

ECO-FRIENDLY ALUMINA SUSPENSIONS FOR TAPE CASTING PROCESS : IMPACT OF THE BINDER NATURE ON RHEOLOGICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

JEREMY MARIE^{1*}, JULIE BOURRET¹, PIERRE-MARIE GEFFROY¹,
VINCENT CHALEIX², THIERRY CHARTIER¹, AGNES SMITH¹

¹ Université de Limoges, SPCTS (UMR CNRS 7315), CEC, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges

² Université de Limoges, LCSN, FST, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges

Abstract : The aim of this study is focused on the elaboration of new bio-based alumina concentrated suspensions with rheological properties adapted to the tape casting process and with low environmental impact. Natural polymers extracted from plants were identified as promising candidates in order to substitute the classical organic additives. Aqueous suspensions were prepared from these bio-polymer additives. Finally, the rheological properties of the suspensions and the mechanical properties of the green and sintered tapes were determined in relation with the nature of bio-polymer additives.

Keywords : alumina, formulation, green chemistry, tape casting, rheology, mechanical properties

1.INTRODUCTION

Le coulage en bande est un procédé largement employé dans l'industrie céramique dans le but de réaliser des feuilles et fines bandes de céramique qui sont utilisées dans le domaine de la microélectronique ou en tant que membranes pour la séparation de gaz. La figure 1^[1] montre le dispositif expérimental du coulage en bande.

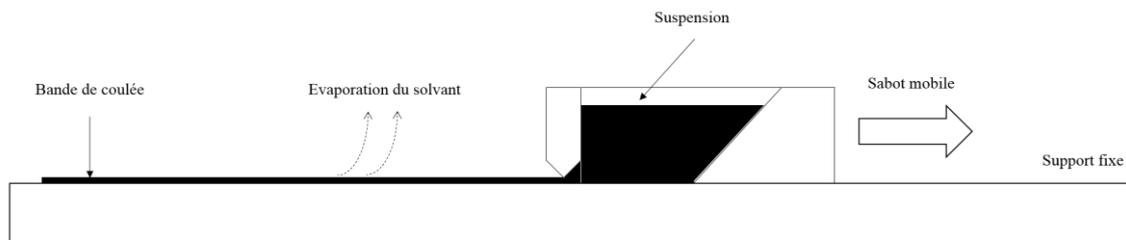


Fig.1. Dispositif expérimental du coulage en bande avec la bande coulée, le sabot et la suspension ainsi que le support fixe.

Les suspensions utilisées dans le procédé du coulage en bande sont classiquement composées d'une poudre céramique, d'un solvant, d'un dispersant, d'un liant et d'un plastifiant. Le liant et le plastifiant sont généralement des polymères issus de la pétrochimie et pourraient présenter des risques pour la santé de l'opérateur ou pour l'environnement (en particulier avec les solvants organiques). De plus, avec la réglementation REACH (Registration, Evaluation, Autorisation & restriction of Chemicals) en Europe, l'utilisation de certains de ces produits pourrait être interdite dans un futur proche.

L'objectif de ces travaux est donc de substituer tous les additifs venant de la pétrochimie par des additifs bio-sourcés qui ne présentent aucun risque pour la santé de l'opérateur et pour l'environnement. Cependant, les propriétés rhéologiques des suspensions céramiques nécessiteront d'être adaptées au procédé du coulage en

bande. Par ailleurs, les bandes crues devront être facilement manipulées et ne présenter ni craquelures, ni bulles. Les bandes frittées devront être denses.

2. METHODES EXPERIMENTALES

2.1. Matières premières

La poudre utilisée dans cette étude a été l'alumine P172SB (Alteo, Pechiney, France). La taille moyenne des particules est de $0,1 \mu\text{m}$ et la surface spécifique est de $7,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Deux dispersants ont été sélectionnés pour stabiliser les suspensions d'alumine : un dispersant de polyméthacrylate d'ammonium (Darvan C-N, Vanserbilt Minerals, LLC) qui est bien connu pour disperser l'alumine dans l'eau^[2] et un dispersant de lignosulfonate d'ammonium (Arbo T11 N5, Tembec Avebene) extrait du pin maritime des Landes.

Du glycérol (Pro Labo) a été utilisé comme plastifiant et le Byk LPC 22787 (Byk Chemie, Allemagne) a été ajouté comme anti-moussant.

Enfin trois liants biosourcés ont été identifiés comme liants potentiels pour le procédé du coulage en bande :

- La pectine de citron fourni par Alfa Aesar
- La cellulose microcristalline (Arbocel P4000) fourni par Rettenmaier
- Le psyllium issu du Plantago (Psyllium P99) fourni par Rettenmaier

La pectine est très utilisée dans l'industrie agroalimentaire en tant qu'agent stabilisant dans les confitures, les gelées, les conserves, etc... Les principales sources de pectines commerciales sont le marc de pomme, la pulpe et la peau de citron, et la pulpe des betteraves sucrières^[3]. Dans ces travaux, une pectine de citron hautement méthoxylée a été utilisée.

La cellulose microcristalline est, quant à elle, fortement utilisée dans l'industrie cosmétique en tant qu'épaississant ou liant, dans l'industrie agroalimentaire en tant que stabilisant ou émulsifiant, et dans les domaines de la défense et de la médecine. La cellulose microcristalline est actuellement obtenue à partir de différentes sources cellulosiques, le bois et le coton sont les principales sources de fibres cellulosiques. La cellulose microcristalline est souvent obtenue après l'hydrolyse de la cellulose pure^[4].

Enfin, le psyllium est le nom commun pour désigner les plantes de Plantago et de Plantago ovata. Ces plantes produisent des graines qui sont récupérées et broyées mécaniquement en une fine poudre soluble dans l'eau. L'Inde est le plus gros fournisseur de psyllium avec 85% de la production mondiale. Le psyllium est très utilisé dans les domaines de l'agroalimentaire (par exemple en tant que stabilisant pour les glaces) et pharmaceutique^[5].

2.2 Protocole expérimental : préparation des suspensions et des bandes d'alumine

Des travaux antérieurs^[6] ont permis de valider le protocole présenté en figure 2.

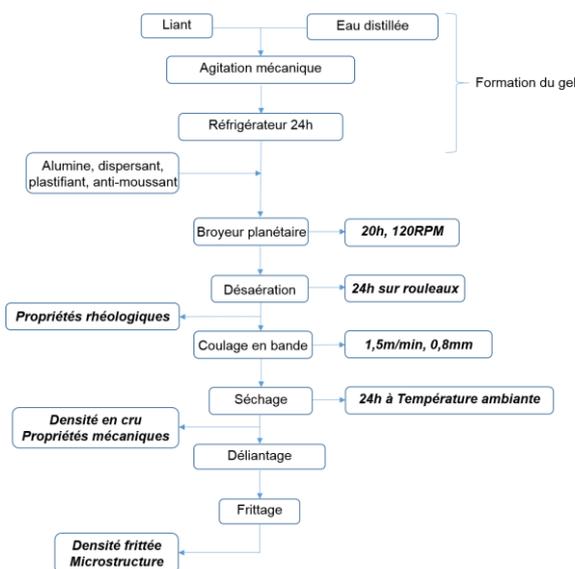


Fig.2. Schéma du protocole pour la préparation de suspensions et la réalisation des bandes d'alumine.

Tout d'abord, le liant doit être solubilisé dans de l'eau distillée à 60 °C (dissolution à froid pour le psyllium) sous agitation mécanique. Après dissolution totale du liant, la solution est refroidie au réfrigérateur à 5°C pendant 24 heures. Ensuite, l'alumine, le dispersant, le glycérol et l'anti-moussant sont ajoutés au gel et mélangés au broyeur planétaire pendant 20 heures à 120 tr/min. Enfin, les suspensions sont désaérées sur des rouleaux pendant 24 heures. Les bandes sont coulées avec une vitesse de sabot de 1,5 m/min et une épaisseur de 0,8 mm. Cela correspond à un taux de cisaillement d'environ 35 s⁻¹. Les bandes sont séchées à température ambiante. Puis, le déliantage est réalisé entre 100 °C et 600 °C avec une faible vitesse de montée en température (1 °C/min). Finalement, le traitement thermique est réalisé en deux étapes: (i) 1200 °C (pré-frittage pour transporter les bandes dans le four de frittage) et (ii) 1600 °C pendant une heure avec une montée en température de 10 °C/min.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Efficacité de dispersion du Lignosulfonate d'ammonium

Des mesures de potentiel Zêta en fonction du pH ont été réalisées pour évaluer l'intensité des forces électrostatiques répulsives entre les particules d'alumine en suspension. La figure 3 montre le potentiel zêta de trois suspensions d'alumine en fonction du pH : une suspension d'alumine sans dispersant, une suspension d'alumine avec du lignosulfonate d'ammonium et une suspension d'alumine avec du polyméthacrylate d'ammonium.

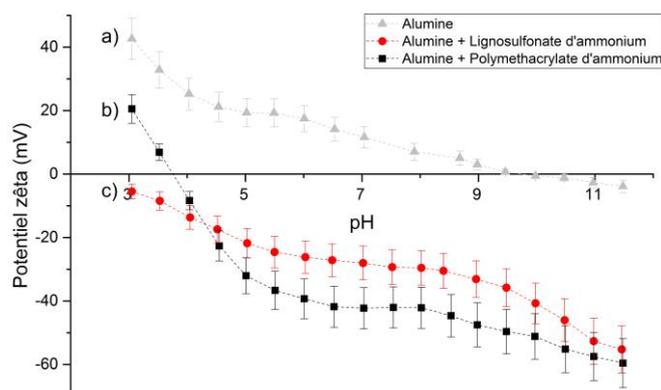


Fig.3. Potentiel zêta en fonction du pH pour des suspensions aqueuses a) d'alumine, b) d'alumine en présence de polyméthacrylate d'ammonium et c) d'alumine en présence de lignosulfonate d'ammonium.

Au pH « naturel » des suspensions qui se situe entre 7 et 9, les valeurs de potentiel zêta pour l'alumine dispersée avec le polyméthacrylate d'ammonium et pour l'alumine dispersée avec le lignosulfonate d'ammonium ne sont pas très éloignées. Cela montre que le lignosulfonate d'ammonium est un dispersant efficace pour les suspensions aqueuses d'alumine.

3.2 Composition et rhéologie des suspensions formulées, densité des bandes frittées

Trois suspensions ont été réalisées avec les trois liants et le protocole présentés précédemment. La composition massique des suspensions est la suivante :

Tableau 1. Composition des suspensions A, B et C formulées respectivement avec la pectine de citron, la cellulose microcristalline et le psyllium.

	Suspension A	Suspension B	Suspension C
Alumine	40,00 %	40,00 %	40,00 %
Lignosulfonate d'ammonium	0,40 %	0,40 %	0,40 %
Eau	55,10 %	53,10 %	55,58 %
Pectine de citron	1,10 %	/	/
Arbocel P4000	/	1,60 %	/
Psyllium P99	/	/	0,56 %
Glycérol	3,30 %	4,80 %	3,36 %
Byk LP-C 22787	0,10 %	0,10 %	0,10 %

Ces suspensions ont été caractérisées par des mesures de rhéologie, la figure 4 montre les résultats :

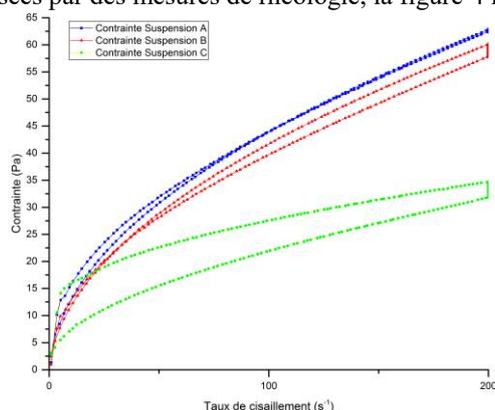


Fig. 4. Contrainte en fonction du taux de cisaillement pour les suspensions A, B et C.

Les suspensions formulées ont un comportement rhéofluidifiant avec une faible viscosité. Ce comportement est totalement adapté pour le coulage en bande.

Les bandes en cru peuvent être facilement manipulées et transportées. La densité des bandes frittées à 1600 degrés pendant une heure a été mesurée. Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Densité des bandes frittées réalisées avec les suspensions A, B et C.

	Suspension A	Suspension B	Suspension C
Densité (1600°C, 1h)	93 %	90 %	94 %

Les densités obtenues sont proches des valeurs optimales mais légèrement inférieures aux valeurs obtenues avec les additifs traditionnels (densités supérieures à 95%).

4. CONCLUSIONS

Ces travaux montrent qu'il est possible d'obtenir des bandes denses par coulage en bande en milieu aqueux en utilisant des additifs biosourcés. Le lignosulfonate d'ammonium semble être une alternative intéressante aux dispersants traditionnels.

Différents liants provenant de différentes ressources naturelles ont été identifiés comme des candidats prometteurs au remplacement des liants pétrosourcés. La rhéologie des suspensions formulées avec ces liants est totalement adaptée au procédé du coulage en bande. De plus, les bandes en cru et frittées obtenues avec ces liants présentent des propriétés mécaniques intéressantes.

Finalement, ces travaux suggèrent une nouvelle approche dans le domaine des procédés céramiques avec l'association intéressante de la biochimie et la chimie inorganique.

RÉFÉRENCES

- [1] T. Chartier, Ceramic forming processes, in: P. Boch, J.-C. Nièpce (Eds), Ceramic Materials, Processes, Properties and Applications, ISTE Ltd (2007) 123-194.
- [2] B.P. Singh, S. Bhattacharjee, L. Besra, D.K. Sengupta, Electrokinetic and adsorption studies of alumina suspensions using Darvan C as dispersant, Journal of Colloid and Interface Science 289 (2) (2005) 592–596.
- [3] L. Wicker, Y. Kim, Pectin and Health, in: B. Caballero, P. M. Finglas, F. Toldrà (Eds.), Encyclopedia of Food and Health, Volume 4, first ed., Academic Press (2016) 289-293.
- [4] D. Trache, M. Hazwan Hussin, C. Tan Hui Chuin, S. Sabar, M. R. Nurul Fazita, O. F. A. Taiwo, T. M. Hassan, M. K. M. Haafiz, Microcrystalline cellulose: Isolation, characterization and bio-composites application – A review, International Journal of Biological Macromolecules 93 (2016) 789-804.
- [5] R. Masood, M. Mirafteb, Psyllium: Current and Future Applications, Medical and Healthcare Textiles (2010) 244-253.
- [6] J. Marie, J. Bourret, P.-M. Geffroy, A. Smith, V. Chaleix, T. Chartier, Eco-friendly alumina suspensions for tape-casting process, in press in Journal of the European Ceramic Society (2017).