

Mise en œuvre des Matériaux-I
- **Les Céramiques** -

Transformation des poudres

*Partie 2: Forces interparticulaires et
stabilité des dispersions
(sera approfondi en Nanotechnology MICRO-530)*

M. Stuer & P. Bowen



diapos effectives: **23**
(sans pages de gardes, questionnaires, ...)

Les cinq grands thèmes du cours



Sommaire

*What's on the
- MENU -
today ?*



- ◆ Définition et étapes de formulation d'une dispersion
- ◆ Angle de contact et mouillage d'une poudre
- ◆ Dispersion - désagglomération
- ◆ Stabilité colloïdale (e.g. stabilité de dispersion)
 - Forces d'attraction – van der Waals
 - Forces de répulsion - électrostatiques et stériques
 - Evaluation de la stabilité colloïdale

Objectifs d'apprentissage:

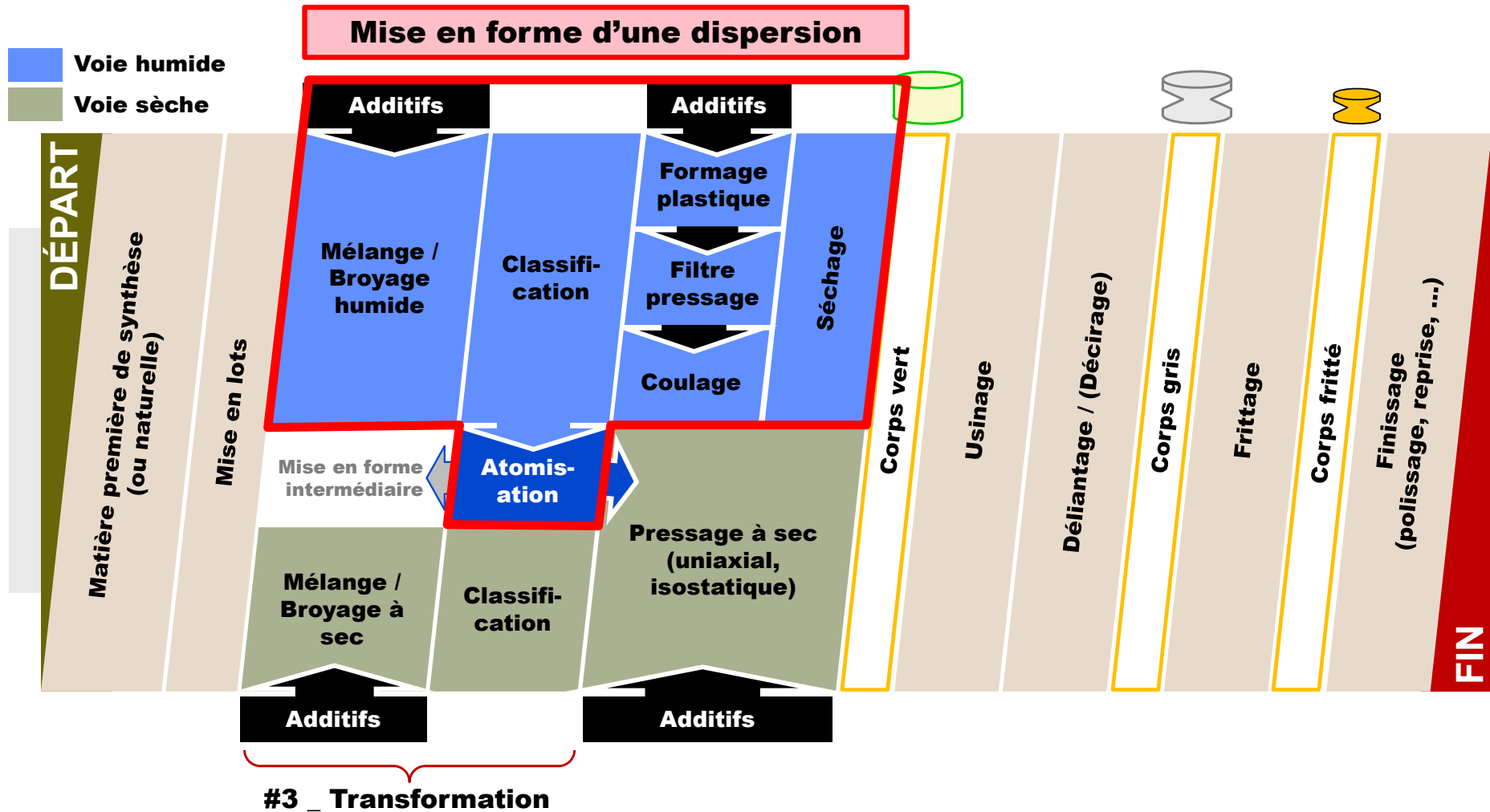
- ◆ Terminologie et étapes de formulation de dispersion
- ◆ Connaître les origines et les effets des forces interparticulaires principales
- ◆ Savoir estimer les conditions de dispersion à l'aide d'outils
- ◆ Savoir anticiper l'effet d'un changement des conditions de dispersion sur sa stabilité

Généralités sur la dispersion des poudres

M. Stuer & P. Bowen



Pourquoi disperser des poudres?



Dispersions? Quelques informations!

♦ **Dispersion (ou suspension):**

Mélange (homogène) de particules solides dans un liquide dispersant (à ne pas confondre avec une solution où la poudre serait dissoute!)

♦ **Pourquoi?**

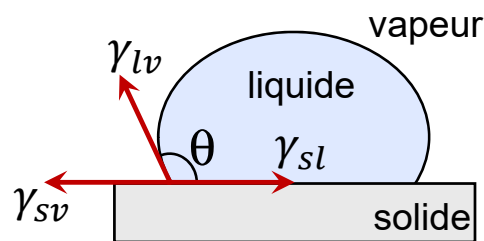
Beaucoup de processus de transformation et de mise en forme de poudres céramiques font appel à des dispersions

♦ **Étapes** de préparation d'une dispersion (ou pâte):

- 1. Mouillage** de la surface de la poudre par le liquide → liquide, surfactant
- 2. Dispersion** de la poudre dans le volume de ce liquide → mélange, agitation
- 3. Rupture** des agglomérats et agrégats
→ $F_{AG} < 2.5$ broyage rotatif
→ $F_{AG} > 5$ attrition, ultrasons
- 4. Stabilisation** de la dispersion
→ éviter l'agglomération ou la séparation des phases par sédimentation

Mouillage: Importance de l'angle de contact

- ♦ Pour former une dispersion, il faut que le **liquide mouille** la poudre ($\theta < 90^\circ$):



$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}$$

éq. de Young

Pour **améliorer le mouillage**, on réduit:

- γ_{lv} en changeant le **liquide** dispersant
- γ_{sl} en ajoutant un **surfactant** (tensioactif)
- ♦ De manière **générale**:
 - **oxydes** (ioniques) avec surfaces polaires
→ liquides dispersants **polaires** (**eau**, éthanol)
 - **carbures et nitrures** (plus covalentes que les oxydes) avec surfaces moins polaires
→ liquides dispersants **apolaires** (p.ex. hexane)



Stabilisation: Stabilité colloïdale - terminologie

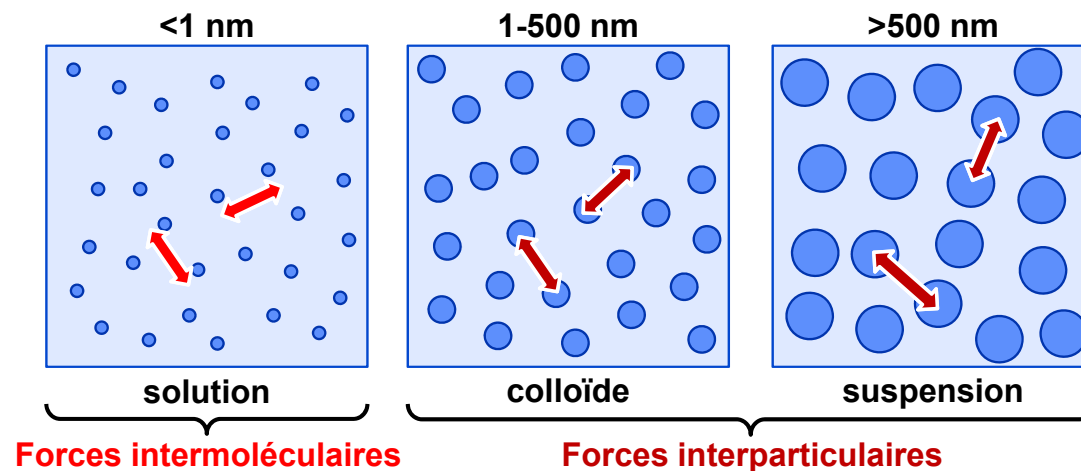
- ♦ La **stabilisation de dispersions** a été **intensément étudiée** pour des **systèmes colloïdaux**

(= particules $< 0.5 \mu\text{m}$ où les forces d'agitation thermique (kT) l'emportent sur la gravité)

- ♦ Selon la taille des particules, il faudrait distinguer entre
 - stabilité de dispersion (générale, toutes tailles de particules) ou
 - stabilité colloïdale (spécifique, tailles de particules $< 0.5 \mu\text{m}$)

Ici, nous **adopterons** le terme « **stabilité colloïdale** » de manière **indifférente**

(même si nos particules ne seront pas toujours dans le domaine colloïdal)



Stabilisation: La stabilité colloïdale – les **forces principales**

1. Gravité: Peut provoquer la **sédimentation** rapide pour des **particules > 1µm**

2. Forces interparticulaires: Peuvent favoriser la **réagglomération**

Forces traitées (suite)

– **Attractives** ($V(h)_A$)



• **Van der Waals** ($V(h)_{vdW}$)

• Particules magnétiques (magnétiques, $V(h)_M$)

• Particules avec charges de signe opposé

– **Répulsives** ($V(h)_R$)



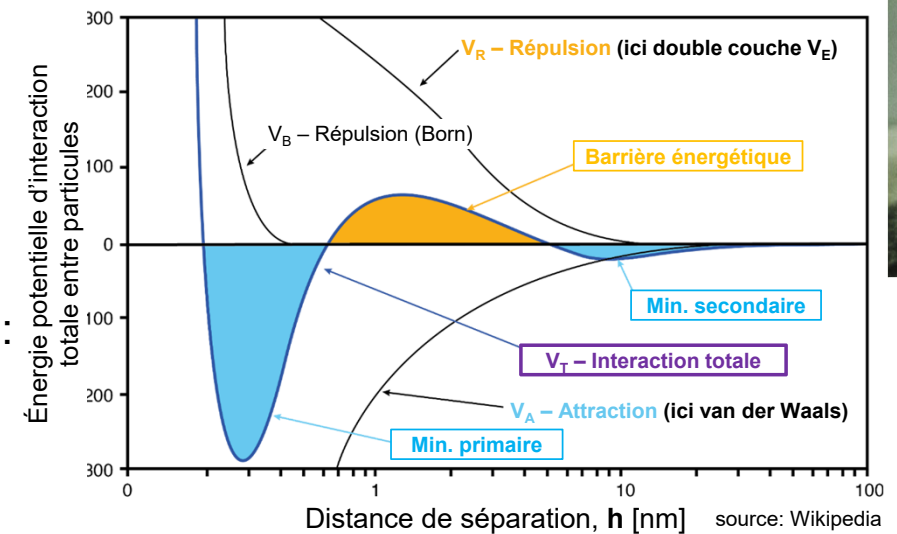
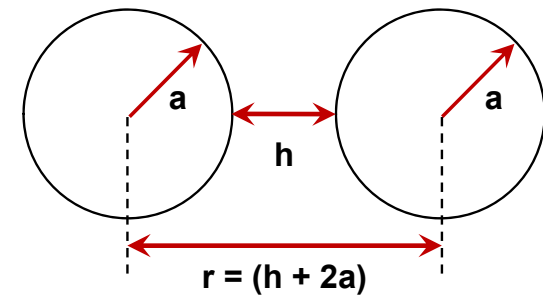
• Particules avec **charges de même signe**
(électrostatiques, $V(h)_E$)



• **Molécules adsorbées**
(stériques, $V(h)_S$)

L'**énergie potentielle totale** (ou potentiel)
d'interaction ($V(h)_T$) est la **somme des contributions** individuelles selon la **théorie DLVO**:

$$V(h)_T = \underbrace{V(h)_{vdW} + \dots}_{V(h)_A} + \underbrace{V(h)_E + V(h)_S + \dots}_{V(h)_R}$$



Stabilité colloïdale: Forces (attractives) de van der Waals

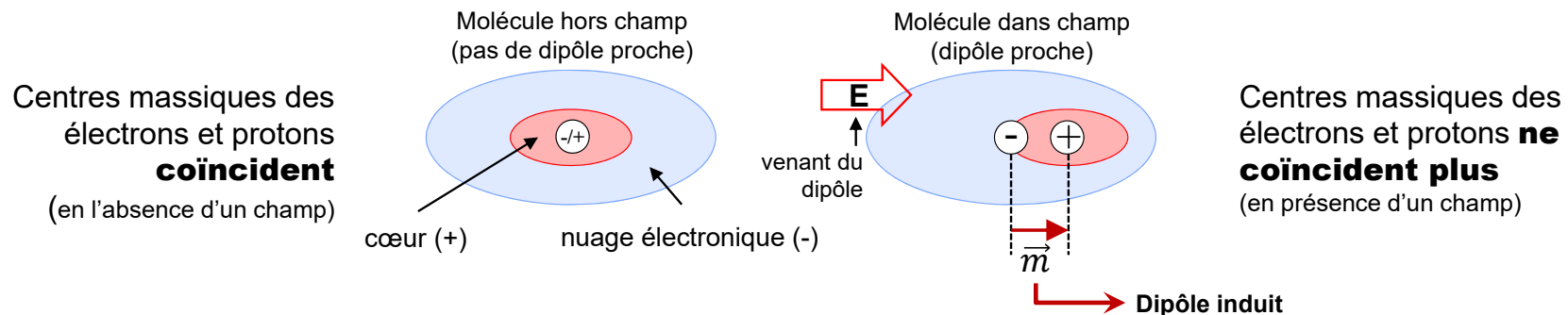
M. Stuer & P. Bowen



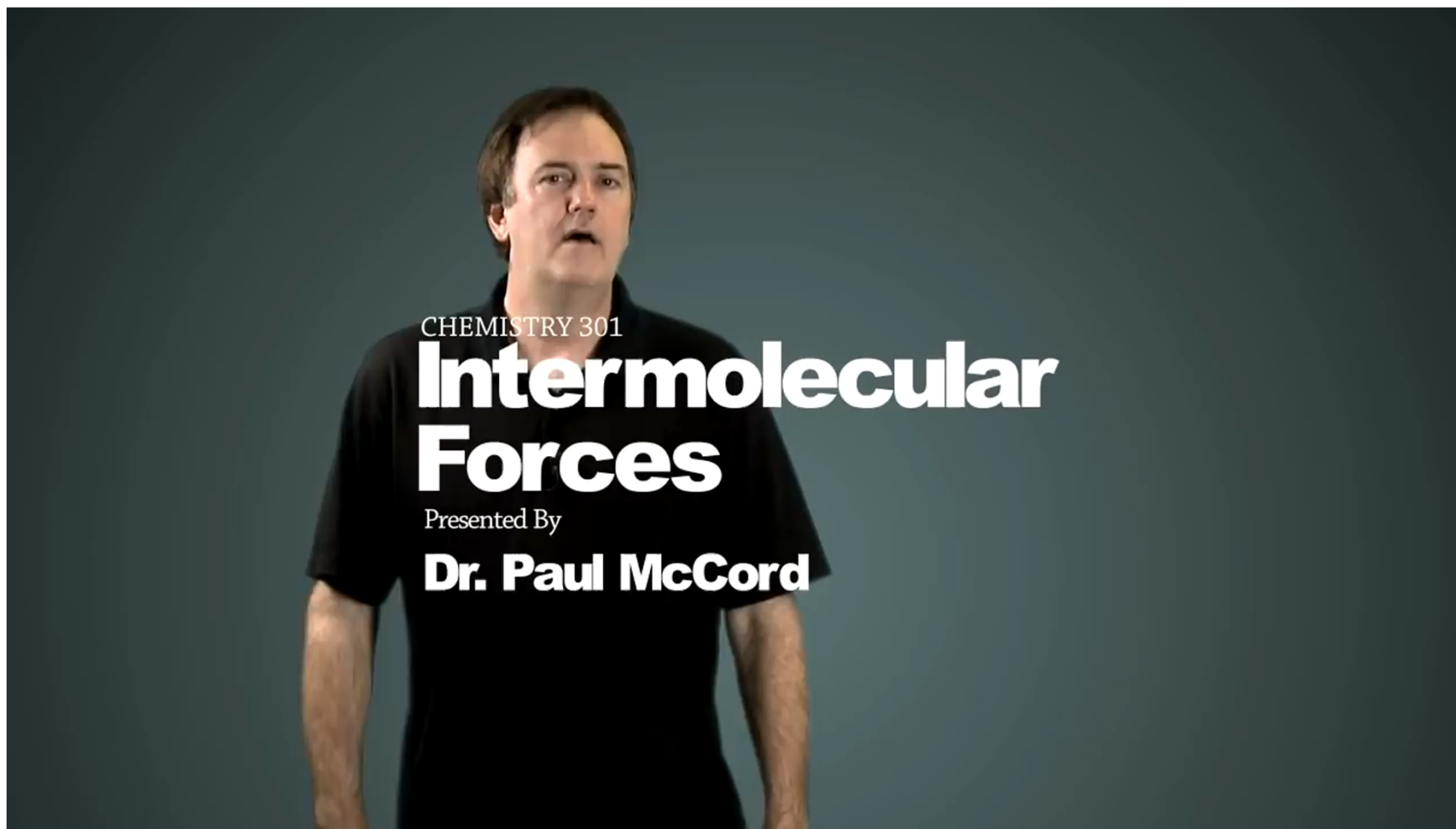
Forces attractives de van der Waals

- ♦ **Forces** (attractives) de **van der Waals** (forces intermoléculaires)
 - **Toujours attractives entre particules du même matériau!**
 - Dues à des **interactions entre dipôles** induits (p. ex. CH_4 apolaire) ou permanents (p.ex. H_2O polaire → liaison hydrogène (aussi appelée « pont hydrogène »))
 - **3 types** (dans l'ordre de forces d'interaction décroissantes):
 - Dipôle-dipôle: interaction en dipôles permanents (forces de **Keesom**)
 - Dipôle-dipôle induit: induit par dipôles permanents (forces de **Debye**)
 - Dipôle induit-dipôle induit: dipôles instantanés (forces de **London** ou de dispersion)

Dipôle-dipôle induit



Forces attractives de van der Waals



M. Stiller & P. Bowen

01/12/2023

Source: https://youtu.be/S8QsLUO_tgQ

À voir aussi:
<https://youtu.be/nvJv6mCmk68> | <https://youtu.be/ODnqtf3aAvw>

Forces attract.

**Comment passer de
forcer intermoléculaires
attractives à forces
interparticulaires
attractives?**

M. Stuer & P. Bowen



Comment appliquer forces de van der Waals sur particules?

♦ Solution: Approche de Hamaker

Énergie attractive **totale entre particules** est la **somme des énergies d'interaction** des molécules d'une particule avec les molécules de l'autre particule

$$V_A(h) = -A \cdot H(h, \text{forme})$$

- A : constante de Hamaker
- H : facteur géométrique
- h : distance de séparation entre particules

- A dépend des **propriétés diélectriques** (\sim polarisabilité) des particules ainsi que du **milieu continu** les séparant sur tout le spectre électromagnétique
Exemple: Alumine (Al_2O_3) dans l'eau: $A = 25.5 \times 10^{-21} \text{ J}$
- H dépend de la **forme, morphologie, taille, séparation** des particules, ainsi que de l'**orientation** des particules si leur forme est non-symétrique

Comment appliquer forces de van der Waals sur particules?

♦ Limitations:

– Effets de retardation:

Avec une **distance croissante** entre molécules/particules, il y a un **déphasage de corrélation entre dipôles**. In en suit que les forces de van der Waals décroissent plus rapidement que prédites selon l'approche de Hamaker (surtout à des distances larges)

– Effets d'écrantage:

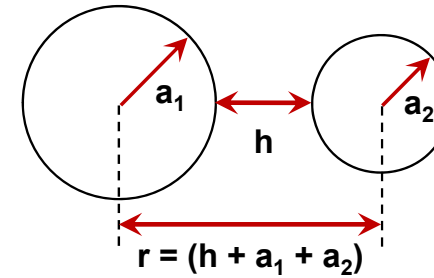
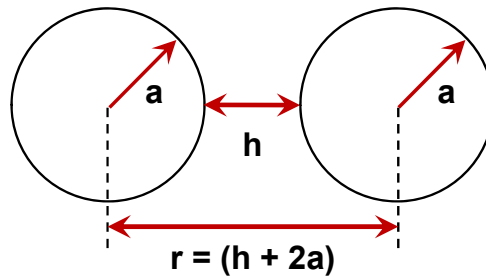
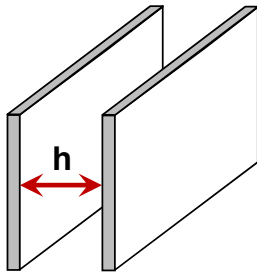
En présence d'une **forte concentration en électrolyte** les **effets des dipôles sont réduits** en raison d'un effet d'écrantage

Les interactions de **van der Waals** sont en réalité un **problème à corps multiples**. Une approche **plus rigoureuse** est l'**approche de Lifshitz** (basée sur la mécanique quantique).

En raison de la simplicité et des erreurs acceptables dans beaucoup de situations, l'approche de **Hamaker reste très populaire !**

Approche de Hamaker – informations pratiques

- ◆ Facteurs géométriques H pour géométries courantes:

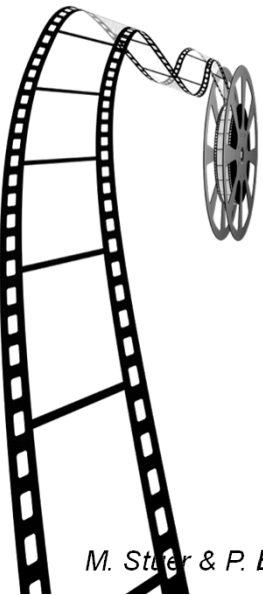


Forme	Facteur géométrique H
Plaques planes parallèles (semi-infinies)	$\frac{1}{12\pi h^2}$ (par unité de surface!)
Sphères identiques (rayon a)	$\frac{1}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right]$
Sphères différentes (rayon a_1 et a_2)	$\frac{1}{6} \left[\frac{2a_1 a_2}{r^2 - (a_1 + a_2)^2} + \frac{2a_1 a_2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} + \ln \frac{r^2 - (a_1 + a_2)^2}{r^2 - (a_1 - a_2)^2} \right]$

Van der Waals et les secrets du Gecko

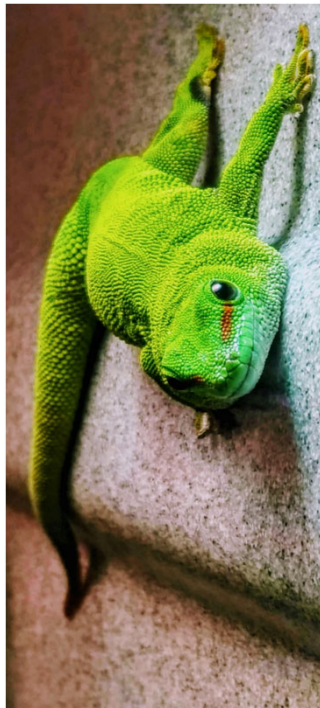


Forces attract.

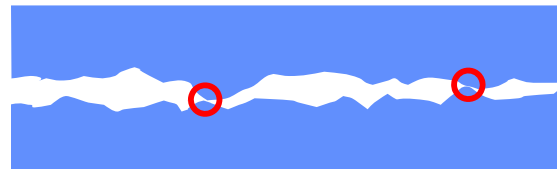


Van der Waals et les secrets du Gecko

- ♦ La **structure des pieds** du Gecko permet d'établir des **milliers de points de contacts** au contraire d'une surface ordinaire (p.ex. notre peau).
 - ➔ Les **forces de van de Waals** de chaque point de contact **s'additionnent !**
 - ➔ En plus il y a aussi des forces électrostatiques... (<https://doi.org/10.1098/rsif.2014.0371>)

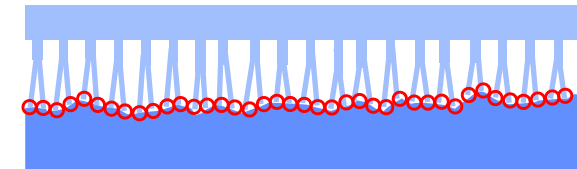


Surfaces ordinaires

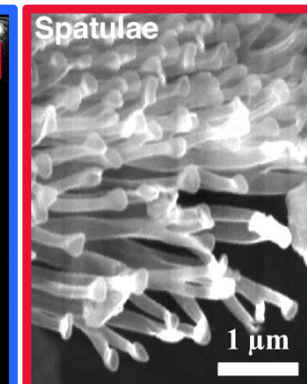
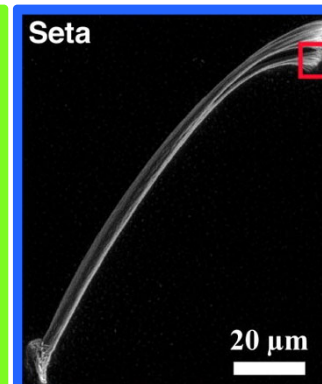
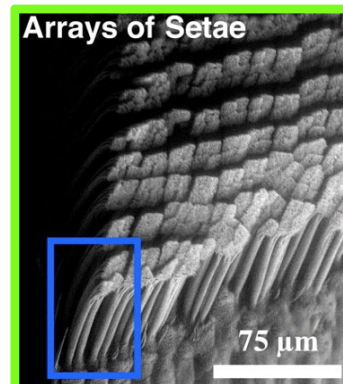
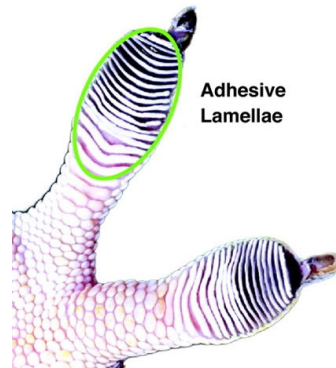


Peu de points de contact

Patte Gecko sur surface ordinaire



Beaucoup de points de contact



Stabilité colloïdale: Forces répulsives - électrostatiques -

M. Stuer & P. Bowen



Origines des forces répulsives électrostatiques

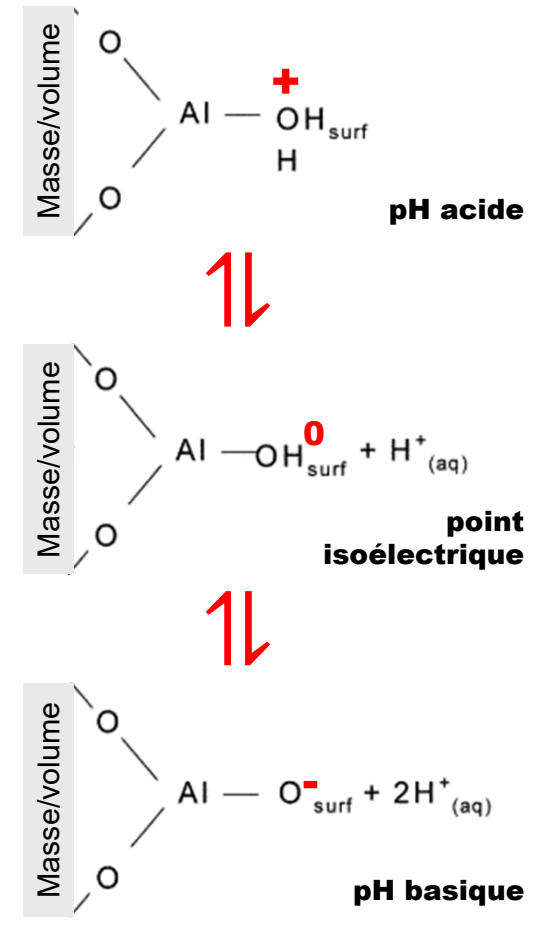
- ◆ Les forces électrostatiques sont dues à une **charge nette** (positive **ou** négative) apparaissant **à la surface des particules** en raison de:

- La **dissociation** d'espèces à la surface
- L'**adsorption** d'espèces chargées:
 - ions
 - molécules ou polymères dissociés

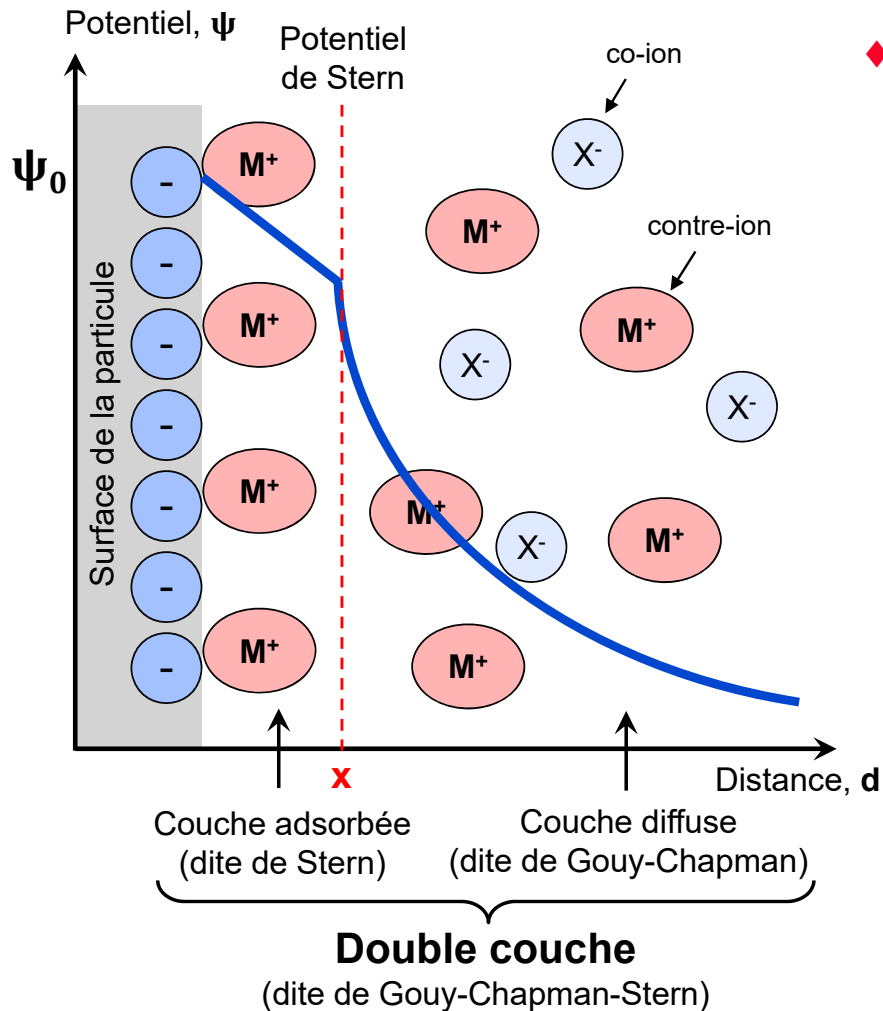
- ◆ Si la **charge des particules** est de **même signe** (sur toutes les facettes de la particule), les forces électrostatiques sont **répulsives**

- ◆ **Attention:** La répulsion n'est pas due à une force Coulombienne comme dans le vide !!! (voir suite)

Exemple d'évolution de charge de surface pour Al_2O_3



Le concept de la double couche



♦ La charge de surface des particules entraîne la formation d'un **nuage ionique** autour de la particule, dite la **double couche**. Elle est **formée par la:**

– Couche de Stern

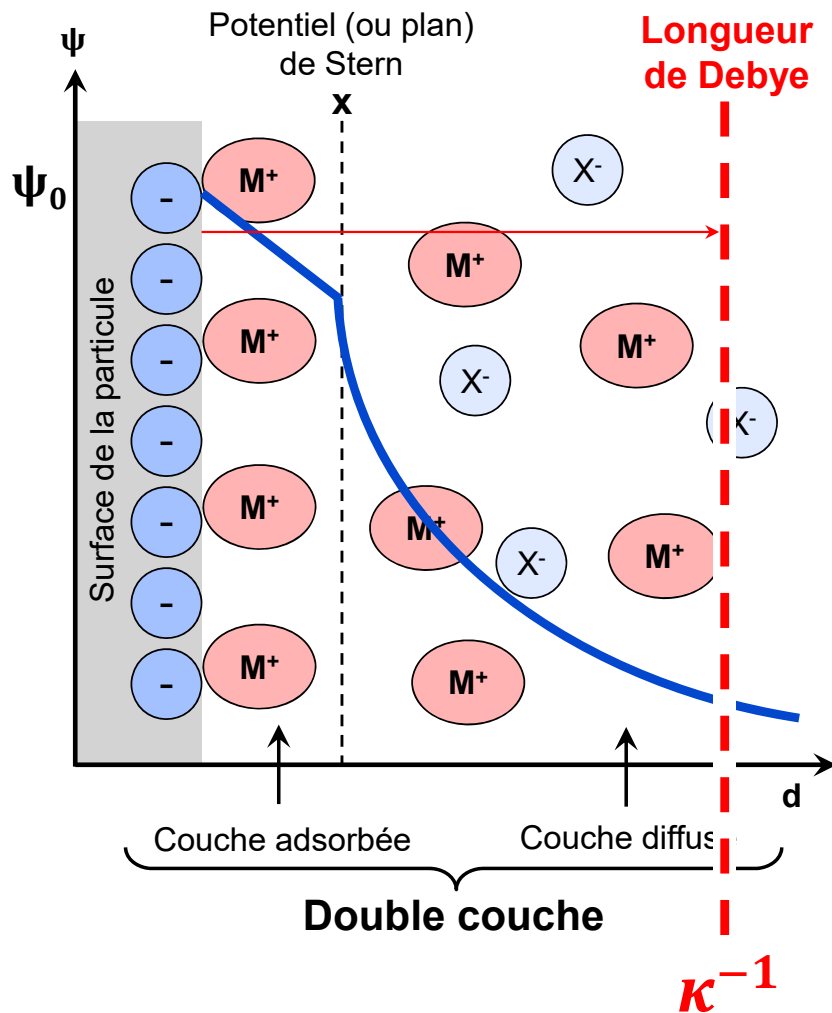
- **contre-ions adsorbés** (= ions avec signe opposé à la charge de surface)
- potentiel évolue de manière linéaire

– Couche de Gouy-Chapman

- **mélange** de contre-ions et de co-ions **diffus**
- potentiel évolue selon l'éq. de Poisson-Boltzmann (combinaison des équations de Boltzmann et de Poisson) dans la couche diffuse ($d \geq x$)
- l'approximation par champs moyens faite dans cette approche limite son domaine de validité (car les ions participent au champ...):

Limite de validité de l'éq. de Poisson-Boltzmann:
potentiels < 200 mV et **forces ioniques < 1 M**

Épaisseur de la double couche: La longueur de Debye



♦ La distance où le **potentiel** $\Psi(d) = \frac{1}{e} \Psi_0$ est définie comme étant l'épaisseur de la double couche. On appelle cette distance la **longueur de Debye**:

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2 \sum_i e^2 z_i^2 n_{i,b}}}$$

- $n_{i,b}$: concentration ionique des espèces de valence ionique z_i dans le vol. de la solution
- ε_0 : permittivité du vide
- ε_r : constante diélectrique relative du milieu continu

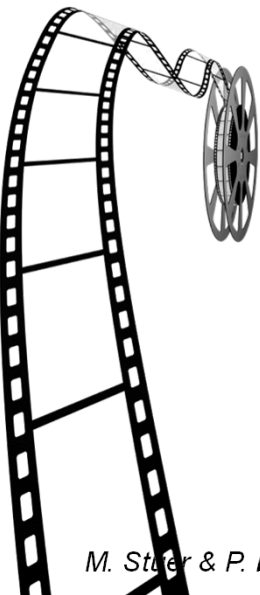
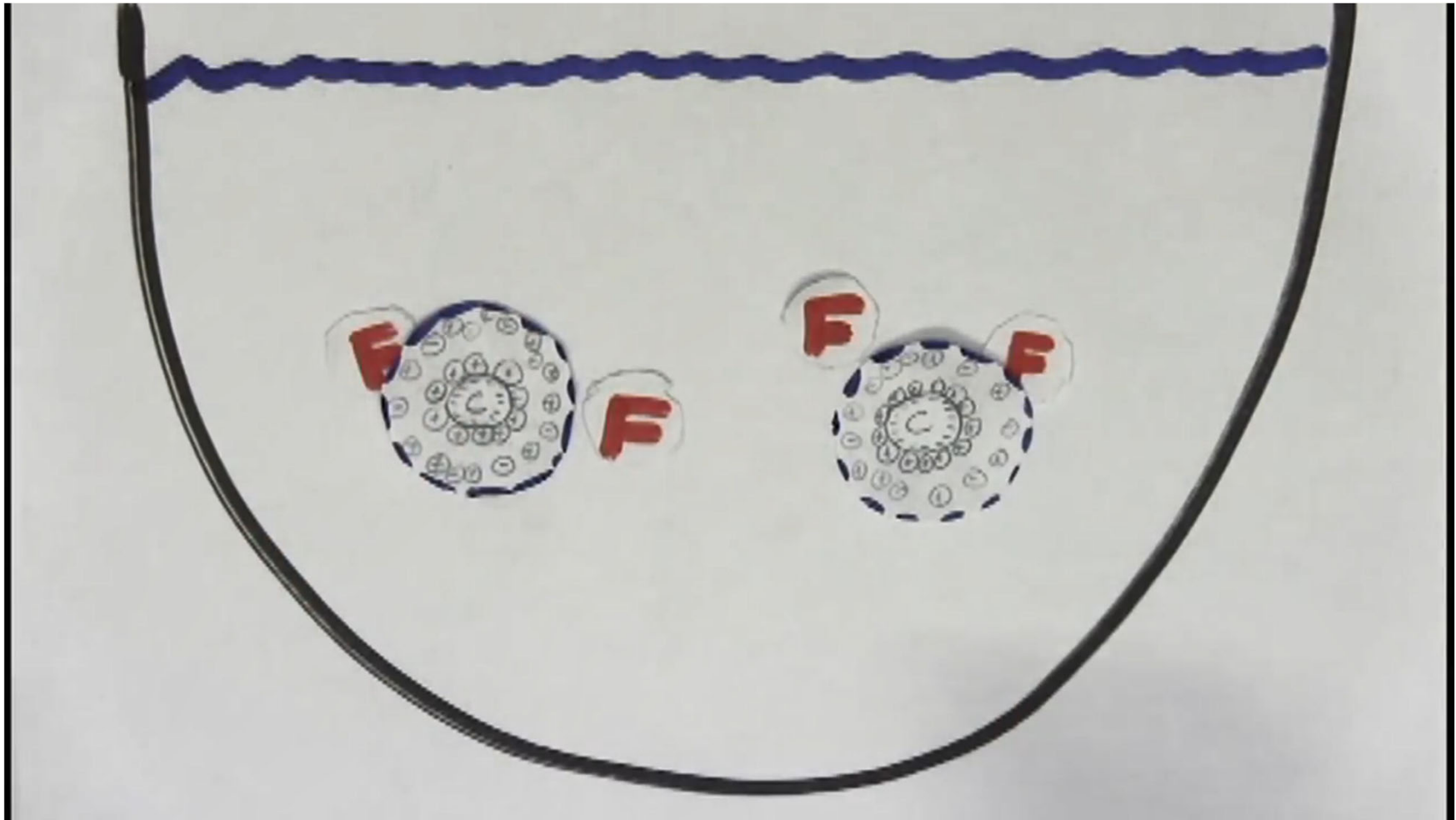
♦ La longueur de Debye (κ^{-1}) **dépend fortement** de la:

- **concentration** ionique
- **valence** ionique (règle de Schulze-Hardy)

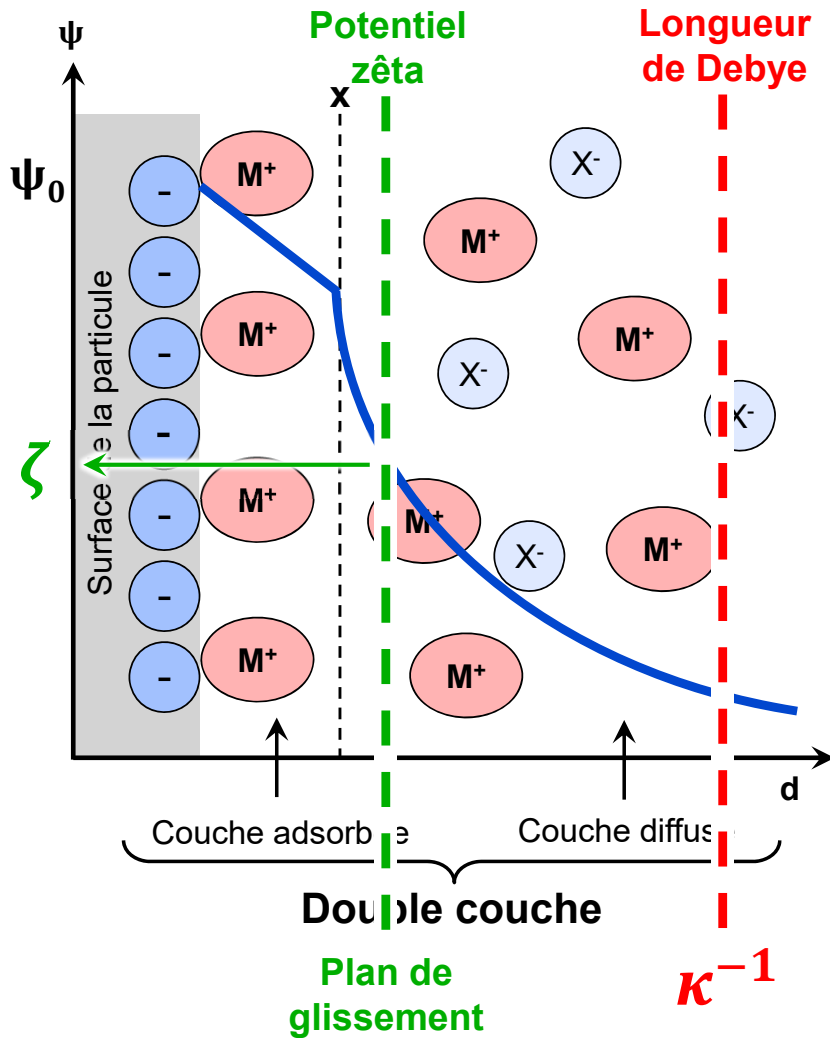
Evolution de κ^{-1} (en nm) en fonction de l'électrolyte:

Conc. (M)	Électrolyte (Valence _{anion} :Valence _{cation})				
	1:1	1:2	1:3	2:2	3:3
0.001	9.6	7.9	6.8	4.8	3.2
0.01	3.0	2.5	2.2	1.5	1.0
0.1	0.96	0.79	0.68	0.48	0.32

Épaisseur de la double couche: La longueur de Debye

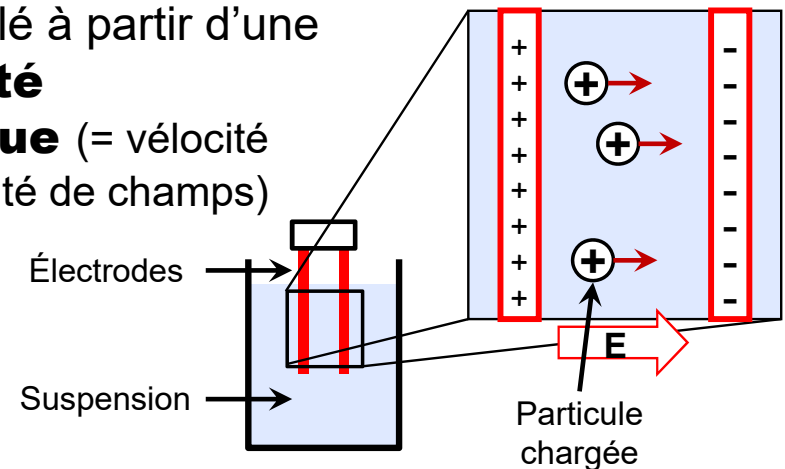


Mesure expérimentale du potentiel: Le potentiel zêta



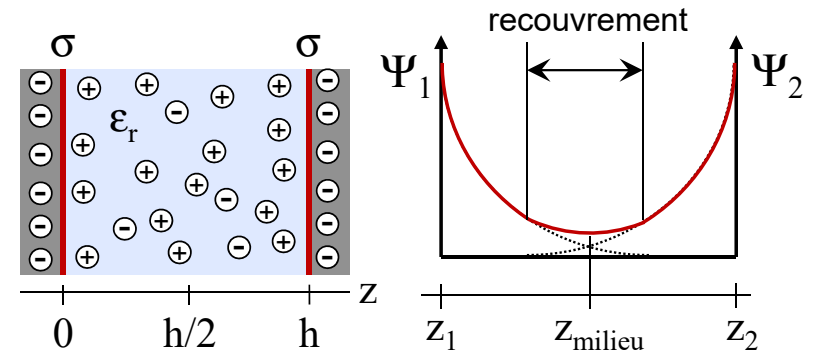
- ♦ Le potentiel « de surface » déterminé expérimentalement est le **potentiel zêta (ζ)**, qui **ne correspond pas** proprement **au potentiel de surface** des particules !
- ♦ ζ correspond au potentiel au **plan dit de glissement**, au-delà duquel les ions ne sont **plus liés de manière permanente** à la particule
 - Il **se situe entre le plan de Stern** (situé env. à ~ 0.5 nm de la surface) **et la longueur de Debye** κ^{-1}
 - Il est **souvent approximé** par l'un ou l'autre
- ♦ ζ est souvent calculé à partir d'une mesure de **mobilité électrophorétique** (= vitesse des particules par unité de champs)

Schéma mesure de mobilité électrophorétique



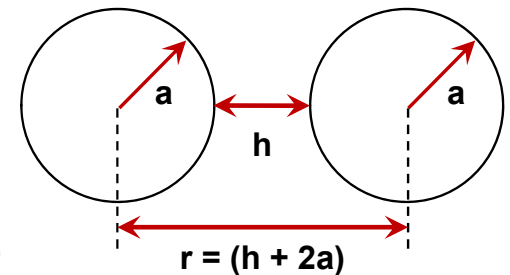
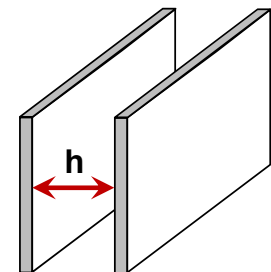
Comment la double couche génère une force répulsive

- ♦ **La répulsion** est une **conséquence du chevauchement** des doubles couches
 - ➔ le chevauchement génère une **pression osmotique** entre le volume de solution et l'entre-espace des particules qui se rapprochent ➔ force répulsive



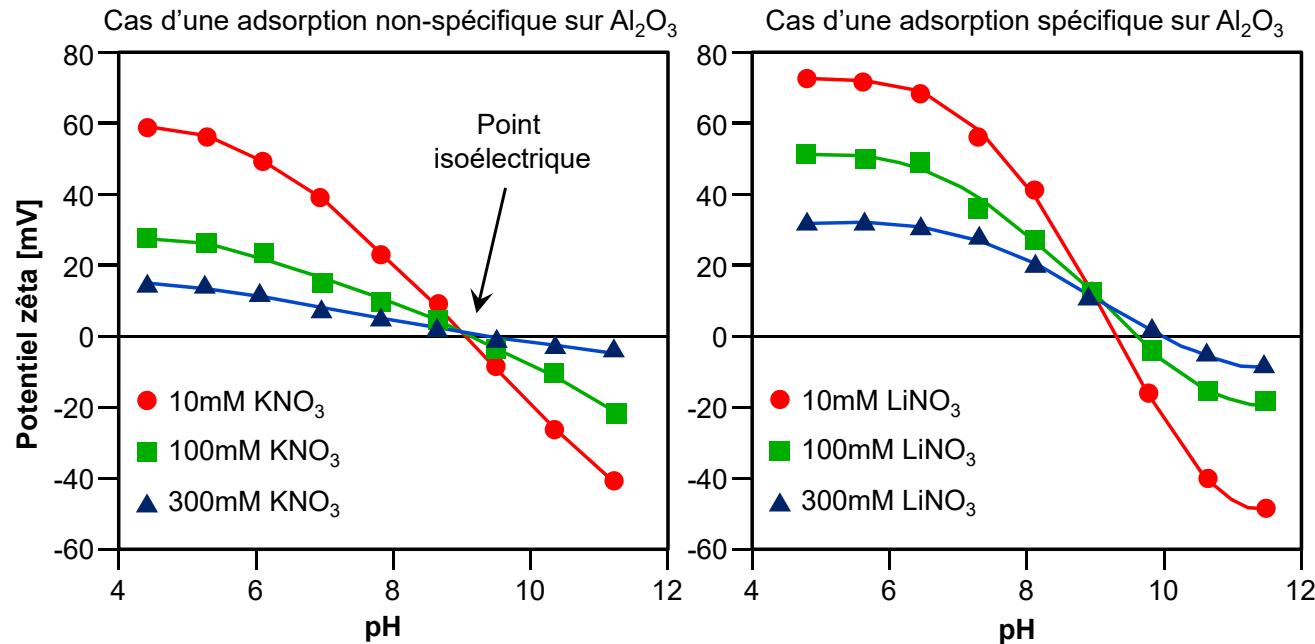
- ♦ La répulsion dépend:
 - de l'**épaisseur** de double couche, donc de la charge de surface des particules et de la concentration ionique
 - du **facteur géométrique** des surfaces (des particules)

Géométrie	Énergie d'interaction (V_E)
Plaques semi-infinies (potentiels constants)	$64k_B T n_b \kappa^{-1} \tanh^2\left(\frac{\Psi}{4}\right) e^{-\kappa h}$
Espèces adsorbées désorbent à l'approche des particules Sphères identiques de rayon a (potentiels constants)	$2\pi\epsilon_0\epsilon_r \left(\frac{k_B T}{ze}\right)^2 a \Psi^2 \ln(1 + e^{-\kappa h})$
Espèces adsorbées ne peuvent ou n'ont pas le temps de désorber Sphères identiques de rayon a (charges constantes)	$-2\pi\epsilon_0\epsilon_r \left(\frac{k_B T}{ze}\right)^2 a \sigma_0^2 \ln(1 - e^{-\kappa h})$



Cas spécifique d'état de charge de surface: le point isoélectrique

- Le pH auquel le **potentiel zêta est nulle** est appelé le **point isoélectrique** (anglais: isoelectric point, IEP)



Si le **point isoélectrique varie** avec la concentration ionique, alors il y a une **adsorption spécifique**, voir même une réaction chimique, à la surface des poudres !

Points isoélectriques typiques selon matériaux	Poudre	SiO_2	ZrO_2	TiO_2 (rutile)	TiO_2 (anatase)	Kaolin	Fe_3O_4	Fe_2O_3	Al_2O_3	ZnO_2	MgO
	IEP	2-3	4-5	4-5	6-7	5-7	6-7	6-9	8.5-9.5	9	12-13

Pour le potentiel zêta on a:POLL
OPEN

1. potentiel zêta > potentiel de surface > potentiel de Stern
2. potentiel de surface > potentiel zêta > potentiel de Stern
3. potentiel de surface > potentiel de Stern > potentiel zêta
4. potentiel de Stern > potentiel de surface > potentiel zêta

Suite la semaine prochaine



M. Stuer & P. Bowen



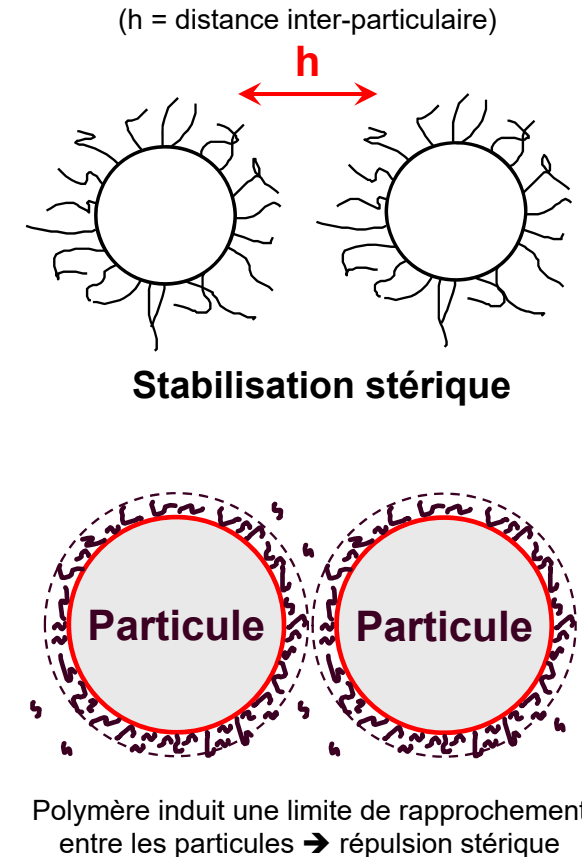
Stabilité colloïdale: Forces répulsives - stériques -

M. Stuer & P. Bowen



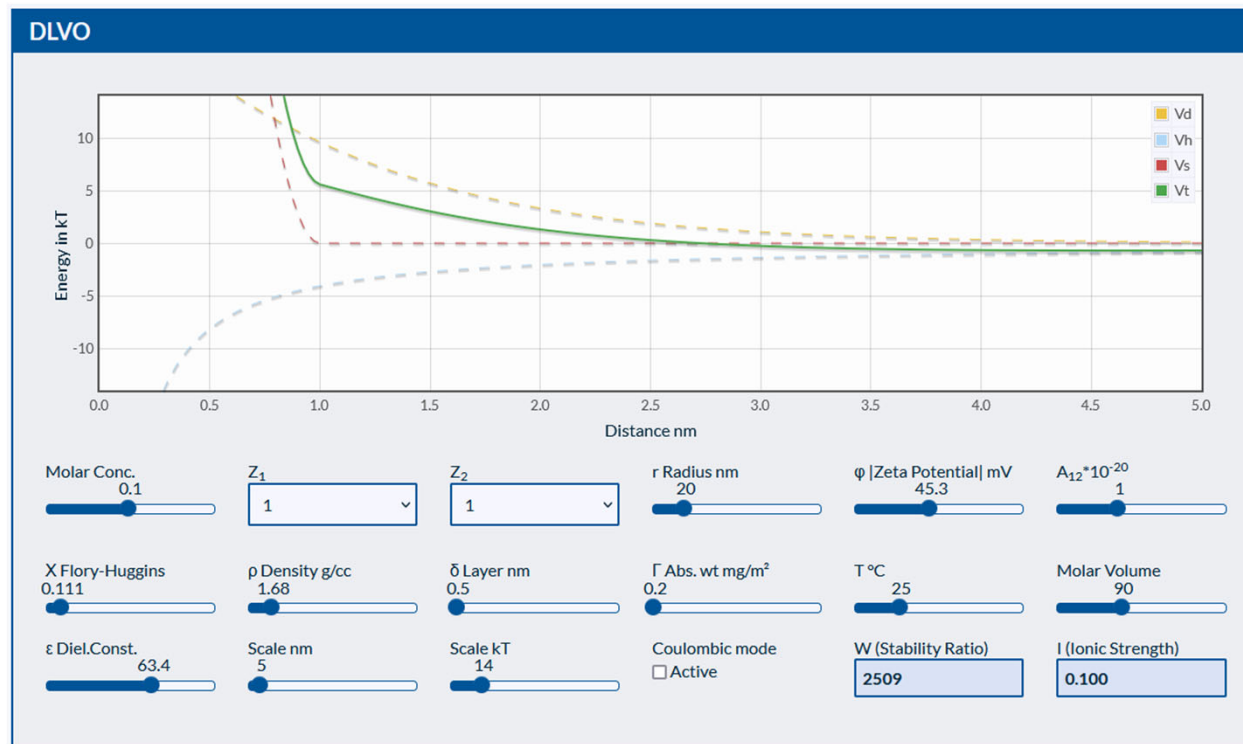
Stabilisation stérique: Généralités

- ♦ L'**adsorption de molécules** à la surface des particules peut induire une **stabilisation stérique** qui dépend des interactions de type:
 1. Polymère – polymère
 2. Polymère – solvant
 3. Polymère – particule
- ♦ Pour une **bonne stabilisation stérique** il faut:
 - Une certaine **affinité** du polymère **pour la surface** de la poudre afin que l'adsorption ait lieu
 - Un **bon recouvrement** de la surface par le polymère
 - Une certaine **affinité** du polymère **pour le solvant** afin que le **polymère puisse s'étendre** vers la solution
- ♦ La répulsion se fait sentir au **chevauchement** des couches
 - ➔ Plus ces couches seront étendues plus le rapprochement sera empêché et donc l'effet des forces de van der Waals limité



Stabilisation stérique: Généralités – Démonstration

- ♦ En changeant le paramètre de «X Flory-Huggins», « δ Layer nm» et « Γ Abs. wt mg/m²» on peut démontrer pourquoi l'affinité pour le liquide dispersant, l'étendue de la couche adsorbée et le recouvrement sont importants.



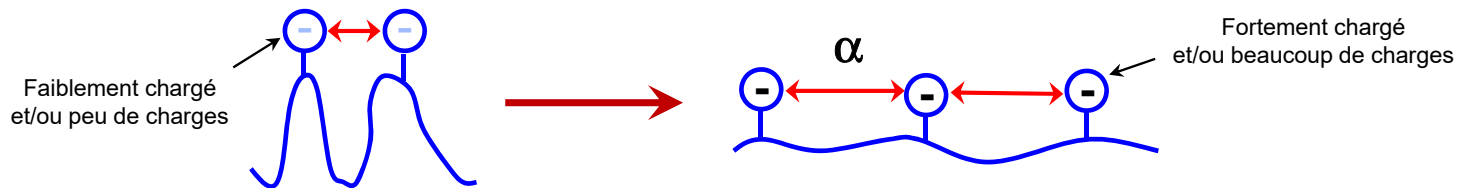
Origine de la force de répulsion stérique

Approche théorique

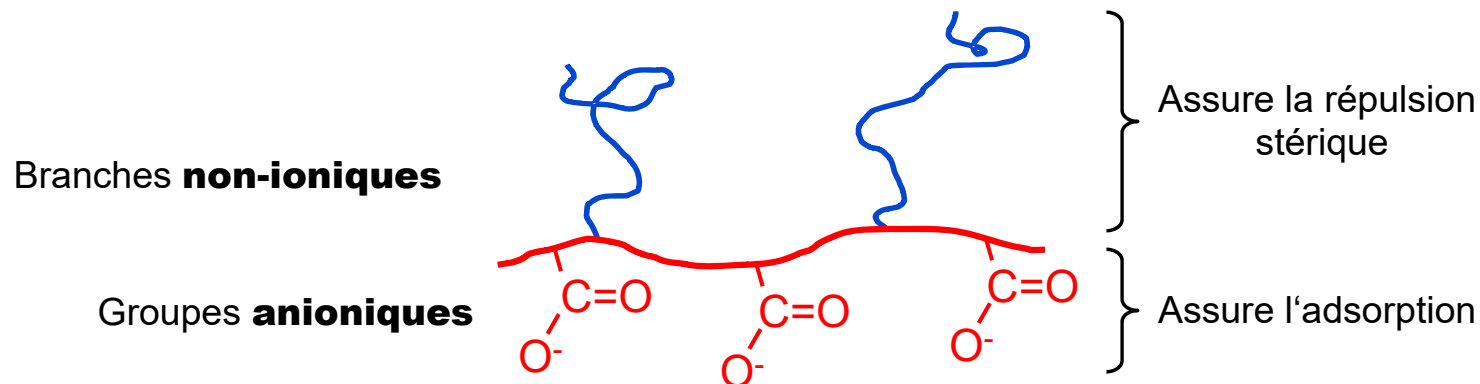
- ♦ Il y a respectivement une **contribution enthalpique et entropique** à la force de répulsion
 - **Enthalpique:**
L'interpénétration des polymères réduit le contact entre le solvant et les chaînes polymériques (à cause de la génération d'un contact polymère-polymère)
→ Change **l'enthalpie de mélange** du système
 - **Entropique:**
Le rapprochement des couches adsorbées réduit le nombre de configurations possibles pour les polymères
→ Change **l'entropie de mélange** du système
- Après un bon choix de polymère, le **rapprochement** des particules est donc **défavorable**, car il entraîne une augmentation de l'énergie libre du système.

Classes de polymères couramment utilisés

- ♦ **Polyélectrolytes** où les monomères portent une charge
 - répulsions intramoléculaires (électrostatiques) tendent à étendre la chaîne
 - l'adsorption et la configuration du polyélectrolyte à la surface des particules dépend du pH



- ♦ **Polyélectrolytes branchés**

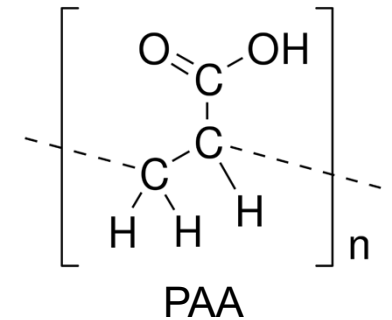


Conformation des polyélectrolytes et effet du pH

♦ **Cas d'étude:** Adsorption de l'acide polyacrylique sur Al_2O_3 en **suspension aqueuse**
(Anglais: Polyacrylic acid, PAA)

♦ **Données importantes:**

- **Point isoélectrique** de l'alumine (Al_2O_3) : pH = 9
- **Dissociation complète** groupes carboxyles du PAA : pH \geq 6



Évolution pH:
Conformation PAA:

pH = 2
bobine

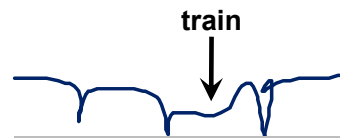
PAA
neutre



Surface Al_2O_3
positive

pH = 6
crêpe

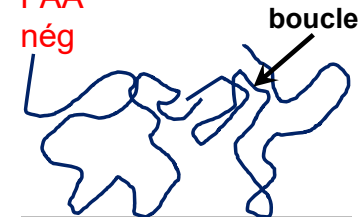
PAA
nég



Surface Al_2O_3
positive

pH = 8
champignon

PAA
nég



Surface Al_2O_3
légèrement positive

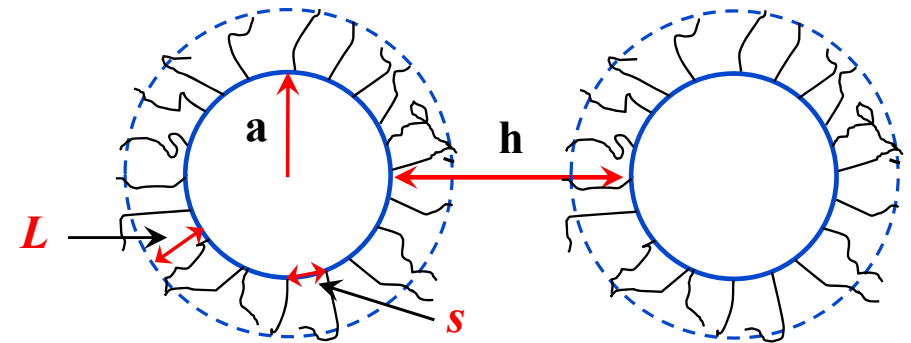
pH = 12
brosse

PAA
nég



Surface Al_2O_3
légèrement négative

Loi d'échelle (de Gennes): Forces de répulsion stérique



- ◆ Pour calculer les forces stériques, il faut une **approche de mécanique statistique**... (non traitée dans ce cours).
- ◆ Les expressions sont spécifiques à la **conformation** du polymère et à la **configuration géométrique**!
- ◆ Une augmentation de l'**épaisseur** de couche et/ou de **densité d'adsorption** entraîne généralement une augmentation de la **force stérique**.

De manière très générique:

$$V(h)_s \uparrow \begin{cases} \text{si } L \uparrow \\ \text{si } S \downarrow \end{cases}$$

Stabilité colloïdale: Potentiel d'interaction total (DLVO)

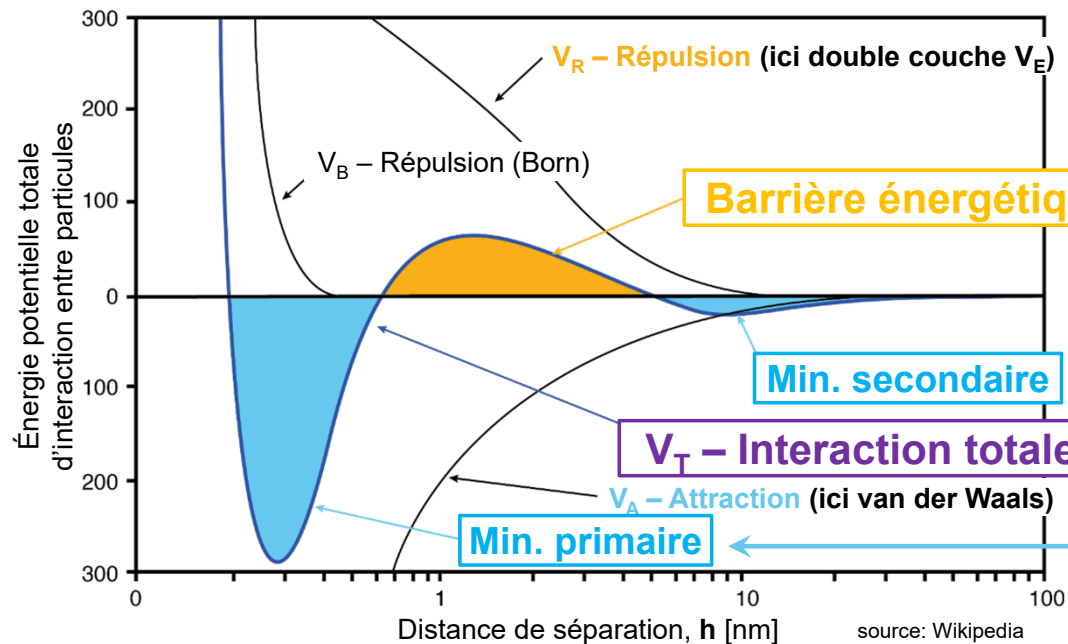
M. Stuer & P. Bowen



Le potentiel d'interaction total selon la théorie DLVO

- Le potentiel (ou énergie) **d'interaction total** ($V(h)_T$) est la **somme des contributions** individuelles selon la **théorie de DLVO**:

$$V(h)_T = \underbrace{V(h)_{\text{vdW}} + \dots}_{V(h)_A} + \underbrace{V(h)_E + V(h)_S + \dots}_{V(h)_R}$$

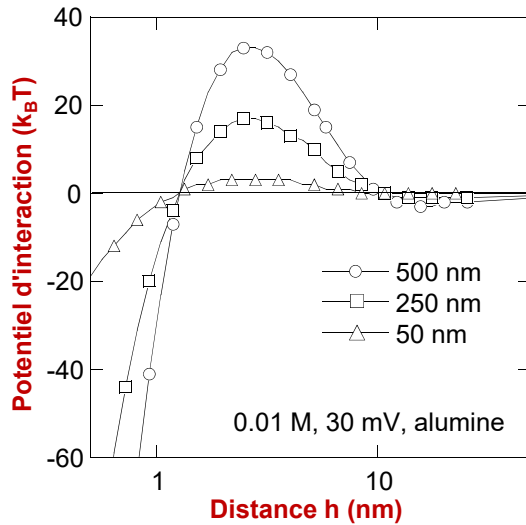


Au repos, doit être **> ~10-20 kT** (énergie thermique) pour **stabiliser la suspension** contre l'agglomération

Suspension peut être **floculée** (faible potentiel attractif entre les particules → facile à redisperser), défini la limite d'écoulement, ...

Suspension est **fortement agglomérée** (interaction forte)

Effet de différents paramètres sur le potentiel d'interaction total

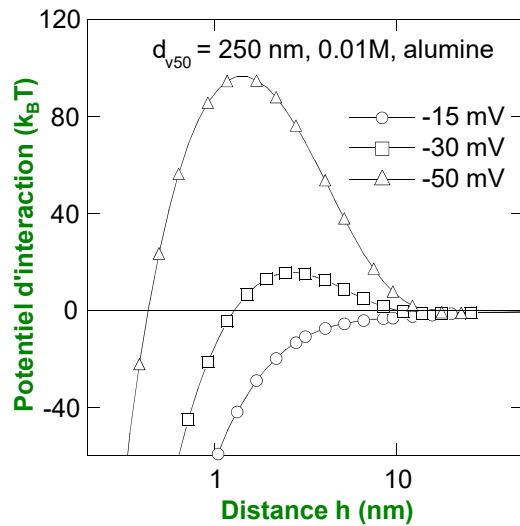
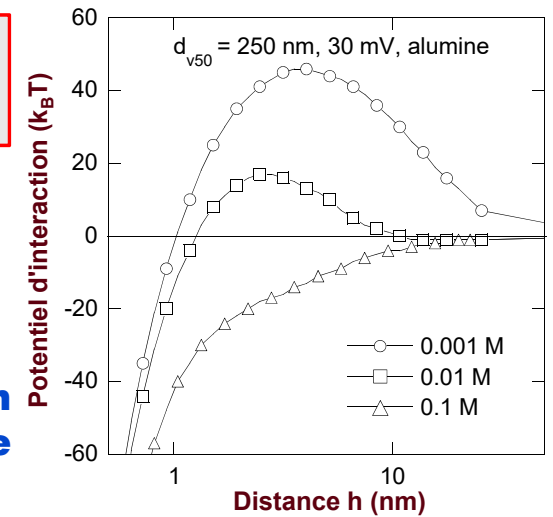


Taille part. ↓
→ **stabilité** ↓

**Effet taille
des particules**

Conc. ionique ↑↓
→ **stabilité** ↓↑

**Effet concentration
ionique**

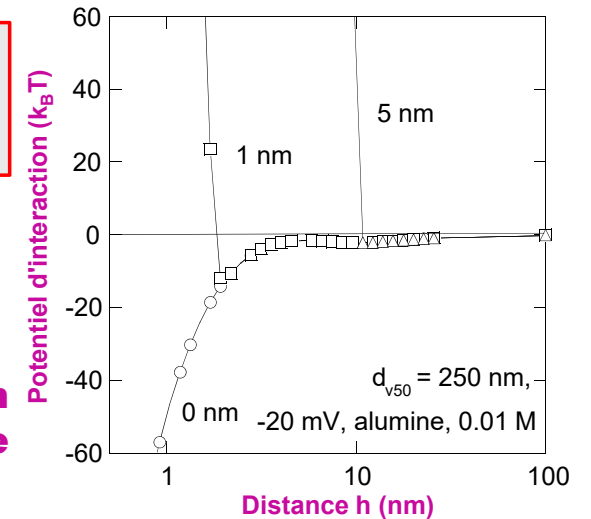


|Charge| ↓
→ **stabilité** ↓

**Effet charge
des particules**

Longueur ch. ↓
→ **stabilité** ↓

**Effet répulsion
stérique**



Évaluation de la stabilité colloïdale

- ♦ Les **exemples** ci-dessus **démontrent** que:
 - Il est **difficile de généraliser** le **type de barrière** de potentiel pouvant **stabiliser une dispersion** céramique
 - Un **calcul des interactions** en jeux (fortement recommandée 😊) améliore nettement la compréhension et le **choix d'un système dispersant**
- ♦ Il y a des **outils de calculs** numériques à disposition:
 - <https://hamaker.epfl.ch/>
 - <https://www.stevenabbott.co.uk/practical-surfactants/dlvo.php>
- ♦ L'accord qualitatif généralement bon, mais la **quantification reste souvent difficile**, car il y a souvent des approximations et inconnues:
 - supposition de **particules sphériques**
 - **épaisseur et conformation** du polymère
 - **constante de Hamaker** inconnue
 - effets **hydrodynamiques**



1. La gravité
2. Des forces d'interaction entre particules
3. Des collisions accidentelles entre particules
4. Il n'y a pas de réagglomération possible



Energie totale d'interaction: Stabilité colloïdale

- ♦ Il est important d'étudier et de contrôler la **stabilité colloïdale**, car elle **influence beaucoup de paramètres**:

- **Distribution de tailles**

- Une mauvaise stabilité mène à l'agglomération ou la réagglomération (p.ex. pendant broyage humide)
 - Mauvaise densité de corps verts (à voir en TP)
 - Défauts microstructurels, ...

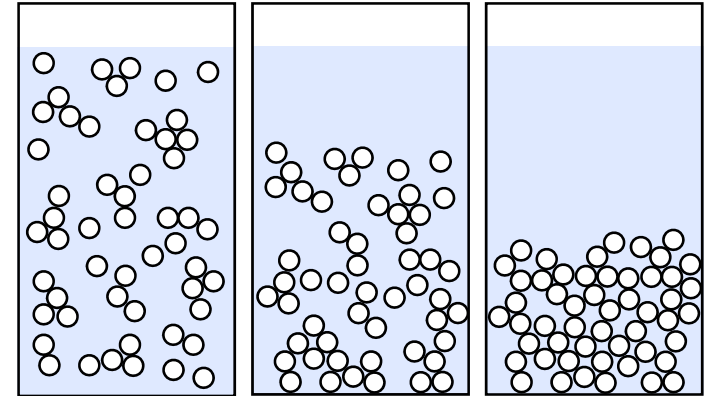
- **Propriétés rhéologiques**

- viscosité
 - limite d'écoulement
- } Importants pour processus de mise en forme ou conditionnement humides

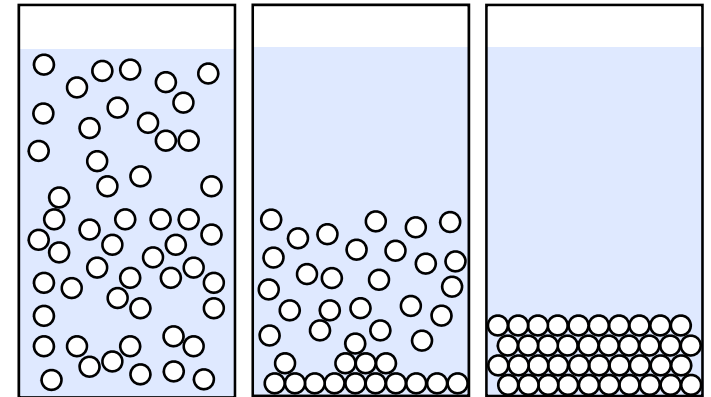
- **Volume** de sédimentation (à voir en TP)

- Test low-tech (☺) pour évaluer la stabilité colloïdale

Sédimentation dispersion **mal stabilisée**



Sédimentation dispersion **bien stabilisée**



Acquis de formation et questions

What was on the
- MENU -
today ?



◆ Acquis

- Étapes de réalisation d'une dispersion: poudre céramique dans liquide
- Importance du mouillage de la poudre (attention à la rugosité !)
- Les forces (attractives et répulsives) principales qui agissent entre les particules dans une suspension de poudre céramique
- Mécanismes de formation de double couche (potentiel zêta)
- Evaluation de la stabilité colloïdale d'une suspension à l'aide de potentiels d'interaction entre particules

◆ Questions

- Quelles sont les différentes étapes à suivre pour la mise en suspension d'une poudre dans un liquide?
- Comment se forme la double couche autour d'une particule chargée?
- Quelle est le signe du potentiel sur les surfaces des poudres SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO_2 , MgO dans l'eau à pH 7.5?
- Quelles sont les origines des différentes forces (attractives et répulsives) qui peuvent agir entre les particules d'une poudre en suspension?
- Comment varie l'énergie d'interaction (stabilisation électrostatique) en fonction de la concentration d'ions en solution d'un électrolyte (ex. NaCl)?