

DISPERSION OF PHYLLOSILICATES AND SINTERING OF SILICATED CERAMICS : FORMULATION – SHAPING PROCESS – PROPERTIES

HOUTA NADIA¹, LECOMTE-NANA GISELE-LAURE^{1,2},
TESSIER-DOYEN NICOLAS^{1,3}, PEYRATOUT CLAIRE^{1,2}

¹ *Laboratoire SPCTS, Centre Européen de la Céramique - 12 Rue Atlantis
87068 Limoges cedex, France*

² *Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI), Centre Européen de la
Céramique - 12 Rue Atlantis 87068 Limoges cedex, France*

³ *IUT du Limousin – Département Génie Mécanique et Productique, allée André Maurois
87065 Limoges cedex, France*

Abstract: This study aims at i) studying the rheological behavior of suspensions based on kaolin and halloysite, ii) shaping textured ceramics by tape-casting and (iii) determining stress to rupture values after different thermal treatments. Main results revealed that 0.2 mass% is the suitable amount for the best dispersion. Moreover, halloysite nanotubes increase significantly mechanical properties after 1200°C.

Mots-clés: halloysite, dispersion, texturation, stress to rupture

1. INTRODUCTION

Les phyllosilicates constituent une source abondante de matières premières offrant une large plage d'applications aussi bien de grande diffusion (arts de la table, matériaux de construction...) que de niches (composants diélectriques, membranes de filtration...). Des formulations basées sur des mélanges d'un kaolin avec une halloysite [1] ont été mises au point. De formule chimique identique, ces deux phyllosilicates présentent pourtant une morphologie à l'échelle micrométrique bien différente (en forme de plaquettes pour les particules de kaolinite et de tubes pour l'halloysite). Si les propriétés et le comportement en température des matériaux monophasés de ce type sont bien connus, peu d'études concernent la compréhension de mélanges mixtes.

2. METHODES EXPERIMENTALES

Le dispositif de mesure choisi (rhéomètre AR 1500 Ex - TA Instruments) présente une géométrie plan/plan de 40 mm de diamètre et l'entrefer a été fixé à 1 mm. Les essais ont été réalisés en mode écoulement à 20°C en appliquant une montée linéaire de la contrainte jusqu'à la contrainte maximale en 90 s suivi d'un palier pendant 30 s avant d'imposer finalement une descente linéaire de la contrainte pendant 90 s jusqu'à 0 Pa. Les tests de flexion biaxiale (configuration piston sur anneau) ont été effectués sur une machine d'essais mécaniques universels « Lloyd Easy Test 2 » paramétrée en compression.

3. PRINCIPAUX RÉSULTATS OBTENUS ET DISCUSSION

La première partie de l'étude a concerné la dispersion de suspensions ne contenant qu'un seul constituant (soit le kaolin, soit l'halloysite) en contrôlant la granulométrie des poudres initiales, la rhéologie et en effectuant des mesures de charges de surfaces [2]. Le Dolaflux (dispersant assimilé à un acide humique) s'est avéré être particulièrement bien adapté puisqu'il tend à réduire la taille des agglomérats, à diminuer la viscosité des suspensions et à augmenter la valeur absolue du potentiel zêta. La Figure 1 de la page suivante montre l'influence de la teneur en Dolaflux sur la viscosité η des suspensions mixtes kaolin/halloysite notées $K_{100-x}H_xD_t$ avec K et H le kaolin et l'halloysite, x variant de 0 à 50 % en masse d'halloysite et t de 0,1 à 0,3 % en masse en Dolaflux (proportions exprimées par rapport à la teneur en matière première sèche, soit 62,5 %). Quelle que soit la quantité x d'halloysite, la dispersion des suspensions semble optimisée (viscosité minimale) en présence de 0,2 % en masse de Dolaflux (Figure 1).

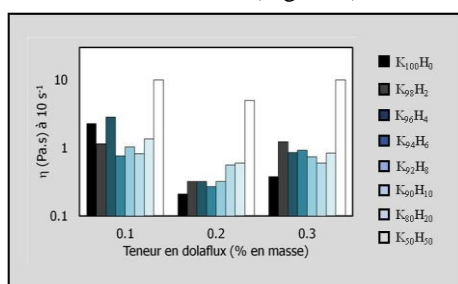


Fig. 1 Influence de la teneur en Dolaflux sur la viscosité η des suspensions mixtes $K_{100-x}H_xD_t$

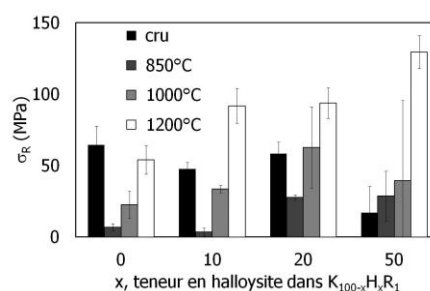


Fig. 2 Influence de la teneur en halloysite et du traitement thermique sur la contrainte à la rupture σ_R

Une suspension mixte kaolin-halloysite dont les surfaces spécifiques correspondent respectivement à 10 et 28 $m^2.g^{-1}$ nécessite une quantité de dispersant plus importante qu'une suspension ne contenant que du kaolin. En réalité, compte tenu de la morphologie tubulaire de l'halloysite, la surface développée par ces particules n'est pas entièrement disponible lors de l'adsorption du dispersant. C'est probablement la raison pour laquelle 0,2 % de Dolaflux apparaît comme la quantité optimale requise pour garantir la parfaite dispersion des suspensions $K_{100-x}H_x$. La seconde partie de cette étude a consisté à optimiser les formulations des suspensions afin d'obtenir des matériaux texturés à haute résistance mécanique par le procédé de coulage en bande. Les valeurs de contrainte à la rupture des matériaux en cru ont été comparées à celles des matériaux frittés conventionnellement à différentes températures. La nomenclature des matériaux est notée $K_{100-x}H_xR_1$ avec K, H, R et x le kaolin, l'halloysite, le ratio liant/plastifiant et x la teneur en halloysite {0 ; 10 ; 20 ; 50 % en masse}. En l'absence de traitement thermique, la présence d'halloysite ne semble pas être bénéfique au renforcement de ces matériaux (valeurs de contrainte à la rupture de $K_{100}H_0R_1$ et $K_{50}H_{50}R_1$ respectivement égales à 65 et 17 MPa) et un traitement modéré à 850°C est encore plus préjudiciable (élimination du liant, retrait associé à la perte d'eau et déshydroxylation). Au-delà, plus la température de traitement thermique augmente et plus les bandes subissent une réorganisation structurale et une densification importante, d'où l'augmentation de la contrainte à la rupture. A 1200°C, la présence d'halloysite est propice au renforcement ($\sigma_R \approx 130$ MPa pour $K_{50}H_{50}R_1$).

4. CONCLUSION

Une teneur en Dolaflux égale à 0,2 % en masse s'est avérée être la quantité de dispersant optimale permettant de minimiser la viscosité des suspensions et d'augmenter la valeur absolue du potentiel zêta. Une proportion en halloysite de l'ordre de 50 % en masse semble propice au renforcement des matériaux traités à 1200°C puisque les valeurs de contrainte à la rupture de $K_{100}H_0R_1$ et $K_{50}H_{50}R_1$ valent respectivement 54 et 130 MPa.

RÉFÉRENCES

- [1] D. Rawtani and Y. K. Agrawal, "Multifarious applications of halloysite nanotubes: A review," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 282–295, 2012.
- [2] N. Houta, G. L. Lecomte-Nana, N. Tessier-Doyen, and C. Peyratout, "Dispersion of phyllosilicates in aqueous suspensions: Role of the nature and amount of surfactant," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 425, pp. 67–74