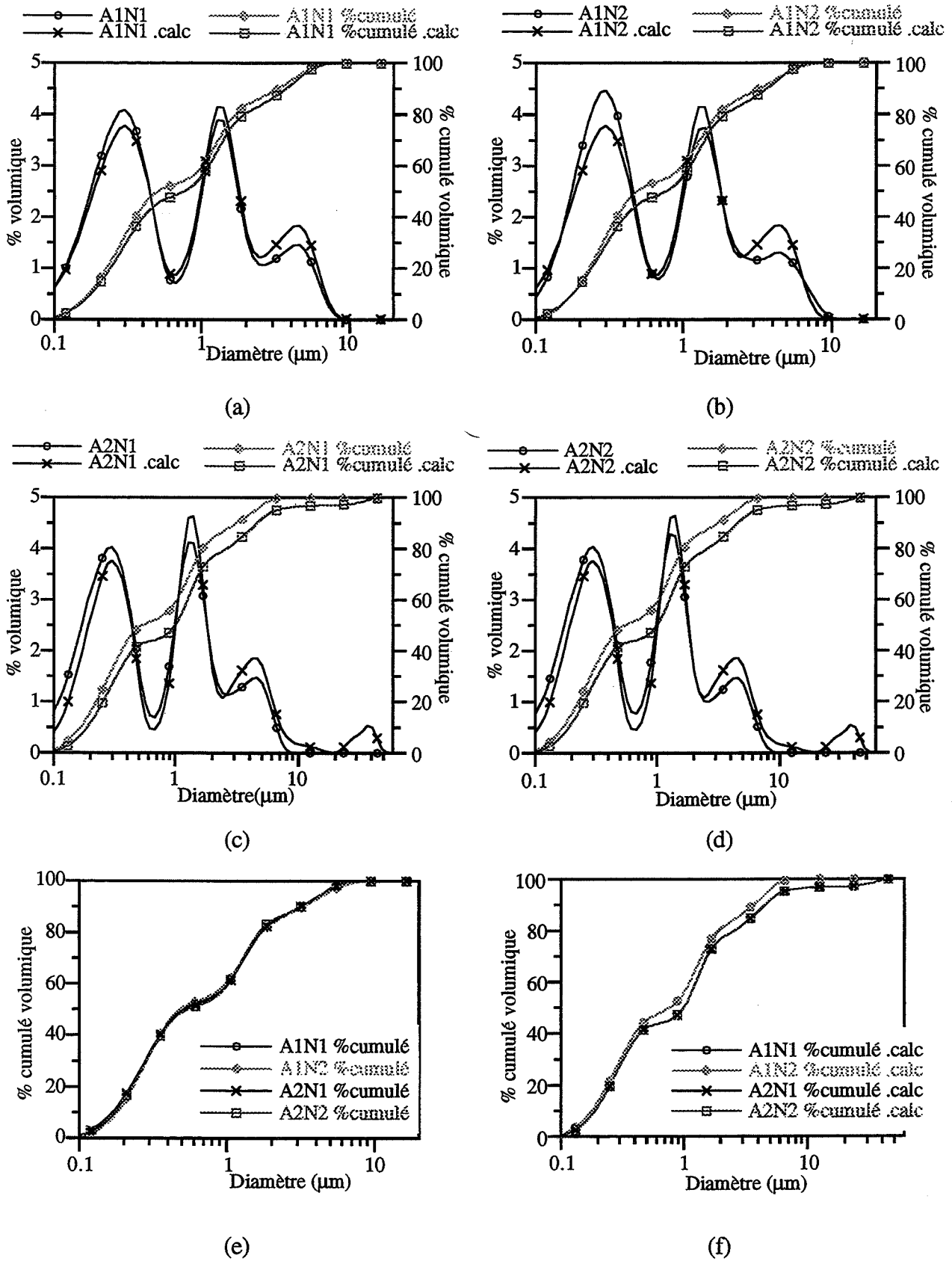


Fig. IV.3 Distributions granulométriques expérimentales et calculées des suspensions de mélanges.

L'étude des viscosités relatives après ajout du second dispersant (Tab. IV.11) montre clairement le rôle quasiment neutre du PVP quand l'ester phosphorique est déjà présent sur l'alumine et l'influence prédominante de EP pour l'alumine.

Pour les barbotines de nitrure d'aluminium, il semble que le PVP vienne renforcer légèrement le rôle de EP déjà adsorbé, l'inverse montrant la neutralité de EP si le PVP est adsorbé le premier.

	$\eta$ (solution EP)	$\eta$ (solution PVP)	$\eta$ (solution EP+PVP)
60 % m.s	0.68 mPa.s	0.86 mPa.s	- mPa.s
65 % m.s	0.84	1.1	1.3
70 % m.s	1.06	1.3	1.5

Tab. IV.10 Viscosité des solutions de EP et PVP, pour des concentrations à 60, 65 et 70% de MS, utilisées pour le calcul des viscosités relatives.

	$\eta$ (mPa.s)	$\eta_r$		$\eta$ (mPa.s)	$\eta_r$
70 % A1	8.2	7.8	A1 + 2	14.1	9.1
70 % A2	45.2	33.7	A2 + 1	10.7	7.0
65 % N1	4.8	4.7	N1 + 2	4.8	3.6
65 % N2	4.3	4.1	N2 + 1	5.5	4.3

Tab. IV.11 Evolution de la viscosité apparente et de la viscosité relative des suspensions Ai et Nj, suite à l'ajout du second dispersant.

Ceci peut se traduire par le fait que le PVP a une aptitude défloculante vis-à-vis de AlN un peu plus importante que ne l'a EP, en raison d'une plus grande différence entre l'acidité du PVP et celle de la surface de AlN qu'entre l'acidité du EP et celle de la surface de AlN. Cette vision peut être schématisée par la figure IV.4, qui représente sur une échelle des acidités les différents constituants du mélange ( EP, PVP, AlN et  $Al_2O_3$ )

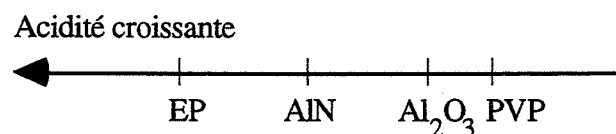


Fig. IV.4 Echelle de l'acidité des constituants de la suspension de mélange.

Il en résulte que lors de mélanges AiNj, pour lesquels des dispersants différents seraient utilisés pour l'alumine et le nitrure, leur redistribution sur les surfaces s'opère en fonction de l'acido-

basicité de celles-ci et dont finalement leur présence simultanée ou leur ajout successif n'a pas d'effet néfaste majeur.

#### IV-3.4 DISCUSSION - CONCLUSION GRANULOMETRIE-VISCOSITE

Les quatre types de suspension  $\text{AlN}_j$  sont identiques du point de vue de la distribution granulométrique, cependant, les viscosités apparentes des suspensions correspondantes montrent des différences. Quelles sont les raisons de ces différences observées par deux techniques ?

La première raison est liée à la nature acido-basique des dispersants et de la surface des particules. En effet, on a vu que EP a une plus grande affinité avec les surfaces basiques telle que l'alumine. Ce qui explique une viscosité plus faible des suspensions  $\text{AlN}_j$ , telle que l'indique la comparaison des viscosités relatives des mélanges rapportée ci-dessous (Tab.IV.12)

Mélange	$\eta$ relative
A1N1	6.8 - 7.0
A1N2	6.0 - 6.3
A2N1	7.0 - 7.2
A2N2	7.0 - 7.2

Tab. IV.12 Viscosités relatives des suspensions de mélanges  $\text{AlN}_j$ .

Cependant, le PVP, a lui aussi un effet défloculant, qui dépend de la surface des particules. La molécule PVP, étant basique [ESU 93] et les particules d' $\text{AlN}$  ayant une surface plus acide que celle de l'alumine, l'interaction entre PVP et  $\text{AlN}$  sera forte.

La seconde raison peut être liée aux principes de mesure des deux techniques. C'est-à-dire que la rhéologie s'effectue sur la suspension concentrée et rend compte des interactions au sein de la suspension, tandis que la mesure de granulométrie procède par une étape de dilution d'une fraction de la suspension à étudier, dans le solvant azéotrope. Cette étape pourrait supprimer tous les défauts présents dans la suspension, et ainsi toutes les suspensions étudiées, ayant subi le même traitement mécanique et ultra sonore, dans des conditions chimiques de dispersions différentes, présenteraient la même distribution granulométrique après cette dilution.

Alors que la viscosimétrie permet de quantifier en terme (d'énergie) de force, l'interaction entre les particules au sein d'une suspension concentrée, la granulométrie permet de photographier un état de désagglomération de la poudre dans la suspension diluée. Cependant la distribution granulométrique n'indique pas si cet état est le résultat des actions subies par la

suspension, préservée par les dispersants, ou bien s'il est le résultat d'une désagglomération supplémentaire due à la dilution.

#### IV-3.5 COMPACTION ET FRITTAGE DES ECHANTILLONS

La qualité de la dispersion des poudres d'alumine et de nitrure d'aluminium s'exprime dans l'élaboration du composite Alumine-AlON. Ce matériau est obtenu par frittage-réaction entre la matrice d'alumine et le nitrure d'aluminium. Densification et réaction dépendent donc étroitement de l'état de dispersion relative des poudres.

Les suspensions de mélange  $A_i N_j$  ont été séchées à l'étuve sous vide. La poudre est ensuite tamisée à 200  $\mu m$ . Des échantillons sont comprimés isostatiquement à 4000 bars, puis frittés dans un four VAS, sous atmosphère azotée à deux températures 1685 et 1750°C selon le cycle de frittage décrit au paragraphe §.II.6.2.

Les mesures de densification à vert, après pressage isostatique, ainsi que celles mesurées par poussée d'Archimède dans l'eau à 20°C sur les échantillons frittés sont rassemblées dans le tableau IV.12, Le taux d'AlON molaire ( $R_{AlON}$ ) formé, déterminé par diffraction de rayons X, y est également consigné pour chaque type de mélange.

	$d_{vert}^{4000\text{ bars}}/d_{th} \%$	$d^{1675^\circ C}/d_{th} \%$	$R_{AlON}^{\% \text{ Molaire}}$	$d^{1750^\circ C}/d_{th} \%$	$R_{AlON}^{\% \text{ Molaire}}$
A1N1	$54.5 \pm 0.5$	95.9	20	100	28
A1N2	$54.8 \pm 0.4$	98.8	20	100	30
A2N1	$53.5 \pm 0.5$	95.1	20	100	28
A2N2	$53.8 \pm 0.3$	98.4	20	100	31

Tab. IV.12 Mesures de densité à vert et taux de densification des échantillons comprimés puis frittés  $AlN_j$ .

##### IV-3.5.1 La densification à vert

Comme il a été observé par les mesures de viscosités apparentes, on discerne dans ces mesures deux groupes de résultats. Le premier comprend les taux de densification mesurés sur des compacts issus de suspensions dont l'alumine est défloculée par l'Ester phosphorique (A1N1 et A1N2). Ces taux de densification sont légèrement supérieurs à ceux observés sur les compacts de suspensions dont l'alumine est défloculée par le PVP (A2N1 et A2N2).

L'écart de viscosité relative noté sur le groupe A1Nj par rapport au groupe A2Nj se traduit ici par une légère tendance à une compaction différente. Notons de plus que la molécule de PVP, qui a aussi un effet liant, conduit à un collage des particules au cours du séchage, ce qui ne semble pas trop nuire à la compaction.

#### **IV-3.5.2 Le frittage sans charge à 1685°C**

Alors que les rapports  $R_{\text{AlON}}$  déterminés sur les quatre types d'échantillons  $\text{Ai Nj}$  sont équivalents (égal à 20 %), on observe des différences de densification. On peut toujours classer les résultats en deux groupes. Cependant ces groupes sont différents des deux groupes qui ont toujours été définis jusqu'à présent. Le meilleur résultat est cette fois pour les frittés obtenus à partir du mélange de poudres dont le nitrure d'aluminium a été défloculé par le PVP (c'est-à-dire  $\text{A1N2}$  et  $\text{A2N2}$ ). On observe sur ces échantillons, à cette température, des densifications qui sont respectivement de 98.8 % et 98.4 %. Le second groupe est constitué des mesures de densification réalisées sur les frittés du type  $\text{A1N1}$  et  $\text{A2N1}$ . Les résultats sont nettement plus faibles, ils sont respectivement de 95.9 % et 95.1 %.

Les photos réalisées par microscopie électronique à balayage relatives à ces quatre types d'échantillons après attaque thermique à l'air sont présentées page suivante (Photos N° 3 à 6). Elles montrent une bonne répartition de l' $\text{AlON}$  formée au sein de la matrice d'alumine pour les échantillons  $\text{A2N1}$  et  $\text{A1N2}$ . Cependant à plus faible grossissement l'échantillon  $\text{A2N1}$  présente des zones exemptes d' $\text{AlON}$  au centre desquelles on trouve une porosité importante (Photo N°7).

Quant aux échantillons de types  $\text{A1N1}$  et  $\text{A2N2}$ , ils présentent des zones à fortes concentrations en  $\text{AlON}$ , traduisant une mauvaise répartition de l' $\text{AlN}$  vis-à-vis de l'alumine.

#### **IV-3.5.3 Le frittage sans charge à 1750°C**

Tandis qu'à 1685°C, il persistait une porosité résiduelle variant de 1.5 à 5 % selon les échantillons, à 1750°C toute la porosité a été résorbée. On remarquera que la réactivité a été différente à cette température et variable selon les échantillons. Ce fort taux d' $\text{AlON}$  traduit la dissolution d'alumine qui a lieu à haute température dans l' $\text{AlON}$ . Les échantillons  $\text{AiN1}$  présentent un rapport  $R_{\text{AlON}}$  de 28 %, plus faible que ceux déterminés sur les échantillons  $\text{A1N2}$  et  $\text{A2N2}$  qui sont respectivement de 30 et 31 %. De plus, on peut remarquer que les échantillons dont  $\text{AlN}$  a été dispersé par le PVP sont donc les échantillons montrant une plus forte réactivité.

Sur les photographies MEB correspondant aux échantillons frittés à 1750°C (Photos N°8 à 11), on peut observer une quantité d' $\text{AlON}$  formée beaucoup plus importante qu'à 1685°C. Tandis que sur la photographie relative à l'échantillon  $\text{A1N1}$  on observe des zones à fortes concentration en  $\text{AlON}$ , les échantillons  $\text{A1N2}$ ,  $\text{A2N1}$  et  $\text{A2N2}$  présentent une répartition plus homogène de la phase  $\text{AlON}$  au sein de la matrice d'Alumine. Cependant l'échantillon  $\text{A2N1}$  présente des trous comme on peut le voir sur la photo N°12.

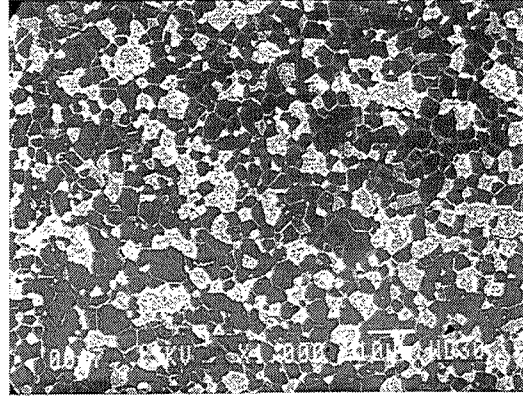
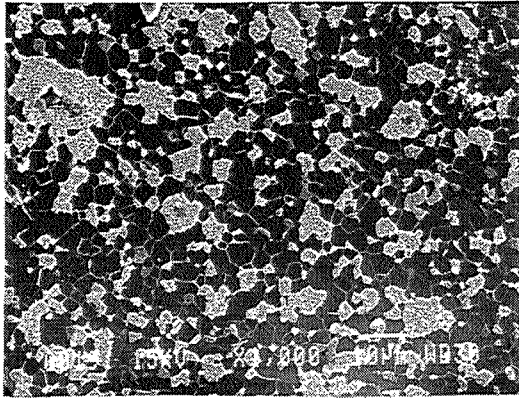


Photo N°3 : A1N1 1685°C — 10  $\mu\text{m}$

Photo N°4 : A1N2 1685°C — 10  $\mu\text{m}$

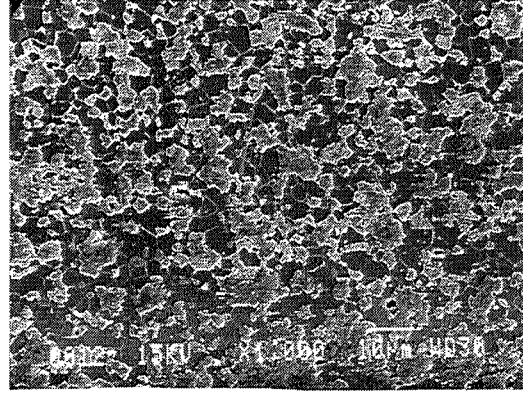
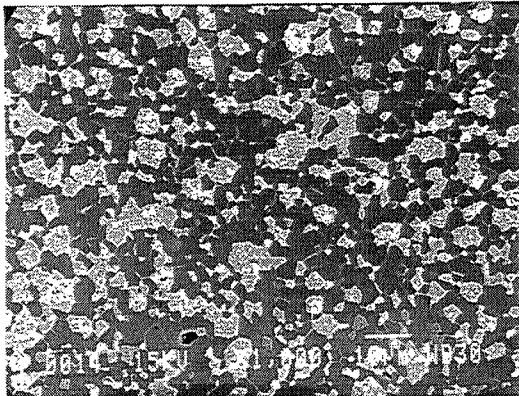


Photo N°5 : A2N1 1685°C — 10  $\mu\text{m}$

Photo N°6 : A2N2 1685°C — 10  $\mu\text{m}$

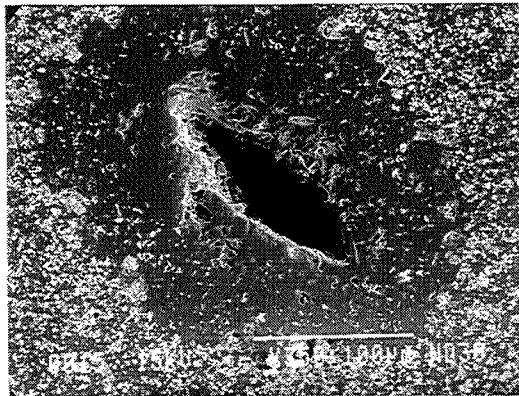


Photo N°7 : A2N1 1685 °C

————— 100  $\mu\text{m}$

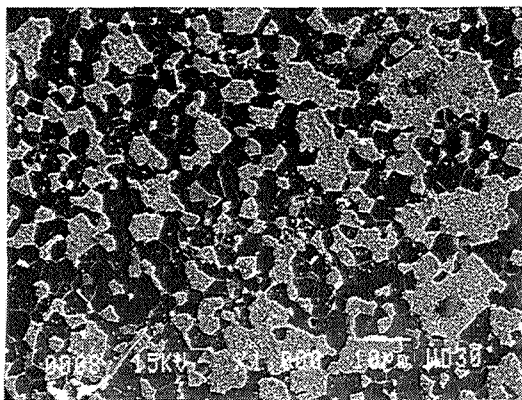


Photo N°8 : A1N1 1750°C

— 10 µm

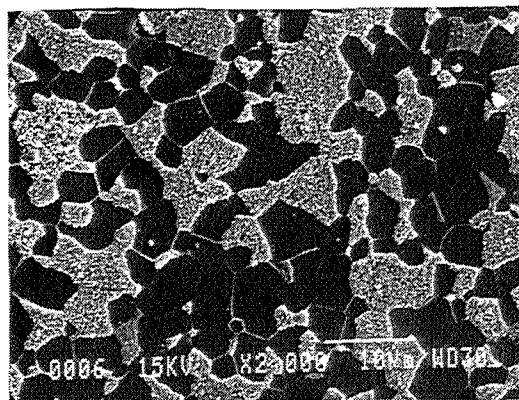


Photo N°9 : A1N2 1750°C

— 10 µm

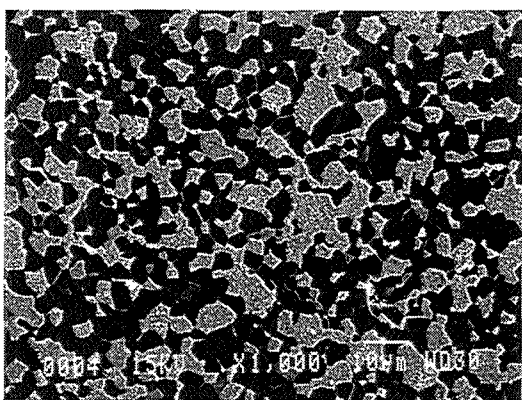


Photo N°10 : A2N1 1750°C

— 10 µm

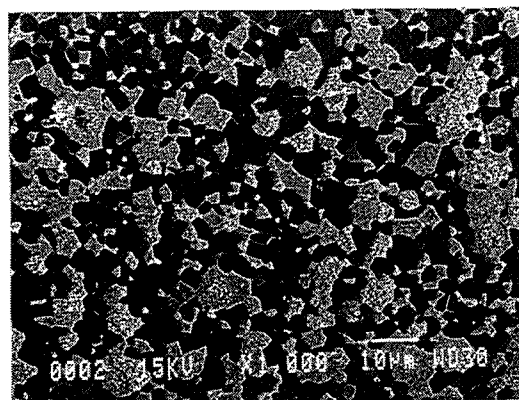


Photo N°11 : A2N2 1750°C

— 10 µm

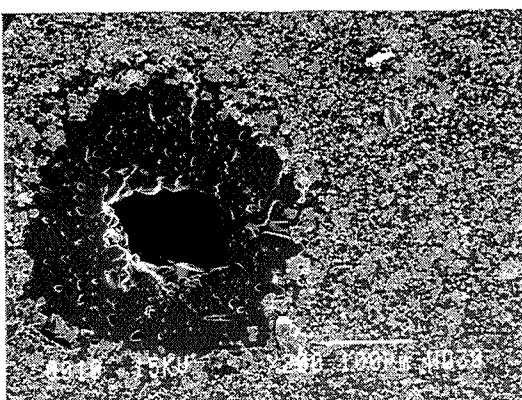


Photo N°12 : A2N1 1750 °C

— 100µm

Lorsqu'on mélange deux poudres d'alumine et de nitrure d'aluminium, il apparaît qu'un taux élevé de PVP se traduit par une plus faible densification à vert. Cependant, après frittage à 1675°C, on constate une meilleure densification et répartition pour les échantillons dont l'AIN a été dispersée par le PVP.

#### IV-4 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons voulu montrer les problèmes liés à l'élaboration du composite  $Al_2O_3$ -AlON- $\gamma$  qui sont directement liés à ceux apparaissant lors de la mise en suspension des poudres  $Al_2O_3$  et AIN réactantes pour former le composite.

Cette étude a permis de conduire aux conclusions suivantes :

\* L'acido-basicité de la surface de la poudre, ainsi que celle du dispersant jouent un grand rôle dans les propriétés dispersantes de ce dernier. Une poudre dont la surface aura un caractère acide aura une grande affinité avec un défloculant basique, ou plutôt dont la fonction effective qui crée la liaison avec la surface de la poudre est basique.

\* Les mesures électrophorétiques ont montré la faible proportion de la composante électrostatique à l'établissement d'une faible interaction entre les particules. Aux teneurs en matière sèche utilisées dans le solvant azéotrope, la composante stérique prend une large place dans la stabilité du système.

\* Alors qu'une analyse granulométrique permet d'atteindre l'état de dispersion de la poudre dans le milieu, elle ne permet pas d'accéder à l'intensité des interactions entre particules. Seule la viscosité, et en particulier la viscosité apparente peut rendre compte des interactions entre particules, mais aussi permet d'apprécier le caractère défloculant du dispersant.

Cette étude nous a permis aussi de réaliser un matériau dense Alumine-AlON. Elle a contribué à montrer le rôle du PVP dans la dispersion de AIN et donc de l'AlON vis à vis de l'alumine. Elle ne l'a pourtant pas éclairé. En effet, ce frittage-réactif amélioré est-il dû :

- à une bonne dispersion de l'AIN au sein de l'alumine ?

- à une interaction AIN-alumine dans la suspension (réalisation d'agglomérats composites) qui se traduirait par une aire de contact meilleure donc à une plus grande réactivité qui favorise le frittage final du matériau ?





## CHAPITRE V

DISPERSION DU MELANGE  
DE POUDRES ALUMINE ,  
NITRURE D'ALUMINIUM ET  
CARBURE DE SILICIUM



*Dans le chapitre précédent, nous avons étudié la mise en suspension de deux poudres de natures chimiques différentes, mais de surfaces équivalentes, puisqu'elles présentent une couche hydroxylée AlOOH. Dans ce chapitre, nous allons étudier les perturbations ou interactions apportées à ce système lors de l'ajout d'une suspension de carbure de silicium (SiC). Nous envisagerons les cas où la cristallographie puis la morphologie du carbure de silicium varient. Dans un premier temps, nous nous attarderons à la dispersion du Carbure de Silicium seul dans un milieu organique.*

## V-1 LA DISPERSION DU CARBURE DE SILICIUM- $\beta$

### V-1.1 PRESENTATION DE LA POUDRE

La poudre de Carbure de Silicium (HCST Starck) utilisée est de variété polymorphique  $\beta$ . Les caractéristiques physico-chimiques rassemblées dans le tableau V.1 ci-dessous montrent une teneur élevée en oxygène, (inférieure à 0.6 %). L'oxygène étant responsable d'une couche oxyde de silice SiO<sub>2</sub> en surface.

pourcentage de Phase $\beta$	> 97.5
Taille des particules ( $\mu\text{m}$ )	0.8
pourcentage d'impuretés (poids %)	O 0.6 > N 0.04 > Fe 0.05 > Al 0.1 > Ca 0.02 > Si libre 0.1 > F 0.12

Tab. V.1 Caractéristiques physico-chimiques du carbure de silicium  $\beta$

### V-1.2 EVOLUTION DU POTENTIEL $\zeta$ EN FONCTION DU pH DANS L'EAU.

Avant d'aborder la dispersion du Carbure de Silicium  $\beta$  dans les solvants non aqueux à faible constante diélectrique, nous nous sommes intéressés tout d'abord à la nature de la charge de surface des particules en milieu aqueux en fonction du pH.

La figure V.1, montre que la surface a un caractère amphotère comme on l'observe sur l'alumine et les oxydes métalliques en général. Ceci est dû à la présence de groupements Silanols à la surface qui lui apporte un caractère acido-basique. On remarquera que le PCN se trouve dans le domaine des milieux acides, environ pH 4.6 - 4.8, caractérisant l'acidité de la surface des particules.

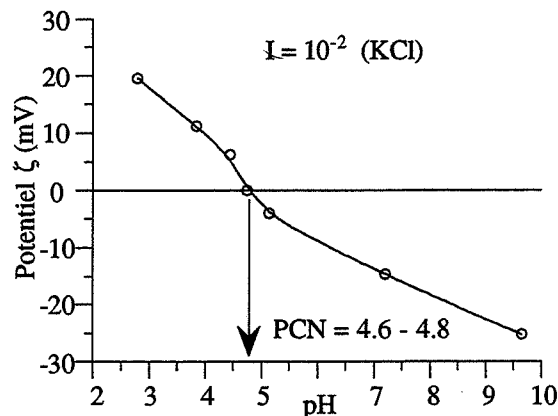
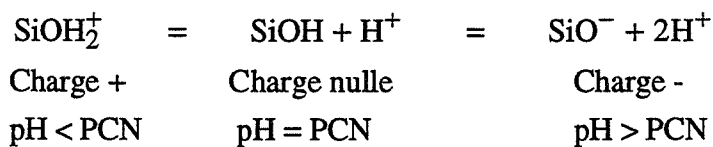


Fig. V.1 Variation du potentiel zêta du  $\text{SiC } \beta$  avec le pH

Le mécanisme de charge de surface peut être décrit par le schéma suivant :



### V-1.3 LA DISPERSION DANS UN MILIEU NON AQUEUX DU CARBURE DE SILICIUM $\beta$

Comme on l'a réalisé pour l'alumine, nous avons testé l'aptitude dispersive de différents solvants, vis-à-vis de la poudre de Carbure de Silicium, par des mesures de hauteur de sédimentation, après plusieurs semaines de décantation. Les résultats rassemblés dans le tableau V.2 montrent le taux de compacité des sédiments, de suspensions à 30 % en matière sèche.

milieu	éthanol	propanol-2	éthylène glycol	benzaldéhyde	azéotrope	octanol-1
% capacité	18.3	18.9	20.3	18.5	18.7	22.6

Tab. V.2 Résultats des tests de sédimentation dans différents milieux.

Comme pour l'alumine, on constate que l'éthylène glycol a un pouvoir dispersif élevé par rapport aux autres solvants, vis-à-vis du SiC. C'est certainement dû à sa forte viscosité et une constante diélectrique relativement plus élevée que les autres solvants. De plus, comme on le retrouve dans la littérature [OKU .89], c'est le n-octanol qui apparaît comme le meilleur milieu dispersif pour le SiC. Ces auteurs expliquent cette bonne "dispersibilité" du n-octanol, grâce à sa chaîne linéaire relativement longue. Quant aux autres milieux, ils ne présentent pas de capacités à disperser le carbure de silicium différentes.

#### V-1.4 LA DISPERSION DU SiC $\beta$ EN MILIEUX NON AQUEUX EN PRESENCE DE DISPERSANT

Afin de déterminer les conditions de dispersion optimales pour le SiC, (c'est-à-dire le couple solvant-dispersant), nous avons étudié la rhéologie des suspensions (à 50 % MS) en fonction de la teneur en dispersant (EP ou PVP) dans différents milieux (n-octanol, Ethanol, propanol-2, azéotrope). Les résultats sont résumés par les courbes représentées figure V.2.

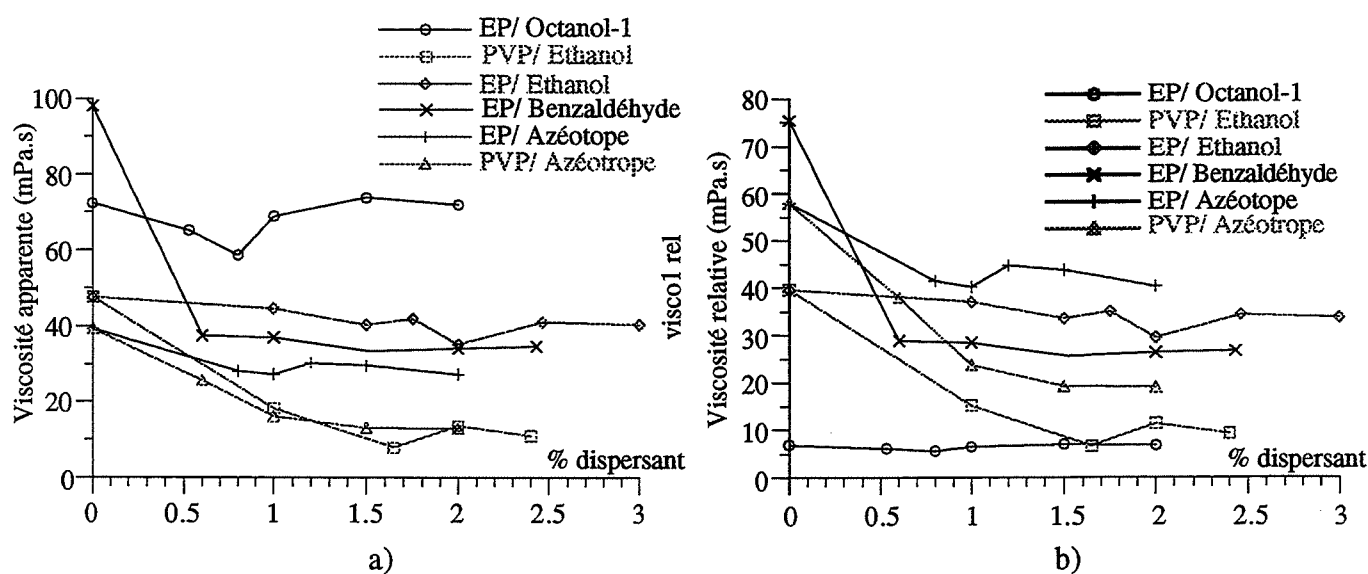


Fig. V.2 Variations de la viscosité apparente (a) et de la viscosité relative (b) de suspensions de carbure de silicium dans différents milieux en fonction de la teneur en dispersant (EP ou PVP)

L'étude de la viscosité relative confirme que le n-octanol est un bon milieu dispersif du  $SiC$  quelle que soit la concentration en EP. Par ailleurs, le PVP a une meilleure efficacité que l'EP dans l'éthanol et l'azéotrope. Compte tenu de la faible viscosité apparente obtenue avec le PVP dans l'azéotrope, nous choisirons donc ce milieu avec une concentration en PVP de 1.2 % en matière sèche. Par la suite, on notera la suspension de carbure de silicium par S $\beta$ 2.

#### V-1.4.1 L'influence des ultrasons

Alors que l'effet des ultrasons sur une suspension d'alumine se traduit par une diminution de la taille moyenne des particules, dans le cas de la poudre de  $SiC$  un autre phénomène est observé (Fig. V.3).

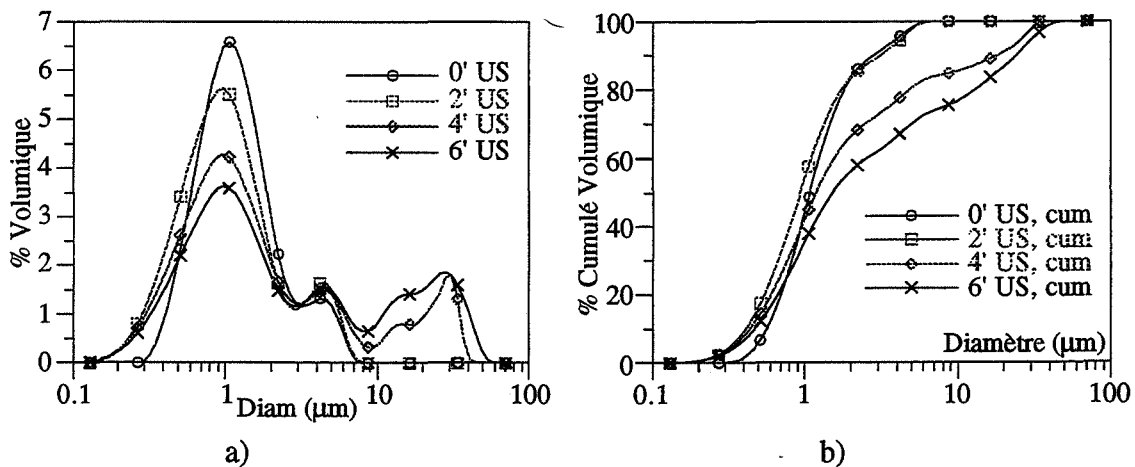


Fig. V.3 Courbes de distribution granulométrique différentielles (a) et cumulées (b) de la poudre de  $SiC$  B en fonction du temps d'application des ultrasons.

L'utilisation au delà de 2 min d'US se traduit par une agglomération au sein de la suspension : des agglomérats de plus de 10  $\mu m$  sont détectés pour des temps d'ultrason de 4 et 6 min alors qu'ils n'étaient pas présents initialement. L'utilisation des ultrasons ne semble pas efficace dans les conditions d'utilisation pour la dispersion du  $SiC$ .

Certains auteurs [OKU 89] ont étudié l'influence de la puissance et du temps d'application des ultrasons sur une suspension de Carbure de Silicium. Il s'avère qu'une puissance de 40 watts est suffisante ainsi qu'un temps très faible de deux minutes est optimum. (Notre étude granulométrique a été faite en utilisant la sonde incorporée au granulomètre d'une puissance de 50 watts) Cependant, notre appareillage à ultrasons ne nous permet pas d'accéder à la puissance effectivement appliquée dans la suspension, c'est pourquoi, nous avons choisi délibérément de ne plus appliquer les ultrasons sur la suspension de  $SiC$ .

#### V-1.4.2 Mesures de pH dans le solvant azéotrope

Des mesures de pH ont été réalisées sur des suspensions diluées de SiC dans l'azéotrope, avant et après ajout d'une fraction de chacun des deux dispersants (Tableau V.3). Deux teneurs en matière sèche ont été utilisées (3 % et 12 %).

mélange	pH	
	3% de matière sèche	12% de matière sèche
azéotrope	6.22 - 6.85	6.22 - 6.85
azéotrope + SiCβ	4.66	4.42
azéotrope + SiCβ + PVP	4.94	4.72
azéotrope + SiCβ + EP	3.60	3.45

Tab. V.3 Effet de l'ajout de l'ester phosphorique ou du polyvinylpyrrolidone sur le pH d'une suspension de SiCβ. Influence du taux de matière sèche.

On remarquera que l'ajout de SiC a fait baisser fortement le pH de la solution, ce qui vient confirmer le caractère acide des groupements Silanols à la surface des particules. D'autre part, la variation du pH après ajout de EP est identique aux deux teneurs en matière sèche ( $\Delta\text{pH} \approx 1$ ), ce qui signifie que le SiC a peu d'influence sur le mécanisme de dissociation de l'Ester phosphorique. En effet, alors que l'Alumine, comme on l'a vu dans le chapitre IV et comme l'observe T. CHARTIER joue un rôle dans le mécanisme de dissociation de EP [CHA 87], le SiC n'intervient pas.

Ceci pourrait être considéré comme une caractéristique d'une faible interaction ou affinité entre l'Ester phosphorique et la surface du SiC. D'autre part, la surface de la poudre étant acide et l'Ester phosphorique un acide expliquerait cette faible affinité.

#### V-1.4.3 Mesures d'électrophorèse et de micro-électrophorèse

Selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe II -1.2, nous avons déterminé le signe de la charge de surface des particules de SiC dans le solvant azéotrope, avec ou sans ajout de dispersant (EP ou PVP). En parallèle, nous avons mesuré le potentiel zêta des particules dans chacun des systèmes préparés (Tableau V.4).



mélange	signe de la charge des particules	Potentiel zêta(mV)
SiC / azéotrope	0	- 1
SiC / azéotrope + PVP	négatif	- 3
SiC / azéotrope + EP	positif	+ 2.5

Tab. V.4 Résultats d'électrophorèse et de micro-électrophorèse sur les particules de SiC dans l'azéotrope avec ou sans ajout de EP et PVP.

Comme on a pu l'observer, dans la suspension diluée à 3 % sans ajout, le pH est proche de celui du PCN, ce qui se traduit par une charge de surface nulle (on ne voit aucune accumulation de matière à la surface de l'une ou l'autre des électrodes), et le potentiel zêta développé est quasi nul.

En présence d'Ester Phosphorique, bien que le pH faible observé devrait permettre d'apporter un potentiel  $\zeta$  élevé (dans l'eau, il serait d'environ 15 mV), on n'observe qu'un très faible potentiel (+ 2.5 mV). Ceci confirme la faible interaction de l'Ester phosphorique avec la surface du SiC.

En présence de PVP, on observe au niveau du signe déterminé par électrophorèse, une apparition de charge négative (accumulation de poudre sur l'anode), qui est confirmé par une augmentation en valeur absolue, certes très faible, du potentiel zêta.

On peut proposer, ici, un modèle de l'absorption du PVP sur la surface du SiC (Figure V.4), identique à celui proposé pour l'alumine. Ce modèle repose sur la résonance de la molécule amide constitutive du PVP et sur le mécanisme d'adsorption des polymères dans un solvant peu polaire, sur la surface d'une poudre décrit dans le paragraphe I- 4.2 .

Les structures résonantes importantes du groupement amide sont les suivantes :

Fig. V.4

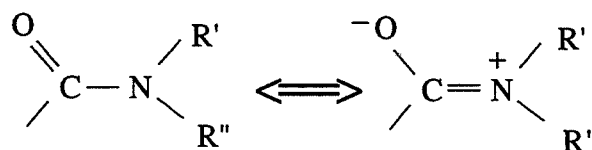


Fig. V.4 Formes résonantes d'un groupement amide.

En présence de carbure de silicium, la surface hydroxylée ayant un caractère acide, son interaction avec le polymère peut se schématiser par la figure V.5 :

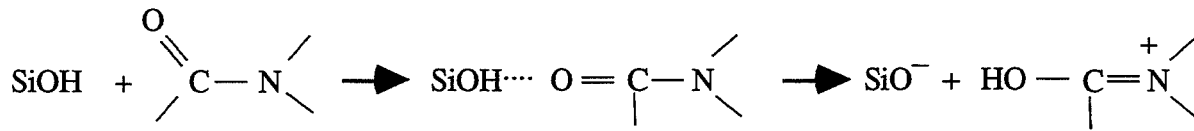


Fig V.5 Mécanisme d'adsorption du polyvinylpyrrolidone à la surface du SiC

D'où l'existence de charges négatives telle que l'on a pu mettre en évidence par électrophorèse.

En présence d'alumine dont la surface hydroxylée à un caractère plutôt basique, les ions hydroxylés neutralisent la charge positive de l'azote sous la forme mésomère correspondante d'où l'existence de charges positives à la surface de la poudre d'alumine.

En ce qui concerne le nitrure d'aluminium, nous avons observé une variation de charge de surface identique à celle du SiC, sans toutefois observer un changement du signe ( $\zeta$  passant de + 17.5 à + 2.5 mV).

On peut proposer le même mécanisme d'adsorption du PVP sur SiC que sur le nitrure d'aluminium.

L'interaction entre SiC et PVP sera plus forte qu'entre AlN et PVP, laquelle sera plus forte qu'entre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et PVP.

#### V-1.4.4 Conclusion sur la dispersion du SiC β

Cette partie nous a permis de montrer une fois de plus l'importance du caractère acido-basique des constituants du système SiC - dispersant dans le solvant azéotrope. Il en ressort des conditions optimales de dispersions du SiC dans l'azéotrope, avec une teneur de 1.2 % en masse de Polyvinylpyrrolidone. Les charges développées à la surface des particules ne sont cependant pas suffisantes pour permettre la bonne stabilité du système qui est observée. Il faut donc admettre le rôle important de la composante stérique des dispersants dans la contribution à la stabilité de la suspension.

## V-2 DISPERSION DU MELANGE Ai Nj + Sb2

La méthode de mélange des trois poudres  $Al_2O_3$ , AlN et SiC a consisté à préparer trois suspensions de chacune des poudres.

Dans un premier temps, nous avons procédé au mélange des suspensions à base d' $Al_2O_3$  et AlN qui ont subi un traitement préalable ultrasonore de 3 minutes. Nous obtenons ainsi quatre suspensions de type A1N1, A1N2, A2N1 et A2N2. Après un temps d'agitation mécanique de 4 heures, une fraction de la suspension de carbure de silicium dispersée à l'aide de 1.2 % PVP est ajoutée aux quatre suspensions précédentes. Rappelons que le solvant utilisé reste l'azéotrope butanone-2 (66%) éthanol (34%). Les suspensions ainsi réalisées ont une teneur de 20 % masse de SiC, 77.5 % d' $Al_2O_3$  et 2.5 % masse d'AlN, par rapport à la masse totale de poudre.

### V-2.1 MESURES RHEOLOGIQUES ET GRANULOMETRIQUES

Des enregistrements rhéologiques, ont été effectués selon la procédure décrite dans le paragraphe II-2.5.2. Les valeurs des viscosités apparentes (à  $D=350\text{ s}^{-1}$ ) ainsi que les comportements rhéologiques sont rassemblés au tableau V.5 ci-dessous :

Mélange	Viscosité apparente (mPa.s) à $D = 350\text{ s}^{-1}$	Comportement rhéologique
A1N1Sb2	6.0	Newtonien
A1N2Sb2	6.4	Newtonien
A2N1Sb2	28.4	Plastique
A2N2Sb2	28.9	Plastique

Tab. V.5 Viscosités et comportements rhéologiques des suspensions de mélange

#### Remarques :

Dans le cas de mélange de poudres, il est impossible de représenter la distribution granulométrique dans le domaine  $0.1 - 2\ \mu\text{m}$ , avec une précision aussi bonne que lors du mélange des deux poudres  $Al_2O_3$  et AlN ou d'une poudre seule. En effet, le calcul de la distribution granulométrique dans ce domaine nécessite l'utilisation de l'indice de réfraction des poudres, et dans le cas du SiC cette valeur est très éloignée de celle de l'alumine et AlN, c'est pourquoi nous ne représenterons dans ce chapitre que les courbes granulométriques

déterminées par la théorie de Fraunhofer, précise à partir de tailles supérieures à  $2 \mu m$  ; en deçà, ce n'est qu'une extrapolation.

Les courbes de distributions granulométriques, correspondant à ces suspensions de mélange sont également représentées par les figures V.6.

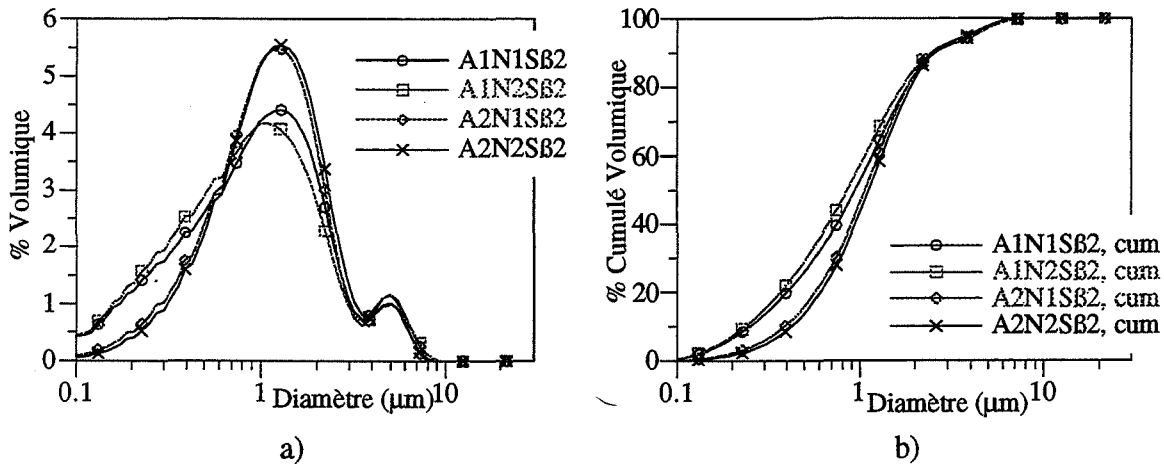


Fig. V.6 Distributions granulométriques différentielles (a) et cumulées (b) des suspensions de mélange.

Il apparaît comme on l'a observé sur les mélanges mixtes  $AiN_j$ , deux groupes de résultats. En ce qui concerne les résultats de granulométrie, on observe une distribution qui présente une population de fines particules plus importantes, dans des suspensions du type  $A1N_j S\beta_2$ . De la même façon, on observe qu'à ces suspensions correspondent des viscosités ayant un comportement newtonien et des viscosités apparentes relativement faibles par rapport aux suspensions du type  $A2N_j S\beta_2$ . On remarquera que les particules de taille  $1.2 \mu m$  sont en proportion plus importante dans les suspensions de type  $A2N_j S\beta_2$ , ce qui pourrait être à l'origine des différences rhéologiques observées.

En effet, alors que les suspensions de type  $AiN_j$  présentaient des viscosités apparentes différentes, un écart de  $2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  était observable entre les suspensions de type  $A1N_j$  et  $A2N_j$ , dans le cas présent, l'écart observé entre les suspensions de type  $A1N_j S\beta_2$  et  $A2N_j S\beta_2$  est d'environ  $15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ .

Il apparaît que l'addition de la même suspension de  $SiC \beta$  aux quatre suspensions de mélange  $AiN_j$  a des répercussions différentes, se traduisant par des granulométries et des viscosités apparentes différentes.

Il apparaît aussi que la réalisation de suspension de type  $A1N_j S\beta_2$  est favorable à une meilleure dispersion.

## V-2.2 MESURES DE SEDIMENTATION

Des mesures de vitesses de sédimentation ont été réalisées sur deux types de suspensions, chacune appartenant à l'un des deux groupes précédemment observés. Il s'agit d'une suspension A1N1 S $\beta$ 2 et d'une suspension A2N2 S $\beta$ 2. Ces suspensions sont préparées avec un taux de matière sèche de 60 %, laissées sous homogénéisation pendant 20 heures, à l'aide d'un agitateur magnétique. Afin de pouvoir suivre la décantation de la suspension, une dilution est effectuée, par ajout de solvant azéotrope de sorte à obtenir des suspensions avec une teneur de 23 % en matière sèche. Les suspensions sont alors versées dans des tubes gradués, le suivi de l'interface solvant-suspension permet d'accéder à la vitesse de sédimentation de la suspension.

La figure V.7, rend compte de la variation de la hauteur de l'interface, en fonction du temps.

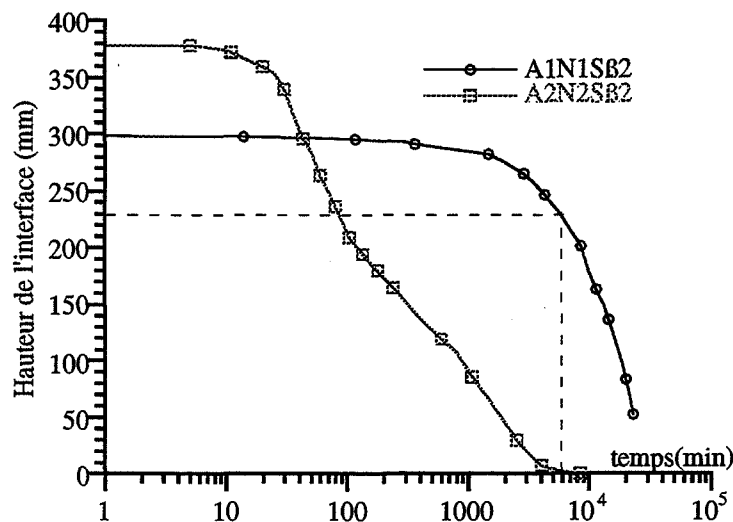


Fig. V.7 Chute de l'interface suspension-solvant, pour deux suspensions A1N1S $\beta$ 1 et A2N2S $\beta$ 2.

On observe une décantation beaucoup plus rapide de la suspension de type A2N2S $\beta$ 2 que celle de la suspension A1N1S $\beta$ 2. Alors qu'après 100 heures la suspension A2N2S $\beta$ 2 a presque totalement décanté, la suspension A1N1S $\beta$ 2 n'en n'est qu'à 25 %. D'autre part, on observe un sédiment plus compact de la suspension A1N1S $\beta$ 2 après plusieurs semaines de décantation lorsque la décantation est totale. Les compacités de ces sédiments sont respectivement 18.4 % et 40.6 pour les suspensions A2N2S $\beta$ 2 et A1N1S $\beta$ 2. De plus, le sédiment issu de la suspension A1N1S $\beta$ 2 présente des strates de couleur différente qui rendent compte d'une inhomogénéité de la suspension lors de la décantation. Alors que le sédiment issu de la suspension A2N2S $\beta$ 2, totalement dispersée par le PVP montre une homogénéité.

La suspension A1N1S $\beta$ 2 présente donc une stabilité (faible vitesse de décantation) et une dispersion des particules (forte compacité du sédiment), meilleures que la suspension de type A2N2S $\beta$ 2. Ceci nous laisse penser qu'une granulométrie faible et une viscosité faible avec un comportement Newtonien sont favorables à une bonne dispersion d'une telle suspension.

### V-2.3 SECHAGE ET PRESSAGE DES POUDRES AiNjS $\beta$ 2

Les suspensions mélange de type AiNjS $\beta$ 2 ont été séchées à l'étuve sous vide. Les poudres résultantes sont tamisées à 200  $\mu$ m. Des pastilles ont été compactées puis pressées isostatiquement à 400 MPa. Les mesures de densité à vert réalisées sur ces échantillons (tableau V.6), permettent de définir deux groupes de mesures. Dans le premier, on retrouve les densifications des échantillons issus des mélanges de type A1NjS $\beta$ 2 qui sont respectivement 58.3 et 57.9. Dans le second groupe, les résultats sont relatifs aux échantillons A2NjS $\beta$ 2 pour lesquels les valeurs sont 57.2 et 56.8.

Cet écart est relativement faible ( $\Delta \approx 1 \%$ ), alors que l'écart de viscosité observé, rappelons-le, était d'environ 20 mPa.s :

Mélange	% densification
A1N1SB2	58.3
A1N2SB2	57.9
A2N1SB2	57.2
A2N2SB2	56.8

Tab. V.6 Taux de densification des échantillons issus des quatre types de mélange des poudres, après pressage isostatique à 400 MPa

La propriété liante du PVP peut être à l'origine d'une viscosité élevée dans les mélanges du type A2NjS $\beta$ 2 où la concentration en PVP est plus importante. Lors de la compression isostatique, le PVP permet un meilleur arrangement des grains ou agrégats, les uns par rapport aux autres, ce qui permet malgré la présence de ces agglomérats (et/ou agrégats), d'obtenir des densifications voisines de celles des échantillons issus des mélanges du type A1NjS $\beta$ 2.

### V-2.4 FRITTAGE SOUS CHARGE DES ECHANTILLONS

Le carbure de silicium étant un inhibiteur de frittage, ou plutôt il fritte mal dans le domaine de basse température où l'on a le frittage réactif entre l'alumine et le nitrure d'aluminium ( $T = 1710^\circ\text{C}$ ), nous avons été contraints de fritter le matériau composite sous charge et sous une atmosphère azotée, selon le schéma décrit au paragraphe II-6.3.

Les comprimés obtenus après pressage isostatique, sont alors introduits dans la matrice en graphite, puis frittés.

L'analyse par diffraction X permet de déterminer le rapport  $R_{\text{AlON}}$ , qui nous donne une valeur liée à la teneur en  $\text{AlON}$  formée, et ainsi permet de calculer le taux de densification des frittés (tableau V.7).

Mélange	% $R_{\text{AlON}}$	% densification des échantillons frittés
A1N1S $\beta$ 2	17	96.8
A1N2S $\beta$ 2	17	97.4
A2N1S $\beta$ 2	17	97.0
A2N2S $\beta$ 2	17	97.4

Tab. V.7 Taux de densifications des échantillons frittés sous charge et taux d' $\text{AlON}$  formé selon la suspension de mélange effectuée.

Quel que soit le mélange réalisé pour faire le fritté, le taux d' $\text{AlON}$  formé (à  $1710^\circ\text{C}$  sous une pression de 40 MPa), est le même. Cependant il est inférieur à celui formé lors du frittage sans charge des mélanges  $\text{AlN}_j$ , qui était constant à 20 % pour une température de frittage de  $1685^\circ\text{C}$ . L'ajout d'une quantité de  $\text{SiC}$  a donc freiné le frittage réactif entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{AlN}$ .

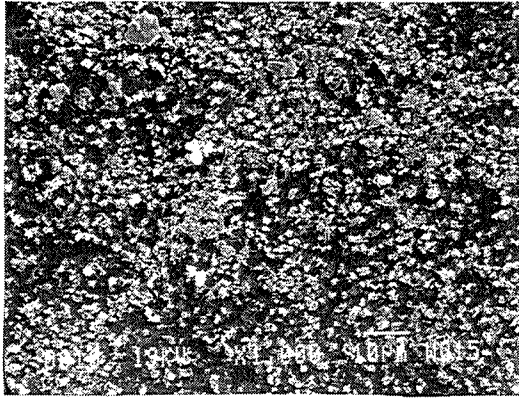
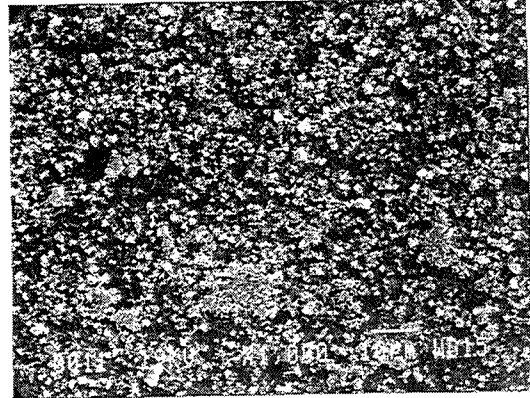
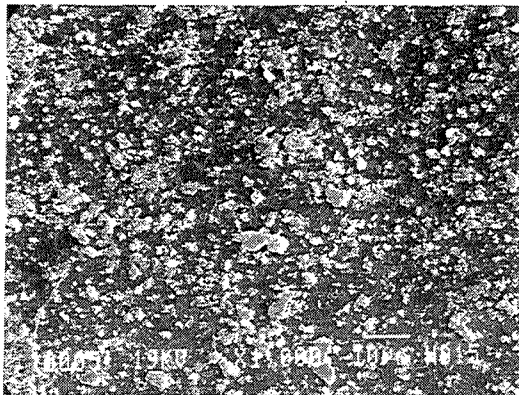
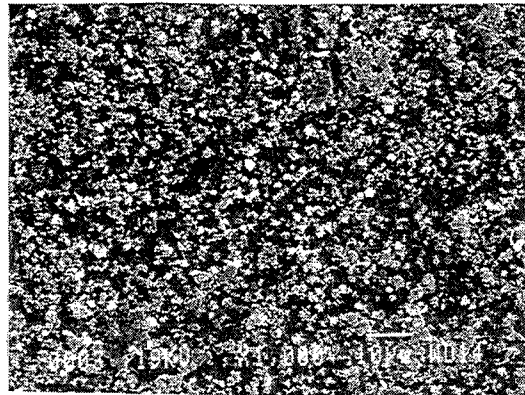
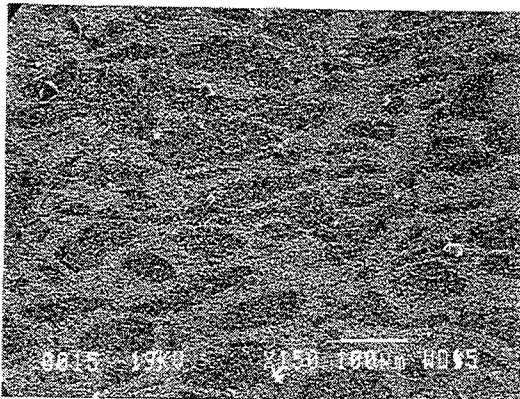
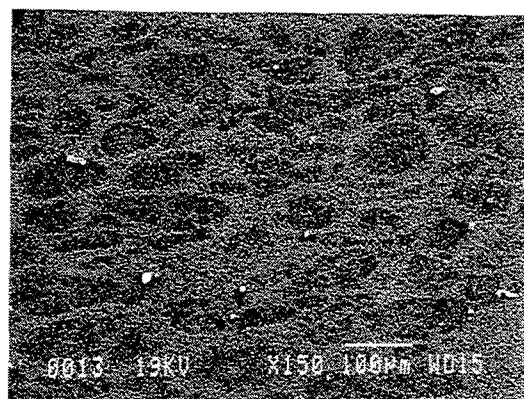
D'autre part on peut constater que les taux de densification sont quasiment identiques, le frittage sous charge a permis de réduire l'écart de densification à vert qui était observé, entre les échantillons  $\text{A1N}_j\text{S}\beta 2$  et  $\text{A2N}_j\text{S}\beta 2$ .

### V-2.4.1 Micrographies des échantillons frittés

Les micrographies (Photos N°13 à 16) obtenues à fort grossissement ne montrent pas de différence flagrante de la distribution de la phase AlON au sein du matériau . D'autre part, il est difficile de juger de l'état de dispersion de la phase SiC. Alors que l'analyse, par diffraction X nous montre un pourcentage d'AlON constant sur les quatre échantillons, à plus faible grossissement, les échantillons A2N1S $\beta$ 2 et A2N2S $\beta$ 2 montrent une structure homogène, tandis que des zones riches et pauvres en AlON (auréoles) apparaissent sur les échantillons A1N1S $\beta$ 2 et A1N2S $\beta$ 2 (Photos N°17 et 18).

A ce stade de la dispersion nous constatons un comportement différent en fonction de la nature des dispersants utilisés. Cette inhomogénéité n'avait pas été observée lors du mélange  $\text{AlN}_j$ , l'ajout de (SiC + PVP) entraîne-t-il une évolution de la dispersion relative des poudres dans la suspension ? Il faut donc étudier le cas de l'ajout SiC + EP puis celui de l'importance d'une action mécanique (attrition). Nous envisagerons ensuite le cas où la nature cristallographique du carbure de silicium change. Le SiC $\beta$  sera substitué par le SiC $\alpha$  (2 H).



Photo N° 13  $\text{A1N1S62}$  — 10  $\mu\text{m}$ Photo N° 14  $\text{A1N2S62}$  — 10  $\mu\text{m}$ Photo N° 15  $\text{A2N1S62}$  — 10  $\mu\text{m}$ Photo N° 16  $\text{A2N2S62}$  — 10  $\mu\text{m}$ Photo N° 17  $\text{A1N1S62}$  — 100  $\mu\text{m}$ Photo N° 18  $\text{A1N2S62}$  — 100  $\mu\text{m}$

### V-2.4.2 Influences de la nature du dispersant de SiC et de la nature cristallographique du SiC sur le mélange des trois poudres

#### V-2.4.2a Le SiC est défloculé par l'ester phosphorique

Pour réaliser les suspensions de mélanges du type A1NjSβ1, la suspension de SiC a été dispersée à l'aide de l'ester phosphorique, avec une teneur de 1.2 % par rapport à la masse de poudre de SiC β. Cette suspension a été rajoutée aux deux suspensions de mélange mixte A1N1 et A1N2. De la même façon que précédemment nous avons étudié la viscosité des suspensions, la granularité et la densification du matériau à partir des pastilles réalisées à l'aide de la poudre tamisée (à 200 μm). Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.8.

Mélange	Viscosité ( mPa.s)	% Densification après pressage isostatique 400MPa	% densification de l'échantillon fritté
A1N1Sβ1	7.2	57.4	97.4
A1N2Sβ1	4.6	57.3	97.4

Tab. V.8 Viscosité, taux de densification à vert et taux de densification des échantillons frittés A1NjSβ1.

La barbotine Sβ1 présente une viscosité double de celle de Sβ2, elles sont ajoutées en même proportion aux barbotines AiNj. Du point de vue de la viscosité apparente, la présence d'ester phosphorique sur le carbure de silicium conduit effectivement à une barbotine A1N1Sβ1 de viscosité supérieure à celle de A1N1Sβ2 (avec le polyvinylpyrrolidone sur SiC). Cette règle des mélanges n'est plus vraie pour les barbotines A1N2Sβ2.

Du point de vue de la répartition granulométrique (Fig. V.8) la suspension A1N2Sβ1 présente des agglomérats de taille limitée qui se traduiront par une baisse de viscosité alors que pour A1N2Sβ2 la barbotine semble être davantage désagglomérée avec la présence de fines particules qui induiraient par augmentation de leur nombre par unité de volume, un accroissement de viscosité.

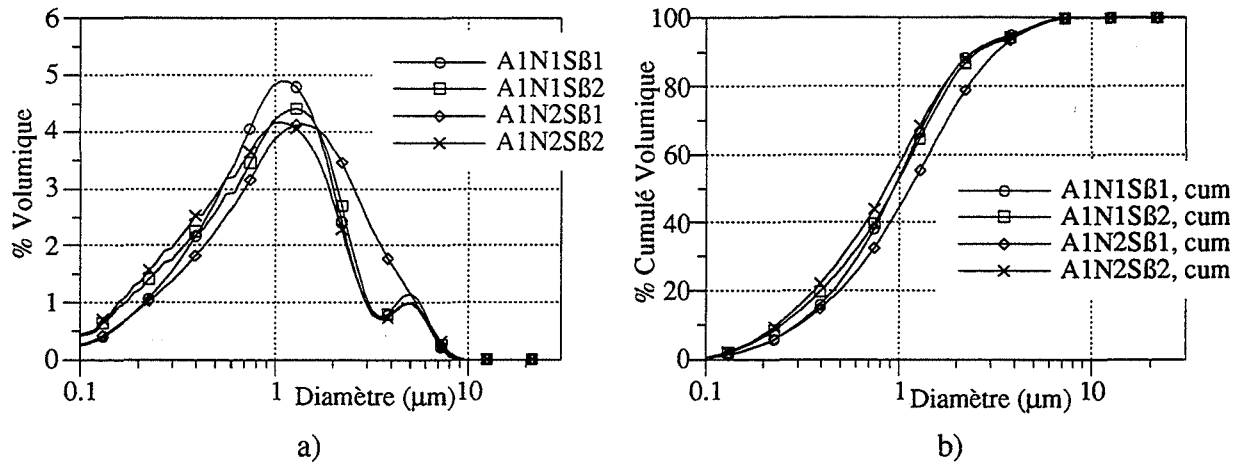


Fig. V.8 Comparaison des distributions granulométriques des suspensions de type A1NjSBk.

Après séchage et tamisage à  $200 \mu\text{m}$ , les échantillons pressés isostatiquement à  $400 \text{ MPa}$  ne présentent aucune différence de densification, de la même façon les taux de densification des échantillons frittés sont identiques.

Cependant comme le montrent les micrographies (Photos 19 et 20), on observe des auréoles pauvres en  $\text{AlON}$  dont la périphérie en est enrichie.

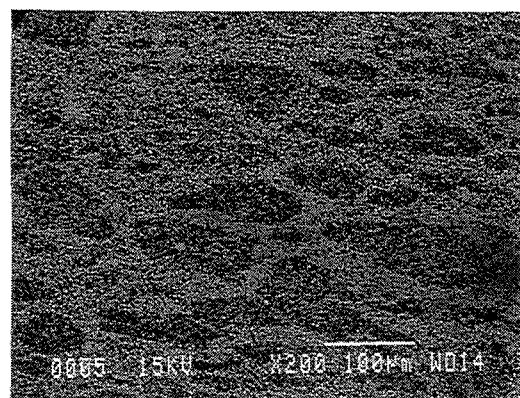
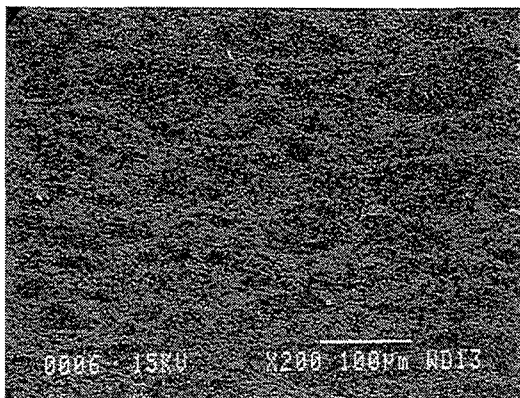


Photo N° 19 A1N1SB1 ——— 100 µm

Photo N° 20 A1N2SB1 ——— 100 µm

Toutefois si l'on fait subir un traitement mécanique par attrition (2 h) ou par mélangeur à rouleaux (24 h), l'observation du fritté ne montre plus la présence de ces auréoles sur les échantillons, dont la suspension de mélange était riche en ester phosphorique.

### V-2.5.2b Influence du type polymorphique de SiC

Afin d'étudier l'influence du polymorphisme du SiC sur l'obtention du matériau composite, nous avons substitué le SiC  $\beta$  (13 m<sup>2</sup>/g) par du SiC  $\alpha$  (13 m<sup>2</sup>/g).

Les données des compositions chimiques spécifiées par le fabricant (HCST), ne montrent aucune différence de composition dans les teneurs en impuretés, seule la phase cristallographique change.

Afin de comparer la surface de ces deux poudres, nous avons étudié les variations de pH d'une suspension diluée de SiC  $\alpha$  après ajout d'une quantité de PVP et EP .

Comme pour le SiC  $\alpha$ , on retrouve les mêmes signes de la charge de surface, mesurés par la méthode électrophorétique (tableau V.9).

Mélange	pH	Signe de la charge de surface du SiC $\alpha$ mesurée par électrophorèse
SiC $\alpha$ + azéotrope	3.75	0
SiC $\alpha$ + azéotrope + PVP	5.04	négatif
SiC $\alpha$ + azéotrope + EP	3.27	positif

Tab. V.9 pH des suspensions de SiC $\alpha$  et signe de la charge de surface des particules avec ou sans ajout de EP ou PVP.

Cependant, le pH observé, en l'absence de dispersant, est plus faible que dans le cas du SiC  $\beta$ , on observait un pH moins acide égal à 4.66. Ceci nous laisse supposer que la surface du SiC  $\alpha$  est beaucoup plus acide que celle de la surface du SiC  $\beta$ . D'autre part, alors que la variation du pH après ajout de EP à la suspension diluée de SiC  $\beta$  était d'environ 1 unité de pH, dans le cas du SiC  $\alpha$ , cette variation n'est plus que de 0.4 unité de pH. Cette acidité de la surface du SiC  $\alpha$  ne permet donc pas une bonne interaction entre EP et la surface, laquelle intervient peu dans le mécanisme de dissociation de EP dans le solvant azéotrope.

Enfin, vis-à-vis du PVP, la même valeur du pH est observée avec les deux poudres SiC $\beta$  et SiC $\alpha$ , cependant une fois de plus, la variation de pH est plus importante avec le carbure de silicium  $\alpha$ .

La plus forte acidité de la surface de Carbure de Silicium  $\alpha$  permettra donc une meilleure dissociation de la molécule de PVP.

L'interaction entre le SiC  $\alpha$  et le PVP apparaît plus forte que celle entre le PVP et le SiC  $\beta$ . D'autre part, les courbes granulométriques de ces deux poudres ne montrent qu'une légère différence (Fig. V.9). En effet, elles présentent les mêmes types de population, cependant les proportions sont légèrement différentes.

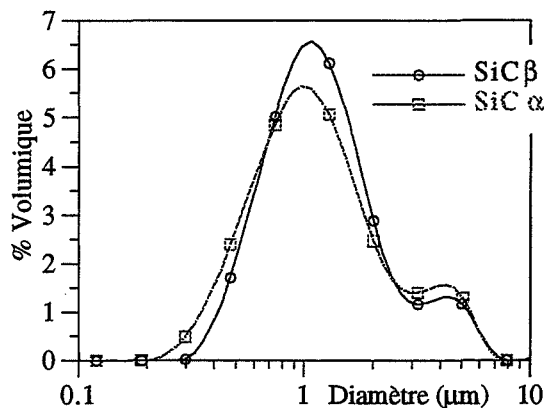


Fig. V.9 Distributions granulométriques des poudres  $\text{SiC } \alpha$  et  $\text{SiC } \beta$ .

La dispersion des deux carbures de silicium ( $\alpha$  et  $\beta$ ) est très voisine. Le PVP est un dispersant efficace dans l'azéotrope. La plus grande acidité du carbure de silicium  $\alpha$  renforce l'intérêt de l'utilisation de ce dispersant.

### V-2.5 EFFET DE L'ATTRITION

L'efficacité de l'attrition (320 trs/min avec des billes d'alumine de diamètre 2  $\mu\text{m}$ ) a été observée par granulométrie laser, sur une suspension de type  $\text{AlN}_2\text{S}\alpha_2$ . De plus, la rhéologie de la suspension a été suivie au cours de cette attrition. On observe que la réduction de la taille moyenne des particules avec le temps d'attrition se traduit par une forte augmentation de la viscosité dans un premier laps de temps, puis celle-ci évolue légèrement au cours du temps (Fig. V.10).

Il s'avère que dans les premiers temps d'attrition, la taille moyenne des particules diminue de façon importante. Dès 30 minutes il n'y a plus de particules de taille supérieure à 3  $\mu\text{m}$ . Au delà de 30 min, la diminution de la taille est moins importante. Ce temps de 30 min correspond aussi au temps au-delà duquel l'augmentation de la viscosité est moins important.

Afin d'éviter toute pollution qui serait apportée par l'usure des billes et puisqu'au-delà de 1.5 heures d'attrition, la taille moyenne des particules n'évolue que de façon négligeable, nous avons choisi ce temps optimum d'attrition avec l'appareillage utilisé.

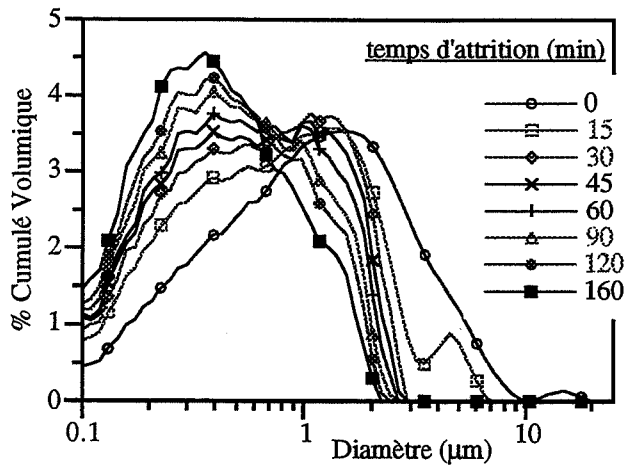


Fig. V10a Evolution de la distribution granulométrique en fonction du temps d'attrition d'une suspension du type A1N2S $\alpha$ 2.

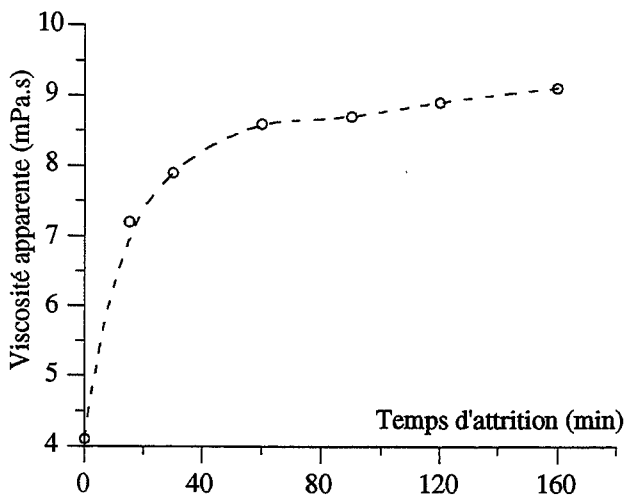


Fig. V10b Evolution de la viscosité apparente en fonction du temps d'attrition d'une suspension du type A1N2S $\alpha$ 2.

### V.2.5.1 Vieillessement d'une barbotine attritée de type A1N2S $\alpha$ 2

Le vieillissement (16 heures, par agitation magnétique) d'une barbotine (comme décrit dans le paragraphe précédent), montre la remontée de la viscosité de 9.1 à 10.3 mPa.s qui traduit l'agglomération observée au granulomètre (fig. V.11).

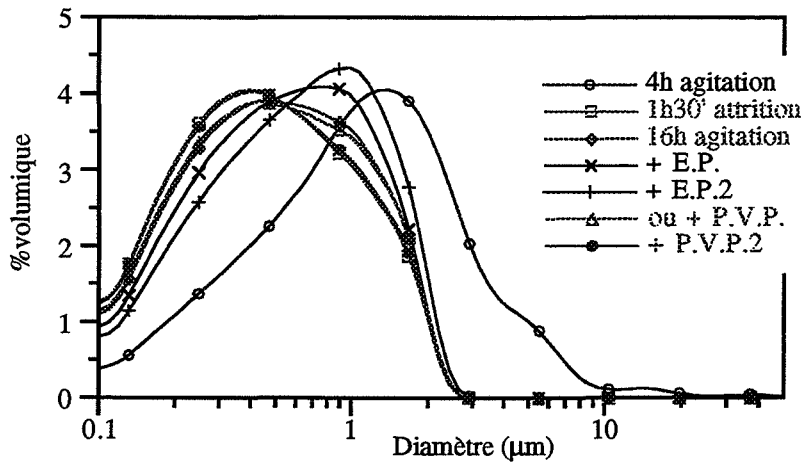
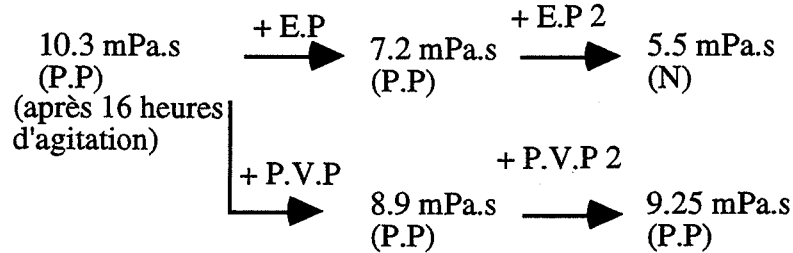


Fig. V.11 Variation de la distribution granulométrique d'une suspension  $\text{Al}_1\text{N}_2\text{S}\alpha.2$  attritée, avec le temps d'agitation puis l'ajout de EP ou PVP.

A ce stade, nous avons étudié l'effet d'ajout de EP ou de PVP sur la viscosité du mélange.



Il apparaît donc que l'ajout supplémentaire de EP a un effet bénéfique dans l'abaissement de la viscosité de la suspension. On observe une tendance qui fait diminuer la viscosité, vers celle mesurée après attrition.

Quand à l'ajout de PVP, il ne se manifeste que par une faible diminution de la viscosité apparente.

Cependant, si l'on compare les courbes granulométriques et les viscosités des suspensions, on pourra remarquer que la viscosité diminue de façon importante avec l'ajout de EP et les courbes granulométriques correspondantes se déplacent vers les plus gros diamètres.

Tandis que c'est le phénomène contraire qui est observé lors de l'ajout de PVP. La viscosité décroît légèrement et la granulométrie se déplace vers les faibles diamètres. On retrouve alors la courbe granulométrique correspondante au système observé juste après 1h 30 d'attrition.

On peut constater sur les courbes de distribution granulométrique, qu'après attrition on ne trouve plus de particules supérieures à une taille de  $3 \mu\text{m}$ . D'autre part, après vieillissement

de 16 heures et/ou ajout de PVP ou EP, les évolutions granulométriques observées se produisent toujours dans le domaine 0.1 à 3  $\mu\text{m}$ , aucun autre type d'agglomérat n'est observé. Cependant, les mesures de viscosité montrent des disparités entre les différentes suspensions.

On constate qu'une viscosité faible (4.11 mPa.s) correspondant à une suspension non attritée, présente des agglomérats de taille très importante (>10  $\mu\text{m}$ ), tandis que cette même suspension attritée à laquelle on a ajouté une fraction de EP, présente une viscosité certes légèrement plus élevée (5.5 mPa.s), mais avec une granulométrie beaucoup plus faible.

Dans ce type de suspension, les forces de répulsion et attraction sont telles que des agglomérats de tailles plus élevées ne peuvent exister. Les différences observées résident dans la diminution du pourcentage de particules de taille inférieure à 0.5  $\mu\text{m}$  à la faveur de particules de taille supérieure à 0.5  $\mu\text{m}$ .

#### **V-2.5.2 Conclusion partielle**

Après attrition, une certaine floculation se produit, par défaut de dispersant. L'ajout de PVP se révèle efficace pour retrouver la granulométrie de la suspension, observée juste après l'attrition. Or, on a vu que le PVP a plus d'affinité avec le Carbure de Silicium qu'avec les surfaces de l' $\text{AlN}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

On peut en déduire donc que la quantité d'ester phosphorique présente dans la suspension de départ est suffisante pour recouvrir les nouvelles surfaces créées mais, un ajout de PVP serait nécessaire pour assurer la dispersion du  $\text{SiC}$ . Un ajout de 3 % au lieu de 1.2 % se révèle nécessaire par rapport à la masse de  $\text{SiC}$ . Nous allons donc envisager une étude spécifique de la dispersion du  $\text{SiC}$   $\alpha$  seul.

#### **V-2.5.3 Effet de EP ou PVP sur l'attrition de $\text{SiC}$ $\alpha$ 2**

Afin de vérifier l'hypothèse qui vient d'être émise nous allons suivre par granulométrie, l'attrition d'une suspension du type  $\text{SiC}\alpha_2$ , dispersée dans l'azéotrope butanone-2 - éthanol avec 1.2 % PVP. Cette suspension est laissée sous agitation pendant 16 heures, puis des ajouts de EP ou PVP sont réalisés afin de suivre la granulométrie de la suspension (Fig.V12). On observe qu'après attrition et 16 heures de mélange la courbe s'est décalée vers les gros diamètres, correspondant donc à une agglomération.



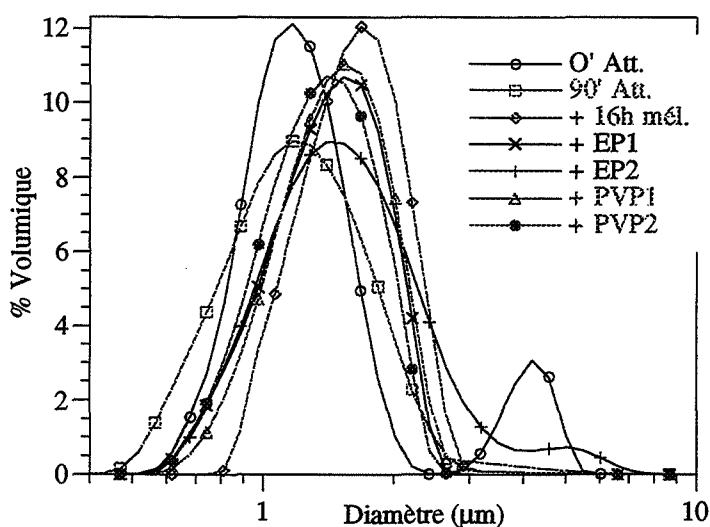


Fig. V.12 Variation de la distribution granulométrique d'une suspension du type  $SiC\alpha_2$  après attrition, 16heures d'agitation et des ajouts de E.P ou P.V.P.

Après ajout de EP ou PVP, dans les deux cas, la taille des particules s'affine. Toutefois, après ajout d'une seconde fraction de EP, il y a apparition de particules de taille supérieure à  $3 \mu m$ , alors qu'elles étaient absentes après attrition. Tandis qu'un ajout d'une seconde fraction de PVP est encore favorable.

D'après les travaux de ESUMI et al [ESU 93], qui ont étudié l'interaction du PVP avec des surfaces acides ou basiques telles que  $SiO_2$ , C,  $TiO_2$  et  $Al_2O_3$ , à faible concentration en PVP la proportion de molécules de PVP avec une configuration étendue sur la surface des particules, est plus faible qu'à forte concentration. A de fortes concentrations, la molécule de PVP adopte une configuration en boucle ou chaîne étendues vers le milieu, assurant ainsi une meilleure stabilité de la suspension, par une augmentation de la répulsion stérique entre les particules.

Au cours de l'attrition de nouvelles surfaces étant créées, elles adsorbent des nouvelles quantités de PVP, ce qui conduit à la diminution de la concentration en dispersant dans la solution. Les molécules adsorbées adoptent donc une configuration étendue sur la surface. Par ajout supplémentaire de PVP, la concentration dissoute augmentant, les molécules se déploient dans le milieu assurant un effet stérique plus important.

## V-2.6 INFLUENCE DE LA MORPHOLOGIE

Une suspension du type  $AlN_2S\alpha_2$  a été réalisée, cependant, une substitution totale (ou partielle 50 %) de la poudre de  $SiC \alpha$  par des plaquettes de  $SiC \alpha$  est effectuée.

Nous avons suivi le comportement rhéologique d'une telle suspension (SiC  $\alpha$  sous forme de plaquettes) en fonction du temps. Les viscosités (à  $D = 350 \text{ s}^{-1}$ ) ainsi que le comportement rhéologique rassemblés dans le tableau V.10, ne montrent qu'une très légère variation de la viscosité au cours du temps ; le comportement rhéologique restant le même, c'est-à-dire Newtonien.

Cette augmentation de la viscosité, au cours du temps, peut-être attribuée à une perte de solvant à chaque expérience, bien que l'on ait pris soin d'éviter l'évaporation du solvant entre chacune de ces expériences, ou bien à la perte d'une quantité de plaquettes à chaque mesure, car après chaque mesure, une certaine quantité de plaquettes se retrouve sur le godet de mesure.

On remarquera que la viscosité de la suspension contenant 20 % de masse de plaquettes SiC $\alpha$  est plus faible que celle contenant 20 % de poudre (la viscosité  $\eta$  est alors égale à 6.4 mPa.s). Rappelons que l'on avait observé ceci lorsqu'on avait substitué 17 % de plaquettes d'alumine à une suspension CR1 dans l'eau et/ou dans l'azéotrope.

La substitution de seulement 50 % de la poudre SiC $\alpha$  par des plaquettes se traduit dans un premier temps par une viscosité apparente plus élevée 2.40 mPa.s au lieu de 2.06 mPa.s avec 100 % de plaquettes. Cependant, l'évolution du comportement rhéologique en fonction du temps, montre l'obtention très rapide d'un comportement plastique (comme on l'observe après vieillissement d'une suspension A1N2S $\alpha$ 2 poudres après 16 heures d'agitation).

100 % plaquettes SiC $\alpha$		
temps (minutes)	viscosité apparente (mPa.s)	Comportement rhéologique
35	2.1	Newtonien
165	2.2	Newtonien
375	2.4	Newtonien
1320	2.4	Newtonien
50 % poudre et 50 % plaquettes SiC $\alpha$		
temps (minutes)	viscosité apparente (mPa.s)	viscosité apparente (mPa.s)
30	2.4	Newtonien
195	2.7	Rhéo-fluidifiant
400	3.4	Rhéo-fluidifiant
1320	4.0	Rhéo-fluidifiant

Tab. V.10 Evolution de la rhéologie d'une suspension du type A1N2S $\alpha$ 2 en fonction du temps, dont la teneur de SiC à morphologie plaquette est 50% ou 100% par rapport à la masse totale du SiC.

Ces deux suspensions ont été séchées et la poudre obtenue, a permis de réaliser des comprimés du composite  $Al_2O_3$ -AlON-SiC avec 50 % plaquettes et/ou 100 % plaquettes (la température de frittage est de  $1710^\circ C$  avec une pression de 40 MPa, sous une atmosphère azotée). Les mesures de densité, par poussée d'Archimède, donnent les résultats suivants (Tab.V.11) :

pourcentage SiC poudre- SiC plaquette	Taux de densification (%)	% $R_{AlON}$
0 % poudre -100 % plaquette	100	9.2
50 % poudre - 50 % plaquette	98.4	15.2
100 % poudre - 0 % plaquette	96.8	17.0

Tab. V.11 Influence de la teneur du SiC $\alpha$  de morphologie en plaquette sur le taux de densification et sur la réactivité entre l'alumine et le nitrure d'aluminium.

L'analyse par diffraction X de la surface des échantillons, nous a permis de quantifier le pourcentage de phase formée par le rapport  $R_{AlON}$  (Tab. V.11).

La présence de plaquettes de SiC induit une réactivité plus faible entre AlN et  $Al_2O_3$ . Ceci peut être dû à leur présence gênante au cours de la réaction, à moins que ce ne soit au cours du mélange lui-même. Malheureusement il nous est impossible de privilégier une hypothèse.

Par contre la présence de plaquettes plutôt que de la poudre de carbure de silicium est favorable au frittage du composite du fait d'un pouvoir inhibiteur moindre.

### V-3 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons tenté de comprendre les phénomènes liés à la présence d'une nouvelle phase (SiC) dans la suspension de mélange  $Al_2O_3$ -AlN, ainsi que les conséquences de la dispersion sur le frittage du mélange triphasé  $Al_2O_3$ -AlN-SiC.

Tout d'abord, il existe une différence fondamentale qui caractérise cette poudre SiC par rapport aux précédentes, qui est en relation avec la nature de la surface. Celle-ci montre une couche oxyde hydroxylée (silanols) mais qui a un caractère acide par rapport à celles de l'alumine et du nitrure d'aluminium, ce qui a pour conséquence, une plus grande affinité du carbure de silicium, en suspension dans l'azéotrope, avec le PVP qu'avec EP, ce dernier ayant un caractère plutôt acide lui aussi.

Il est apparu que la nature cristallographique du SiC n'avait d'influence sur le comportement de la suspension de SiC qu'au niveau de l'affinité dispersant-poudre. Plus l'écart entre les caractères acido-basiques des deux constituants est grand et meilleure sera cette affinité. En effet le SiC  $\alpha$  a un caractère acide plus fort que le SiC  $\beta$ .

Lors de l'ajout de la suspension de SiC à celle du mélange  $Al_2O_3$ -AlN nous avons pu constater des différences du comportement rhéologique (passage de Newtonien à Pseudoplastique) et de la distribution granulométrique des suspensions résultantes. Ainsi est confirmé par mesures de sédimentation la stabilité des suspensions pour lesquelles l'alumine est dispersée avec l'ester phosphorique par rapport à celle où l'alumine est dispersée avec le polyvinylpyrrolidone.

Cependant ces résultats caractérisant la dispersion des poudres en voie humide sont difficilement reliables aux observations réalisées sur les échantillons frittés sous charge. En effet une inhomogénéité est observée sur les échantillons qui présentent une viscosité et une distribution granulométrique caractérisant une bonne dispersion (lorsque l'alumine est dispersée avec l'ester phosphorique), alors que les échantillons provenant d'une dispersion d'alumine dispersée par le polyvinylpyrrolidone présentent une homogénéité de la phase AlON au sein du matériau. La réactivité dépend du contact intime entre les phases réagissantes, aussi dans un système tel que celui étudié une agglomération sélective pourrait être souhaitable au détriment d'une dispersion idéale.

Enfin, on aura remarqué qu'une morphologie de type plaquettes a pour effet de réduire le taux d'AlON formé, donc la réactivité entre l'alumine et l'AlN. Cependant, on observe une meilleure densification du matériau lorsque la teneur en plaquette croît, le rôle inhibiteur du frittage des poudres est supérieur à celui des plaquettes.



## CONCLUSION



Cette étude nous a permis dans une première étape de dispersion de l'alumine dans l'eau de caractériser les paramètres influençant la dispersion, c'est-à-dire la stabilité et la défloculation du système. On a vu le rôle des impuretés sur les comportements électrophorétiques de poudres d'alumine  $\alpha$  de puretés différentes (présence d'une phase cristallographique différente  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou d'un élément chimique (sodium) dont la teneur est croissante de la CR1 à CR15), et sur le comportement rhéologique d'une suspension constituée d'une fraction de plaquettes. Il en est ressorti aussi le rôle du pH sur la charge de surface bien sûr, mais aussi sur la configuration de la molécule dispersante, notamment lorsque celle-ci était sous forme polymérique (ou plutôt polyélectrolytique). En effet, une configuration étendue du polymère à la surface des particules n'apporte qu'une faible charge aux particules, tandis qu'une configuration étendue vers le milieu assurera une charge efficace à la surface des particules mais aussi une composante stérique à l'énergie de répulsion entre les particules.

Dans les solvants non-aqueux, les études réalisées sur les suspensions de chacune des poudres du mélange  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN-SiC nous ont permis de mettre en évidence l'importance des caractères acido-basiques du solvant, de la poudre et des dispersants.

En effet, on a pu constater en particulier dans le solvant azéotrope butanone-2-éthanol, que la différence d'acido-basicité entre les composants -poudres et dispersants- avait un rôle dans le processus d'adsorption de la molécule dispersante à la surface des particules. Plus la surface aura un caractère basique, plus celle-ci admettra l'adsorption d'un dispersant acide et vice-versa.

D'autre part, dans le cas d'un mélange de deux suspensions d'alumine et d'AlN on a vu que l'état de dispersion des deux phases l'une vis-à-vis de l'autre a certainement un rôle, lors du frittage de la poudre résultante. En effet, selon le mélange effectué entre les deux suspensions, le taux de densification du matériau sera différent.

Cependant lorsqu'on ajoute une troisième suspension au système, c'est-à-dire le SiC qui est une poudre à caractère acide, tandis que l'AlN et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ont plutôt une surface à caractère basique, l'état de dispersion qui était celui d'une suspension  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlN est rompu. La dispersion homogène entre les grains d'alumine et d'AlON dans le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlON-SiC n'est plus celle observée dans le composite  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AlON. Alors qu'elle le reste si nous choisissons des conditions de dispersion défavorables pour l'alumine (défloculée par le



PVP). Toutefois, on aura remarqué un effet bénéfique de l'attrition dans l'homogénéisation du système dans lequel chaque constituant est bien dispersé individuellement.

Hormis les résultats concernant la dispersion de poudres dans un milieu, certaines remarques ont pu être relevées au sujet des différentes techniques d'analyse du phénomène de dispersion. Nous disposons de quatre techniques simples de caractérisation des barbotines, la viscosimétrie, la zétamétrie, la granulométrie, ainsi que l'étude de la sédimentation.

La zétamétrie s'est avérée efficace pour caractériser la charge des particules, mais il est difficile de corrélérer des mesures réalisées en milieu dilué aux mesures de viscosimétrie réalisées sur les suspensions chargées (concentrées). La viscosimétrie est apparue comme une technique efficace pour la compréhension des phénomènes lorsqu'on avait une seule phase, cependant en présence d'une poudre à morphologie différente ou en présence de poudres de nature chimique différente, les observations étaient difficilement reliables à des interactions physiques entre particules dans la suspension.

La granulométrie nous a permis de définir un état du système après dilution, mais ne nous permet pas de caractériser l'état de défloculation ou de stabilité de la suspension.

Enfin, la sédimentation s'est avérée la technique la plus efficace dans l'étude de la stabilité (vitesse de chute de l'interface solvant/suspension) et de la défloculation (compacité du sédiment), cependant elle nécessite des temps d'expérimentation qui sont très longs selon l'état de la suspension.

Il existe toutefois une technique de turbidimétrie qui permet d'observer l'agglomération et la désagglomération de particules en voie humide. Bien que les expériences soient réalisées en milieu très dilué (telles que le sont les mesures de potentiel zêta) certaines corrélations pourraient être faites avec les observations sur les suspensions chargées. Le modèle que l'on peut ainsi mettre en évidence pourrait être transposé à ce qui se passe dans les suspensions chargées.

## REFERENCES

## BIBLIOGRAPHIQUES



**Références Bibliographiques :**

- [ABI 86] A. ABID, R. BENSALÉM, J. SEALY  
The thermal stability of AlN  
J. Mater. Sci. 21, (1986), 1301-1304.
- [ALA 92] J.A. ALARY, J.M. LAMERANT, B. BASTIDE  
Les alumines Altech pour la céramique : comportement rhéologique et propriétés microstructurales  
J. Euro. Ceram. Soc. (1992), 45-49.
- [ALL 75] H. ALIGER  
"Ultrasonic disruption" American Laboratory, (October 1975), 75-85.
- [AOK 87] M. AOKI, T.A. RING, J.S. HAGGERTY  
Analysis and modeling of the ultrasonic dispersion technique  
Adv. Ceram. mater. 2, (3A), (1987), 209-212.
- [ARN 50] R. ARNOLD, J.T.H.G. OVERBEEK  
The dissociation and specific viscosity of polymethacrylic acid  
Recueil, 69, (1950), 192-206.
- [BAU 81] G. BAUDET  
Colloque « La barbotine de coulage ». Les mécanismes de la défloculation  
L'Industrie Céramique, n°754, (1981), 712-723.
- [BEL 94] M. BELMONTE, R. MORENO, J.S. MOYA, P. MIRANZO  
Obtention of highly dispersed platelet-reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites  
J. Mater. Sci. 29, (1994), 179-183.
- [BOL 83] J.C. BOLGER  
Acid-base interactions between oxides surfaces and polar organic compounds  
Adhesion Aspect of Polymer Coating (1983), 3-18.
- [BOC 63] J.O'M. BOCKRIS, M.A.V. DEVANATHAN, K. MÜLLER  
Proc. Roy. Soc. (*London*) A274, (1963), 55.
- [BOW 90] P. BOWEN, J.G. HIGHFIELD, A. MOCELLIN, T.A. RING  
Degradation of aluminum nitride powder in a aqueous environment  
J. Amer. Ceram. Soc. 73, [3], (1990), 724-728.
- [BRO 73-1] D.E BROOKS  
J. Coll. Inter. Sci. 43, (1973), 687-714.
- [BRO 73-2] D.E BROOKS, G.V.F. SEAMAN  
J. Coll. Inter. Sci. 43, (1973), 670.
- [CAL 10] P.D. CALVERT, E.S. TORMEY, R.L. POBER  
Fish oil and triglycerides as dispersants for alumina  
Amer. Ceram. Soc. Bull. 65, [4], (1986), 669-672.
- [CAS 48] H.B.G. CASIMIR, D. POLDER  
Phys. Rev. 73, (1948), 161.

- [CAU 79] J.W. Mc CAULEY, N.D. CORBIN  
Phase relations and reaction sintering of transparent cubic aluminium oxynitride spinel (AlON).  
J. Amer. Ceram. Soc. 62, 9-10, (1979), 476-479.
- [CAU 81] J.W. Mc CAULEY, N.D. CORBIN  
Nato, 27/7 - 7/8/1981.  
Advanced Ceramics Meeting, University of Sussex. United Kindom
- [CES 88-1] J. CESARANO III, I.A. AKSAY, A. BLEIER  
Stability of aqueous  $\alpha$ -alumina suspensions with poly(methacrylic acid) polyelectrolyte  
J. Amer. Ceram. Soc. 71, [4], (1988), 250-255.
- [CES 88-2] J. CESARANO III, I.A. AKSAY  
Processing of highly concentrated aqueous  $\alpha$ -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes  
J. Amer. Ceram. Soc. 71, [12], (1988), 1062-1067.
- [CHA 13] D.L. CHAPMAN  
Phil. Mag. 25, (1913), 475.
- [CHA 87] T. CHARTIER, E. STREICHER, P. BOCH  
Phosphate ester as dispersant for tape casting of alumina  
Ceram. Bull. 66, [11], (1987), 1653-1655.
- [CHA 91] T. CHARTIER, E. JORGE, P. BOCH  
Ultrasonic deagglomeration of alumina and BaTiO<sub>3</sub> for tape casting  
J. phys. III, 1, [5], (1991), 689-695.
- [CLA 71] E.J. CLAYFIELD, E.C. LUMB, P.H. MACKEY  
J. Coll. Inter. Sci. 37, (1971), 382.
- [DAV 78] J.A. DAVIS, R.O. JAMES, J.O. LACKIE  
J. Coll. Inter. Sci. 63, n°3, (1978), 480.
- [DER 41] B. DERJAGUIN, L. LANDAU  
Acta. Physicochim. 14, (1941), 633.
- [DER 56] B.V. DERJAGUIN, E.M. LIFSHITZ, J.J. ABIKOSAVA  
Quat.Rev. 10, (1956), 295.
- [DES 94] M. DESCAMPS, G. MOREAU, M. MASCART, B. THIERRY  
Processing of aluminum nitride by the tape-casting process.  
J.Euro. Ceram. Soc. 13, (1994), 221-228.
- [DIC 71] S.G. DICK, D.W. FUERSTENAU, T.W. HEALY  
J.Coll. Inter. Sci. 37, (1971), 595.
- [DOR 78] A. DOROSZKOWSKI, R. LAMBOURNE  
Effects of molecular architecture of fatty acids on dispersion properties of titanium dioxide  
Cem. Soc., Faraday Disc. 65 (1978), 252-263.

- [DUC 94] W.A. DUCKER, Z. XU, D.R. CLARKE, J.N. ISRAELACHVILI  
Forces between alumina surfaces in salt solution : Non DLVO forces and implications for colloidal processing  
*J. Am. Ceram. Soc.* 77 [2], (1994), 437-443.
- [DUP 68] Paint Technology Manual, Dupont de Nemours and Co., Wilmington, DE, (1968), pp. 6-12.
- [ESU 93] K. ESUMI, K. TAKAMINE, M. ONO et al  
The interaction of Poly(vinylpyrrolidone) and solid particles in ethanol  
*J. Coll. Interf. Sci.* 161, (1993), 321-324..
- [FIO 86] C. FIORU, D. DE PORTU  
Tape casting : A technique for preparing and studying new materials  
*Brit. Ceram. Proc.* 38, (1986), 213-225.
- [FOW 64] F.M. FOWKES  
<< Contact angle Wettability and Adhesion >>  
Advances in Chemistry Series n°43 (Amer. Chem. Soc., Washington, 1964)
- [FOW 87] F.M. FOWKES  
Dispersions of ceramic powder in organic media  
Advances in ceramics, Vol. 21 Ceram. : Powder Sci. (1987), 411-421.
- [FUE 71] D.W. FUERSTENAU  
The chemistry of biosurfaces. 1, M. DEKKER, New York (1971), 143.
- [GOE 92] D. GOEURIOT-LAUNAY, P. GOEURIOT, F. THEVENOT, C. CARRY  
Structural evolution of alumina- $\gamma$ -aluminium oxynitride composites during high-temperature compression creep  
*J. Mater. Sci.* 27, (1992), 358-364.
- [GOE 84] D. GOEURIOT-LAUNAY, P. GOEURIOT, F. THEVENOT, G. FANTOZZI  
Reaction sintering of a  $Al_2O_3$ -AlON composite. Determination of mechanical properties  
*J. Mater. Sci. Lett.* 3, (1984), 890-892.
- [GOL 62] H.L. GOLDSMITH, S.G. MASON  
Particles motion in sheared suspensions XIII. The pin and rotation disks  
*J. Fluid. Mech.* 12, (1962), 88-97.
- [GOU 10] G. GOUY  
*J. Phys.* 9, (1910), 457.
- [GOU 17] G. GOUY  
*Ann. Phys.* 9, (1917), 129.
- [GRE 81] J. GREGORY  
Approximate expression for retarded van der Waals interaction  
*J. Coll. Inter. Sci.* 83, [1], (1981), 138-145.
- [GRO 88] B. GROBERTY, T. SPERISEN, A. MOCELLIN  
Influence of powder processing on mechanical properties of TiN/ $Al_2O_3$  particulate composite prepared by reaction hot pressing of AlN/ $TiO_2$   
*Sci. Ceram.* 14, (1988), 315-320.

- [HAG 88] J.S. HAGGERTY, G.J. GARVEY, J.H. FLINT, B.W. SHELDON, M. AOKI, M. OKUYAMA  
Processing and properties of reaction bonded silicon nitride and sintered silicon carbide made from laser synthesized powders  
Ceramics Transactions, Ceramic powder science II, B. Amer. Ceram. Soc. Inc Westerville, OH. (1988), 1059-1066.
- [HAU 50] W.E. HAUTH JR  
Behavior of alumina-water system  
J. Phys. Coll. Chem. 54, (1950), 142-156.
- [HEA 78] T.W. HEALY, L.R. WHITE  
Adv. Coll. Inter. Sci. 9, (1978), 303.
- [HID 92] P. HIDBERG, Th. GRAULE, L.J. GAUCKLER  
Specific adsorption of citric acid on alumina surfaces in aqueous medium  
Proc. 8th International. Symposium on Ceramics, RIMINI 1992.
- [HOM 87] P. HOMERIN  
Préparation et caractérisation de matériaux ceramiques à base d'alumine renforcés par une dispersion de zircone  
Thèse N°87 ISAL 0041. Saint-Etienne (1987).
- [HOG 66] R. HOGG, T.W. HEALY, D.W. FUERSTENAU  
Mutual coagulation of colloidal dispersions  
Trans. Farad. Soc. 62, (1966), 1638-1651.
- [HUN 81] R.J. HUNTER  
Zeta Potential in Colloid Science-Principles and Applications (Colloid Science)  
Academic Press Inc. (LONDON) 1981. ISSN : 0305-9723
- [JOH 57] P.G. JOHANSEN, A.S. BUCHANAN  
Australian J. Chem. 10, (1957), 398.
- [ILE 79] R.K. ILER  
The chemistry of silica : solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry. Wiley-Interscience, N.Y.(1979), 622-714.
- [JOH 89] R.E. JOHNSON, W.H. MORRISON  
Ceramics powder dispersion in non aqueous media  
Advances in ceramics, 21, (1989), 323-348.
- [JOR 90] E. JORGE, T. CHARTIER, P. BOCH  
Ultrasonic dispersion of ceramic powders  
J. Amer. Ceram. Soc. 73, [8], (1990), 2252-2254.
- [KAL 90] M.S. KALISZEWSKI, A.H. HEUER  
Alcohol interaction with zirconia powders  
J. Amer. Ceram. Soc. 73, [6], (1990), 1504-1509.
- [KEL 88] J.F. KELSO, T.A. FERRAZZOLI  
Surface chemistry effects in concentrated aqueous dispersions of Bayer process calcined alumina  
Ceramics transactions, Vol.1, ceramic powder science  
II-A Amer. ceram. Soc. 1, (1988), 433-439.

- [KEL 89] J.F. KELSO, T.A. FERRAZZOLI  
Effect of powder surface chemistry on the stability of concentrated aqueous dispersion of alumina  
J. Amer. Ceram. Soc. 72, [4], (1989), 625-627.
- [KER 90-1] A.V. KERKAR, R.J.M HENDERSON, D.L. FEKE  
Steric stabilization of nonaqueous silicon slips : I, control of particle agglomération and packing  
J. Amer. Ceram. Soc. 73, [10], (1990), 2879-85.
- [KER 90-2] A.V. KERKAR, R.J.M HENDERSON, D.L. FEKE  
Steric stabilization of nonaqueous silicon slips : II, Pressure casting of powders compacts  
J. Amer. Ceram. Soc. 73, [10], (1990), 2886-91.
- [KOL 88] H. KOLKER, W. GRELLNER  
Aluminum nitride - A new substrate material  
Ceram. Forum Int., 65, [3&4], (1988), 75-79.
- [KOO 75] L.K. KOOPAL, J. LYKLEMA  
Disc. Faraday. Soc. 59, (1975), 230.
- [KLU 76] R. KLUTE, N. UWE  
Stability of colloidal kaolinite suspension in the presence of organic compounds.  
Colloid and Interface Science., vol IV  
Hydrosols and Rheology, (1976), 113-123.
- [KRU 52] H.R. KRUYT  
Colloid Science, Vol.1. Irreversible system  
Elsevier Publishing Company.
- [LEE 91] B.I. LEE, J.P. RIVES  
Dispersion of alumina powders in non-aqueous media  
Colloids and Surfaces, 56, (1991), 25-43.
- [LYK 77] J. LYKLEMA  
J. Coll. Inter. Sci. 58, (1977), 242.
- [MAC 84] R.J MACKINNON, J.B. BLUM  
Particle size distribution effects on tape casting barium titanate  
Advances in Ceramics, Vol 9, Forming in Ceramics. ed J.A. Mangels.  
Amer.Ceram. Soc., Inc, Columbus OH, (1984) 150-157.
- [MIK 64] K. MIKESKA, W.R. CANNON  
Dispersants for tape casting of pure barium titanate  
Forming in ceramics, Advances in ceramics Vol.9 (1964), 164-183.  
Edited by J.A. Mangels, G.L. Messing, Amer. Cera. Soc., Inc., Colombus,OH.
- [MIS 78] R.E. MISTLER, D.J. SHANFIELD, R.B. RUNK  
Tape casting for ceramics, Ceramic Processing before Firing, ed G.Y. Onoda,  
L.L. Hench, J. Wiley, N.Y (1978), 411-418.
- [MIZ 82] S. MIZUTA, W.R. CANNON, A. BLEIER, J.S. HAGGERTY  
Wetting and dispersion of silicon powder without deflocculants  
Amer. Ceram. Soc. Bull. 61, [8], (1982), 872-875.



- [MOD 57] H.S. MODI, D.W. FUERSTENAU  
J. Phys. Chem. 61, (1957), 640.
- [MOR 86] J.R. MORRIS, W.R. CANNON  
Rheology and component interactions in tape casting slurries  
Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 60, (1986), 135-142.
- [MOR 92] R. MORENO  
The role of slip additives in tape-casting technology : Part I-Solvents and Dispersants.  
Amer. Ceram. Soc. Bull. 71, n°10, (1992), 1521-1531.
- [NAP 77] D.H. NAPPER  
Steric stabilization  
J. Coll. Inter. Sci. 58, [2], (1977), 390-407.
- [NAP 83] D.H. NAPPER  
Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions  
Academic Press, London, 1980.
- [OCO 55] D.J. O'CONNOR, P.G. JOHANSEN, A.S. BUCHANAN  
Elektronic properties and surface reactions of corundum  
Trans. Farad. Soc. 52, [2], (1955), 229-236.
- [OKA 91] H. OKAMOTO, M. HASHIBA, Y. NURISHI, K. HIRAMATSU  
Fluidity and dispersion of alumina suspension at the limit of thickening by ammonium polyarylates  
J. Mater. Sci. 26, (1991), 383-387.
- [OKU 89] M. OKUYAMA, G.J. GARVEY, T.A. RING, J.S. HAGGERTY  
Dispersion of silicon carbide powders in nonaqueous solvents  
J. Amer. Ceram. Soc. 72, [10], (1989), 1918-1924.
- [OVE 77] J.Th.G. OVERBEEK  
Recent developments in the understanding of colloid stability  
J. Coll. Inter. Sci. 58, [2], (1977), 408-421.
- [PAR 62] G.A. PARKS, P.L. BRUYN  
The Zero Point Charge of Oxides  
J. Phys. Chem. 66, (1962), 967-973.
- [PAR 85] M.V. PARISH, R.R. GARCIA, H.K. BOWEN  
Dispersions of oxide powders in organic liquids  
J. Mat. Sci. 20, (1985), 996-1008.
- [PER 87] M. PERSSON, A. FORSGREN, E. CARLSTROM, L. KALL, R. ROMPE, B. KRONBERG, R. CARLSSON  
Steric stabilization of silicon carbide slips  
High Tech Ceramics, ed. P. Vincenzini, Amsterdam 1987, 623-632.
- [PHA 79] R. PHAN-TAN-LUU, BAZARD et al.  
Application de la méthodologie de la recherche expérimentale  
Ind. Alimentaires et agricoles, 5, (1979), 441-451.
- [PIM 60] G.C. PIMENTEL, A.L. McCLELLAN  
The Hydrogen Bond (Freeman, New York 1960)

- [PON 91] E. PONTHEU, L. LECLERCQ, R. BECHARA, J. GRIMBLLOT  
Proposal of a composition model for commercial AlN powders  
J. Euro. Ceram. Soc. 8, (1991), 233-241.
- [PRO 75] S. PROCHAZKA, R.M. SCANLAN  
Effect of boron and carbon on sintering of SiC  
J. Amer. Ceram. Soc. 58, [1&2], (1975), 75.
- [PUG 94] R.J. PUGH, L. BERGSTRÖM  
Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing  
Surfactant Science Series ; Vol.51. Marcel Dekker, Inc. ISBN : 0-8247-9098-7
- [RAB 90] B.HL. RABIN  
Modified tape casting method for ceramic joining : Application to joining of Silicon Carbide  
J. Amer. Ceram. Soc. 73, [9], (1990), 2757-59.
- [RAH 86] M.N. RAHAMAN, Y. BOITEUX, L.C. De LONGHE  
Surface characterization of silicon nitride and silicon carbide powders  
Amer. Ceram. Soc. Bull. 65, [8], (1986), 1171-1176.
- [RAO 87-1] A. SRINIVASA RAO  
Effect of pH on the suspension stability of alumina, titania and their mixtures  
Ceram. Internat. 13, (1987), 233-241.
- [RAO 87-2] A. SRINIVASA RAO  
Rheology of aqueous dispersions of alumina, titania, and mixture of alumina and titania powders  
J. Dispersion Sci. Techn. 8, [5&6], (1987), 457-476.
- [REE 87] J.S. REED  
Introduction to the Principles of Ceramics Processing  
A Wiley-Interscience Publication. ISBN : 0-471-84554-X.
- [RID 67] Th.M. RIDDICK  
Control of Colloid Stability through Zeta Potential  
Livingston Publishing Company, Wynnewood, Pennsylvania (1967).
- [ROB 64] M. ROBINSON, J.A. PARKS, D.W. FUERSTENAU  
Surface charge of alumina and magnesia in aqueous media  
J. Amer. Ceram. Soc. 47, [10], (1964), 516-520.
- [SAT 84] M. SATO, K. SAITHO, T. TANAKA, S. OKUDA  
Abst. of the annual meeting of Japan ceram. Soc. (Jap. Ceram. Soc. 1984), 475.
- [SEN 65] P. SENNET, J.P. OLIVIER  
Colloidal dispersions - Electrokinetics effects and the concept of zeta potential  
Industrial and Engineering Chemistry. 57, [8], (1965) 32-50.
- [SOM 64] P. SOMASUNDARAN, T.W. HEALY, D.W. FUERSTENAU  
J. Phys Chem. 68, (1964), 3562.
- [STE 24] O. STERN  
Z. Elektrochem. 30, (1924), 508.
- [STE 92] L.C. STEARNS, J. ZHAO, M.P. HARMER  
Processing and microstructure development in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC "Nanocomposites"  
J. Euro. Ceram. Soc. 10, (1992), 473-477.

- [SUM 91] S. SUMITA, W.E. RHINE, H.K. BOWEN  
Effects of organic dispersants on the dispersion, packing, and sintering of alumina  
J. Amer. Ceram. Soc. 74, [9], (1991), 2189-2196.
- [TEW 52] S.N. TEWARI, S. GHOSH  
Acad. Sci. India. Proc., A21, (1952), 41.
- [VER 48] E.J.W. VERWEY, J.Th.G. OVERBEEK  
Theory of Stability of Lyophobic Colloids  
Elsevier, Amsterdam and New York (1948).
- [YEH 88] T.S YEH, M.D. SACKS  
Low-temperature sintering of aluminum oxide  
J. Amer. Ceram. Soc. 71, [10], (1988), 841-844.
- [YOP 64] J.A YOPPS, D.W. FUERSTENAU  
The zero point charge of oxides  
J. Coll. Sci. 19, (1964), 61-71.



Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris

N° d'ordre 123 TD

- Nom : François VALDIVIESO
- Spécialité : Sciences et Génie des Matériaux
- Titre : **Etude de la dispersion par voie aqueuse ou organique de mélanges de céramiques oxydes ou non-oxydes. Influence de la morphologie des grains.**
- Mots-clés : Suspensions,  $Al_2O_3$ , AlN, SiC, matériau composite  $Al_2O_3$ -AlON-SiC, plaquettes d'alumine rhéologie de barbotines chargées en matière sèche, granulométrie laser, sédimentation, micro-électrophorèse, défloculants polymériques ioniques et non-ioniques.

#### Résumé :

L'objectif de ce travail était d'améliorer les caractéristiques d'un matériau composite  $Al_2O_3$ -AlON-SiC, en étudiant les conditions de dispersion des poudres initiales en voie humide. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à la dispersion de l'alumine  $\alpha$  dans l'eau puis à l'influence de la morphologie de cette poudre sur la dispersion. Dans un second temps nous avons étudié l'influence de l'ajout d'une deuxième phase minérale (AlN) puis d'une troisième phase (SiC) à la suspension d'alumine en milieu organique.

Dans l'eau en particulier, les impuretés à la surface de la poudre (sodium) influencent la nature basique de la poudre d'alumine : lorsque la teneur en sodium dans la poudre augmente le Point de Charge Nulle se trouve déplacé vers les pH basiques. D'autre part le pH de la suspension détermine la configuration de la molécule du dispersant (P.A.A) et par conséquent la stabilité et l'état de dispersion du système. La morphologie de la poudre d'alumine n'apparaît pas comme un facteur important de la stabilité d'une suspension d'alumine. Mais il se serait plutôt la nature des phases ou des espèces chimiques (impuretés) à la surface des plaquettes qui seraient responsables de l'instabilité du système alumine poudre-alumine plaquettes (17% pds).

En milieu non aqueux, la nature chimique, et principalement le caractère acido-basique de chacun des constituants du système, joue un grand rôle au niveau des phénomènes d'adsorption des molécules dispersantes à la surface d'une poudre. En effet un dispersant acide aura une plus grande affinité avec une surface ayant un caractère basique et vice versa. L'alumine sera mieux défloculée par l'Ester Phosphorique que par le Polyvinylpyrrolidone, alors que dans le cas du carbure de silicium, qui a une surface acide, le Polyvinylpyrrolidone sera le dispersant le plus approprié.

L'optimisation de la dispersion d'un système unaire ( $Al_2O_3$ ) ou binaire ( $Al_2O_3$ -AlN) se traduit par une microstructure homogène du matériau densifié. Cependant lorsqu'on introduit une troisième phase (SiC) dans des conditions rhéologiques optimisées, le résultat en est un matériau présentant une microstructure inhomogène. Un traitement mécanique (attrition) de la suspension ternaire entraîne alors une meilleure homogénéité des différentes phases dans le matériau fritté.