

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

## Transformation des poudres

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

M. Stuer & P. Bowen



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

# Les cinq grands thèmes du cours



**Comment synthétiser des poudres ?**



**Comment décrire et caractériser des poudres ?**



**Comment transformer et préparer les poudres ?**



**Comment former les poudres ?**



**Comment densifier les poudres ?**

## 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:**

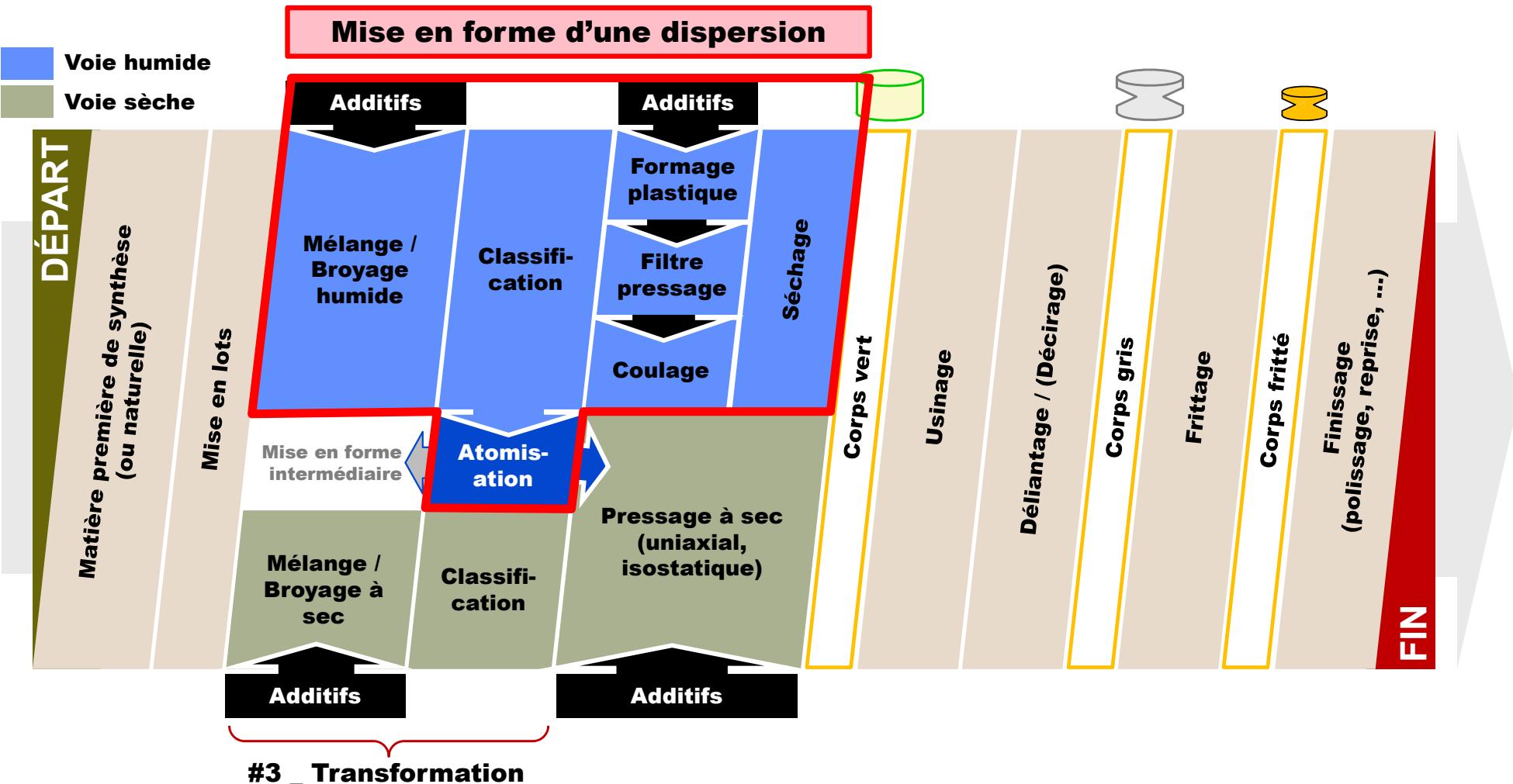
- ◆ Terminologie et étapes de formulation de dispersion
- ◆ Connaître les origines et les effets des forces interparticulaires principales
- ◆ Savoir estimer les conditions de dispersion à l'aide d'outils
- ◆ Savoir anticiper l'effet d'un changement des conditions de dispersion sur sa stabilité

# **Généralités sur la dispersion des poudres**

*M. Stuer & P. Bowen*



# Pourquoi dispercer 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?**

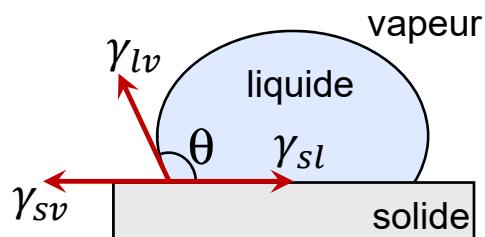
Beaucoup de processus de transformation et de mise en forme de poudres céramiques font appel à des dispersions

### ◆ **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:

- $\gamma_{lv}$  en changeant le **liquide** dispersant
- $\gamma_{sl}$  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)

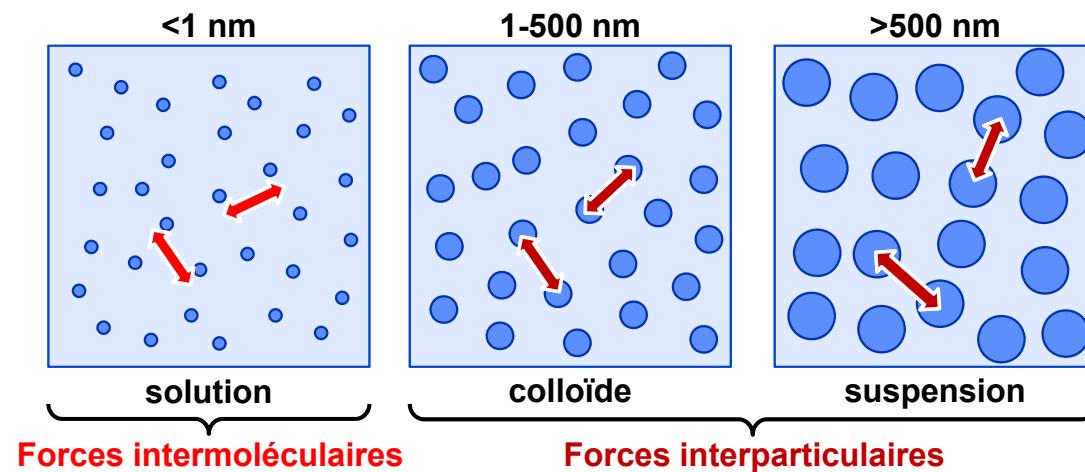


## Stabilisation: Stabilité colloïdale - terminologie

- ◆ La **stabilisation de dispersions** a été **intensément étudiée** pour des **systèmes colloïdaux**  
(= particules < 0.5 µm 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 µm)

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

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



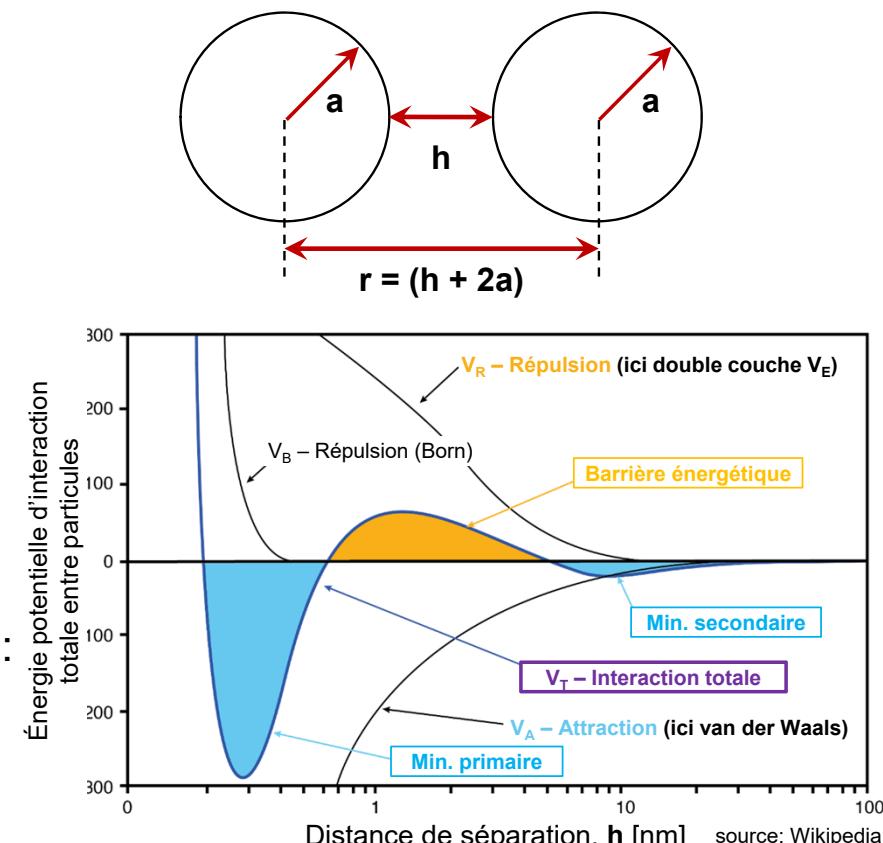
# Stabilisation: La stabilité colloïdale – les forces principales

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

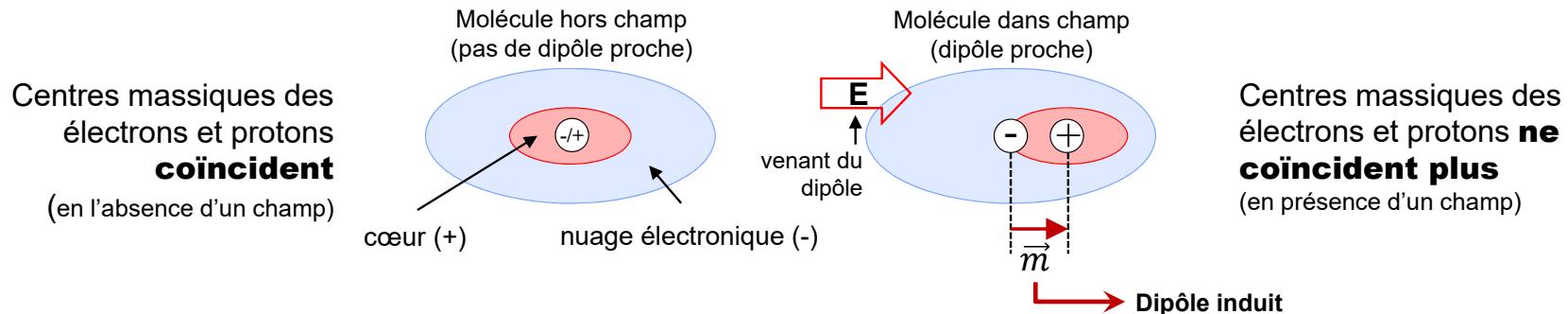
### – Toujours attractives entre particules du même matériau!

– Dues à des **interactions entre dipôles** induits (p. ex. CH<sub>4</sub> apolaire) ou permanents (p.ex. H<sub>2</sub>O 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. Stuer & P. Bowen

01/12/2023

Source: [https://youtu.be/S8QsLUO\\_tgQ](https://youtu.be/S8QsLUO_tgQ)

12

À voir aussi:  
<https://youtu.be/nvJy6mCmk68> | <https://youtu.be/ODnqtf3aaAw>

Forces attractives de van der Waals

# **Comment passer de forces 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** (~polarisabilité) des particules ainsi que du **milieu continu** les séparant sur tout le spectre électromagnétique  
Exemple: Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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**. Il 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:

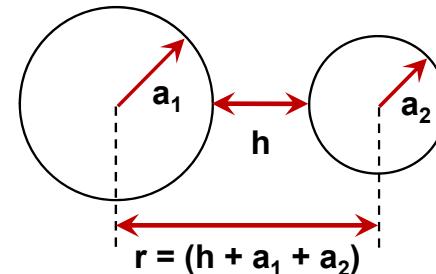
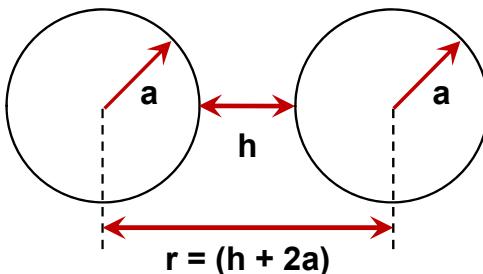
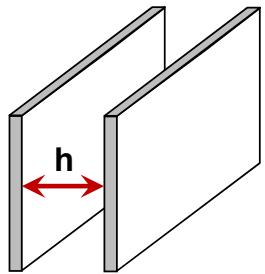
En présence d'une **forte concentration en électrolyte** les **effets des dipôles sont réduits** en raison d'un effet d'écrantage

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 !**

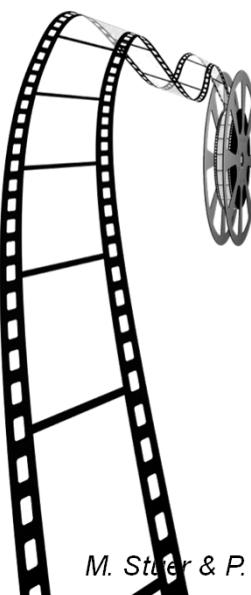
## Approche de Hamaker – informations pratiques

- Facteurs géométriques  $H$  pour géométries courantes:



Forme	Facteur géométrique $H$
Plaques planes parallèles (semi-infinies)	$\frac{1}{12\pi h^2}$ ( <i>par unité de surface!</i> )
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**



M. Stier & P. Bowen

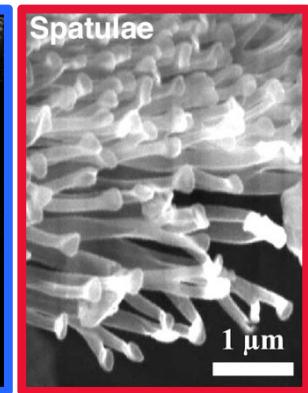
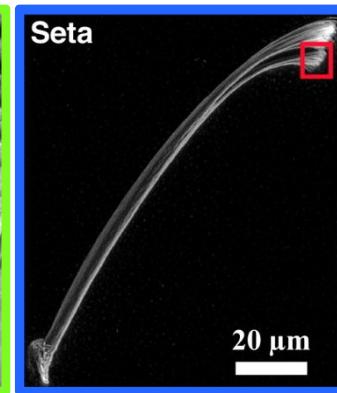
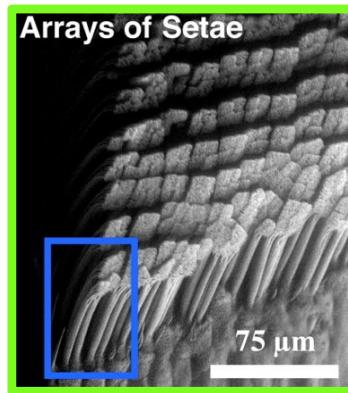
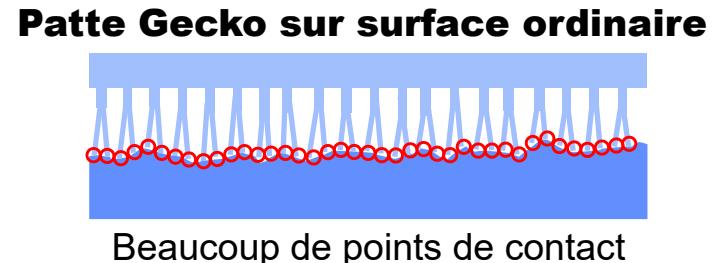
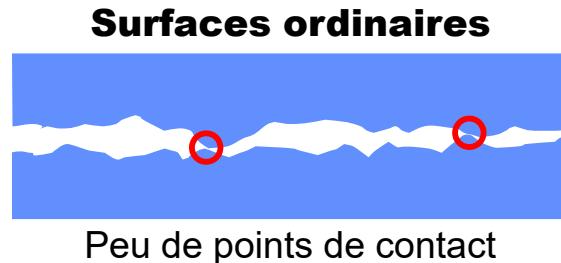
01/12/2023

Source: <https://youtu.be/gzm7yD-JuyM>

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>)



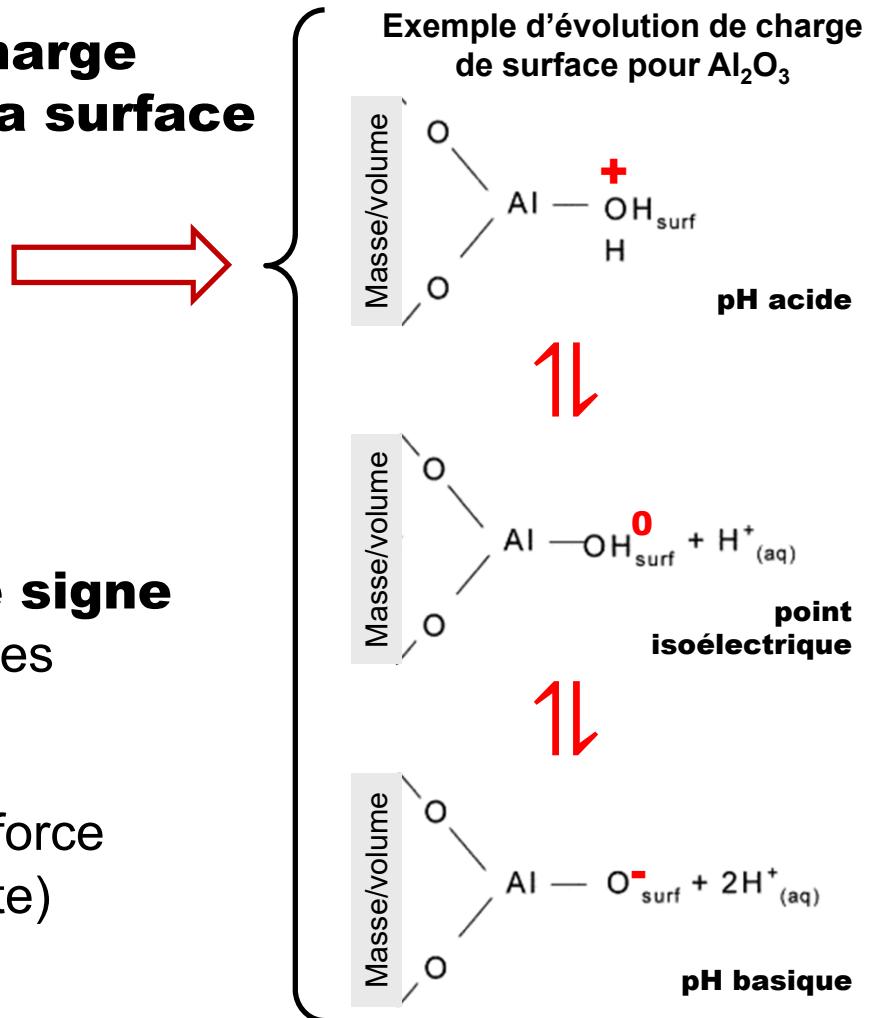
# **Stabilité colloïdale:** **Forces répulsives** **- électrostatiques -**

*M. Stuer & P. Bowen*

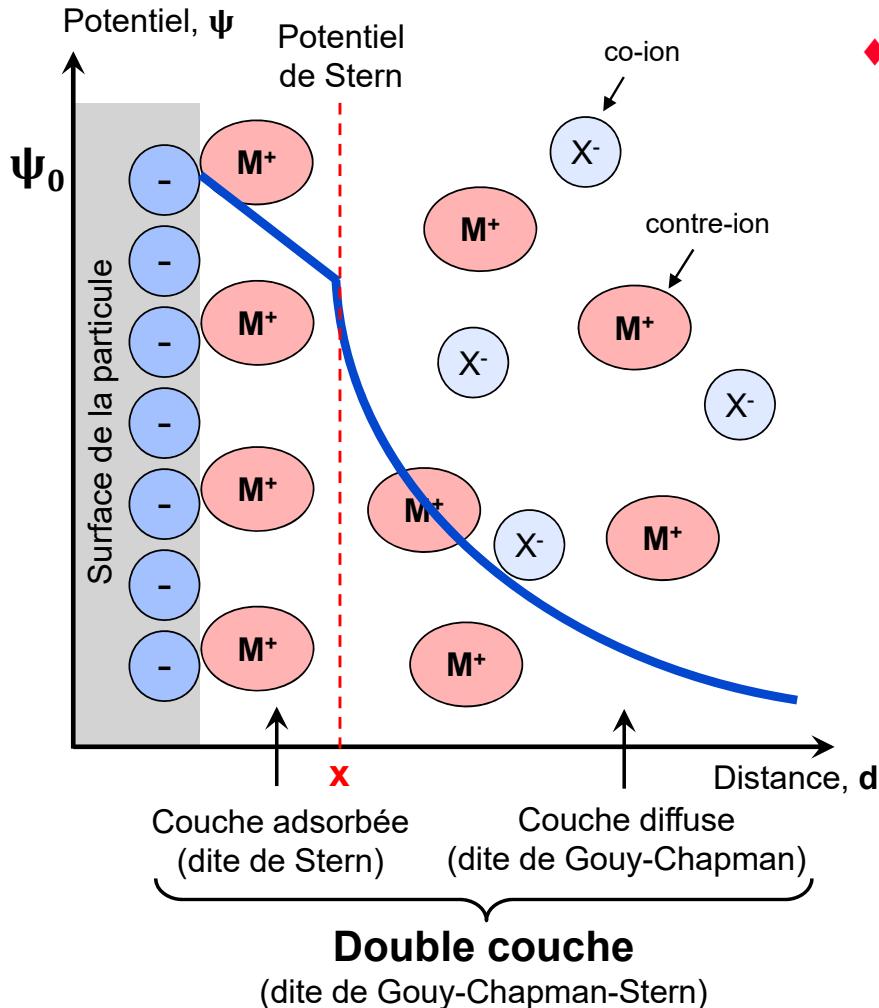


## Origines des forces répulsives électrostatiques

- ♦ 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)



# 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

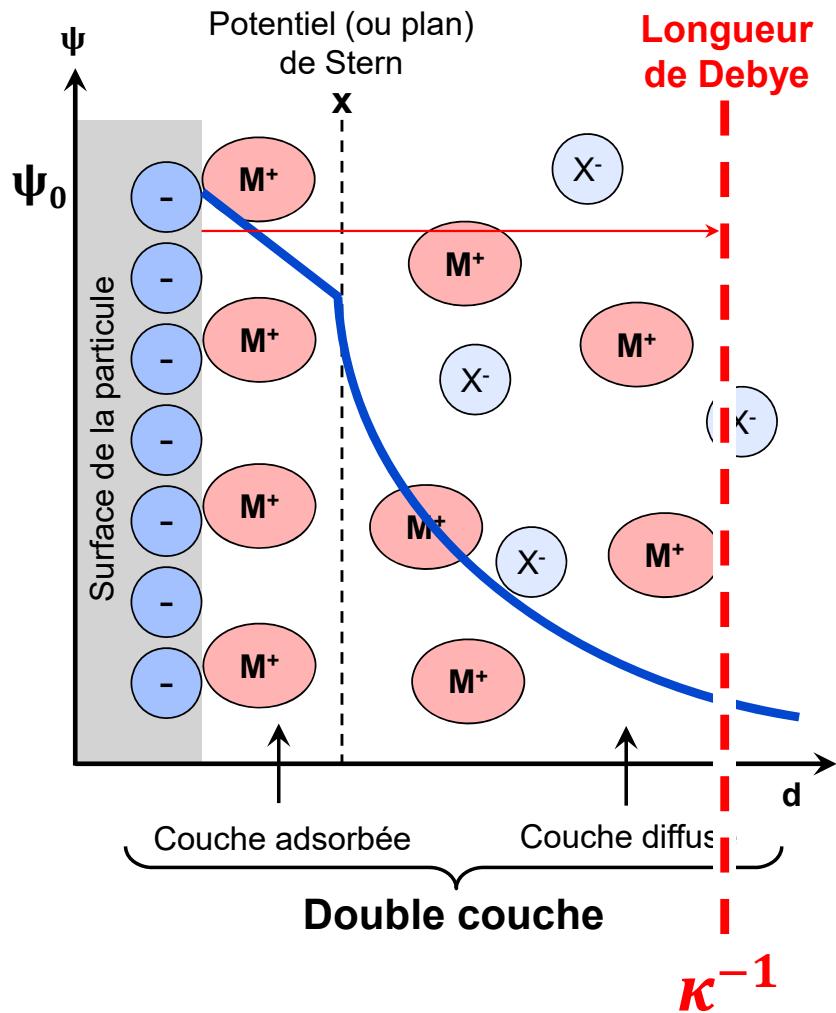
- contre-ions adsorbés** (= ions avec signe opposé à la charge de surface)
- potentiel évolue de manière linéaire

## - 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**

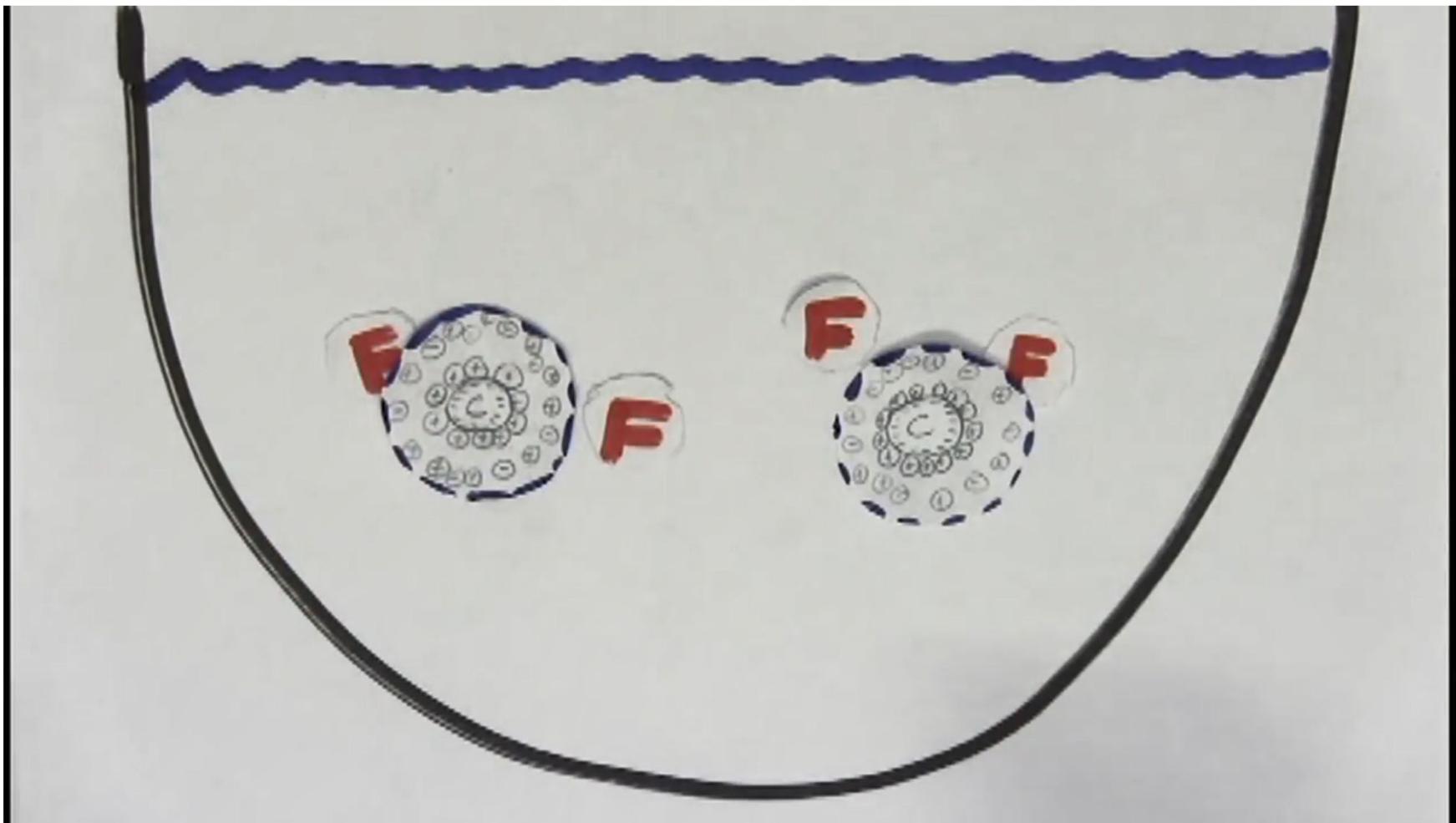
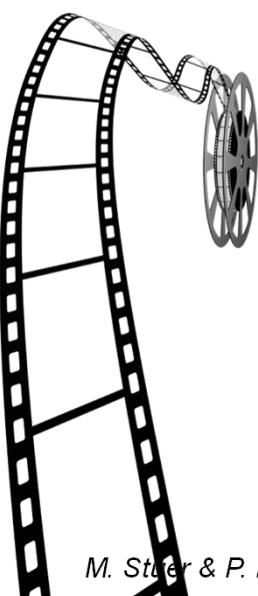
## Épaisseur de la double couche: La longueur de Debye



- 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**:
- $$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 \sum_i e^2 z_i^2 n_{i,b}}}$$
- $n_{i,b}$ : concentration ionique des espèces de valence ionique  $z_i$  dans le vol. de la solution
  - $\epsilon_0$ : permittivité du vide
  - $\epsilon_r$ : constante diélectrique relative du milieu continu
- La longueur de Debye ( $\kappa^{-1}$ ) **dépend fortement** de la:
    - concentration** ionique
    - valence** ionique (règle de Schulze-Hardy)
- Evolution de  $\kappa^{-1}$  (en nm) en fonction de l'électrolyte:**

Conc. (M)	Électrolyte (Valence <sub>anion</sub> :Valence <sub>cation</sub> )				
	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

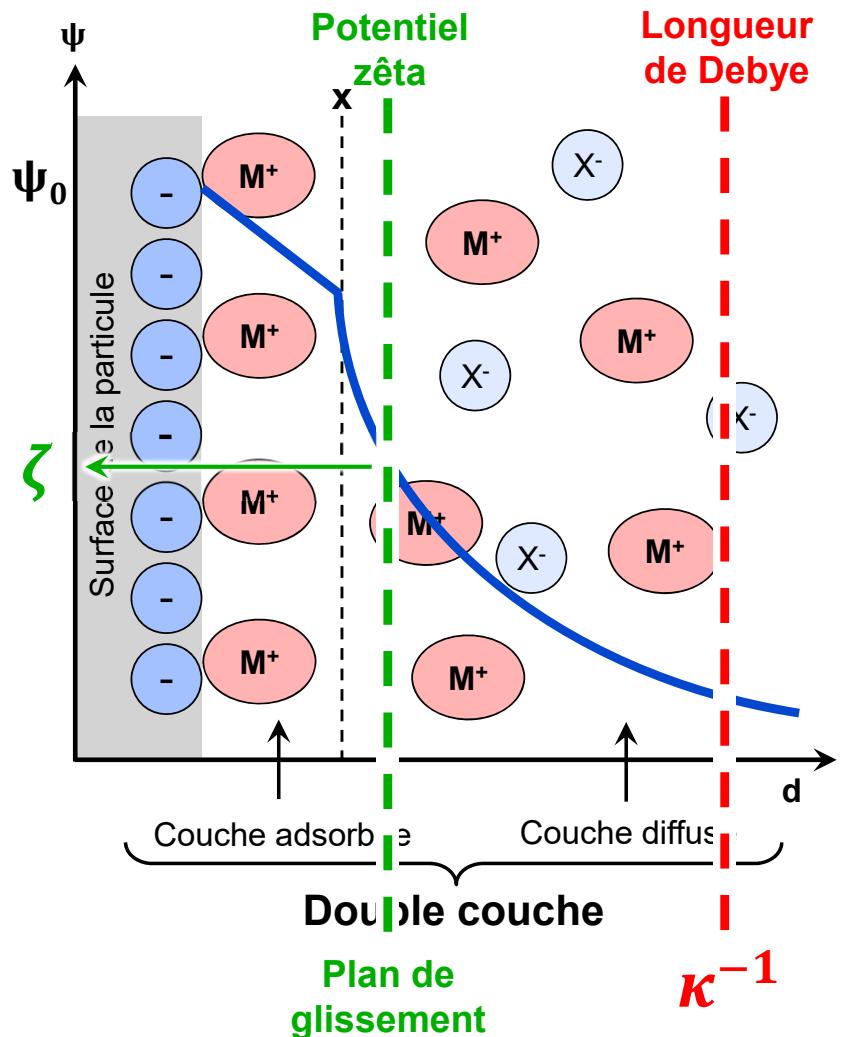


M. Stuer & P. Bowen

01/12/2023

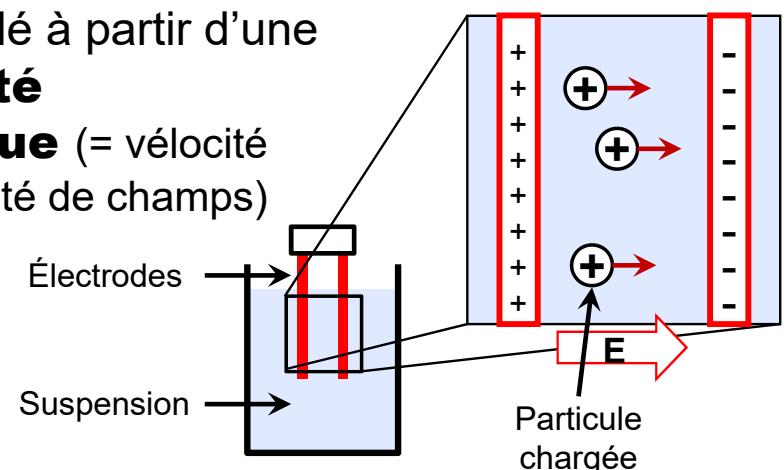
[https://youtu.be/5uuQ77vAV\\_U](https://youtu.be/5uuQ77vAV_U)

# Mesure expérimentale du potentiel: Le potentiel zêta



- ◆ Le potentiel « de surface » déterminé expérimentalement est le **potentiel zêta ( $\zeta$ )**, qui **ne correspond pas** proprement **au potentiel de surface** des particules !
- ◆  $\zeta$  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  $\kappa^{-1}$**
  - Il est **souvent approximé** par l'un ou l'autre
- ◆  $\zeta$  est souvent calculé à partir d'une mesure de **mobilité électrophorétique** (= vitesse des particules par unité de champs)

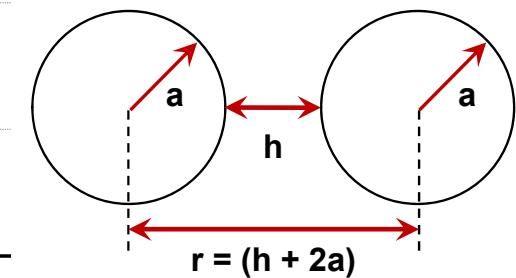
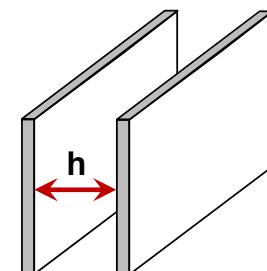
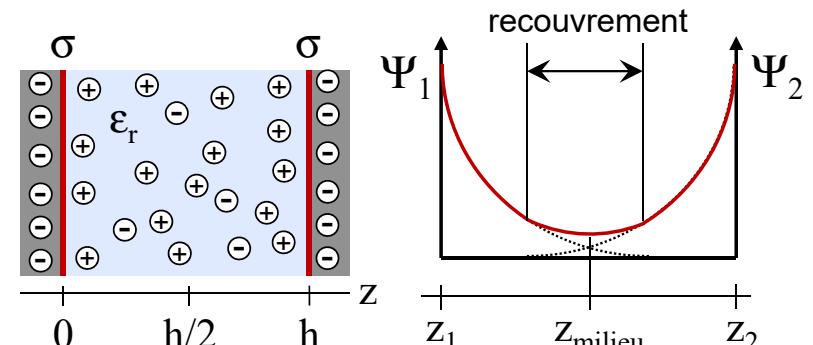
Schéma mesure de mobilité électrophorétique



## Comment la double couche génère une force répulsive

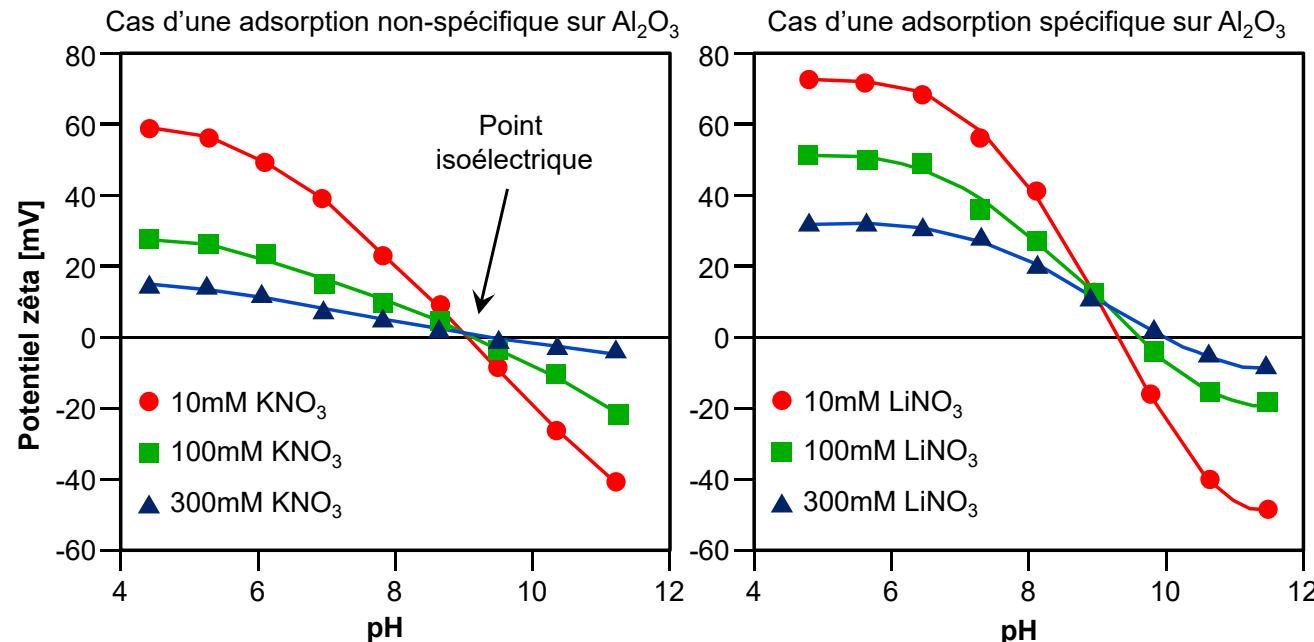
- ◆ La répulsion est une **conséquence du chevauchement** des doubles couches
  - ➔ le chevauchement génère une **pression osmotique** entre le volume de solution et l'entre-espace des particules qui se rapprochent ➔ force répulsive
- ◆ La répulsion dépend:
  - de l'**épaisseur** de double couche, donc 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 désorbe à l'approche des particules	Sphères identiques de rayon $a$ <b>(potentiels constants)</b>
Espèces adsorbées ne peuvent ou n'ont pas le temps de désorber	Sphères identiques de rayon $a$ <b>(charges constantes)</b>



## 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	$\text{SiO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2$ (rutile)	$\text{TiO}_2$ (anatase)	Kaolin	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Fe}_2\text{O}_0$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}_2$	$\text{MgO}$
	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



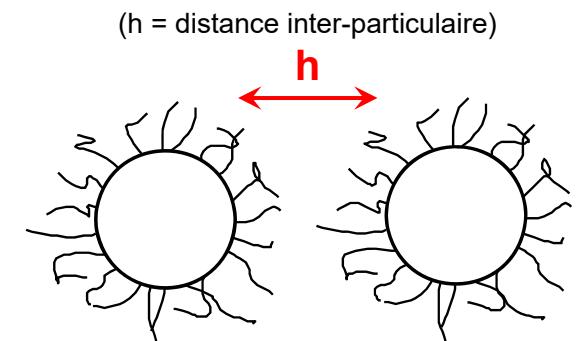
# **Stabilité colloïdale:** **Forces répulsives**

**- stériques -**

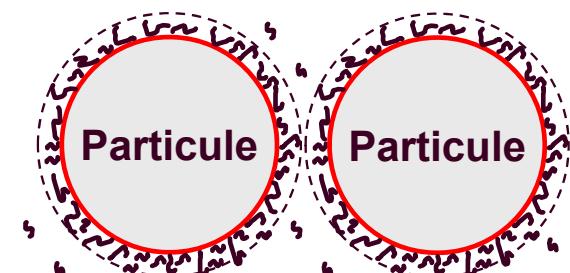


## Stabilisation stérique: Généralités

- ◆ 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



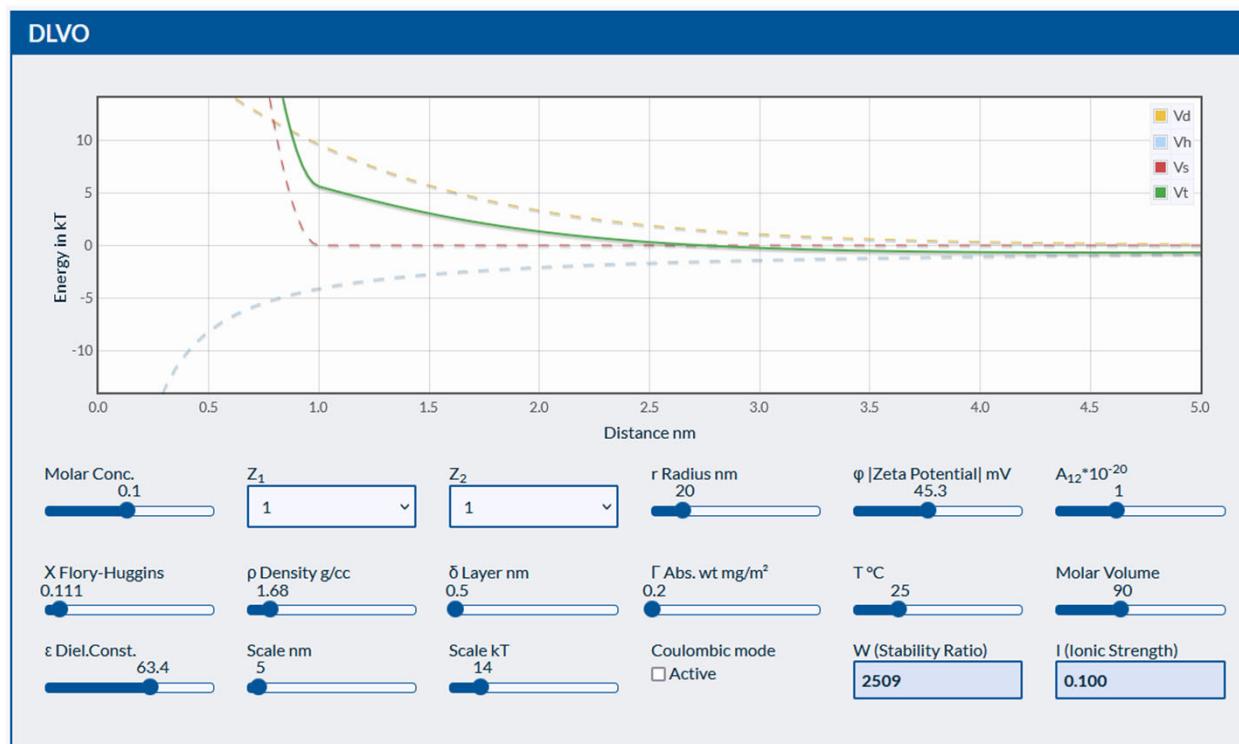
Stabilisation stérique



Polymère induit une limite de rapprochement entre les particules ➔ répulsion stérique

## Stabilisation stérique: Généralités – Démonstration

- En changeant le paramètre de «X Flory-Huggins», « $\delta$  Layer nm» et « $\Gamma$  Abs. wt mg/m<sup>2</sup>» 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:**

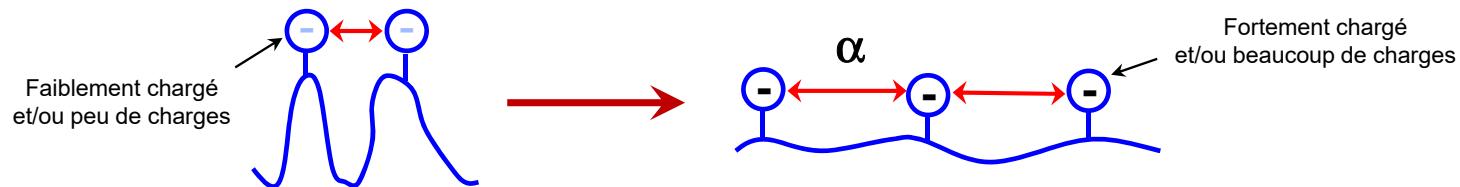
Le rapprochement des couches adsorbées réduit le nombre de configurations possibles pour les polymères

→ Change **l'entropie de mélange** du système

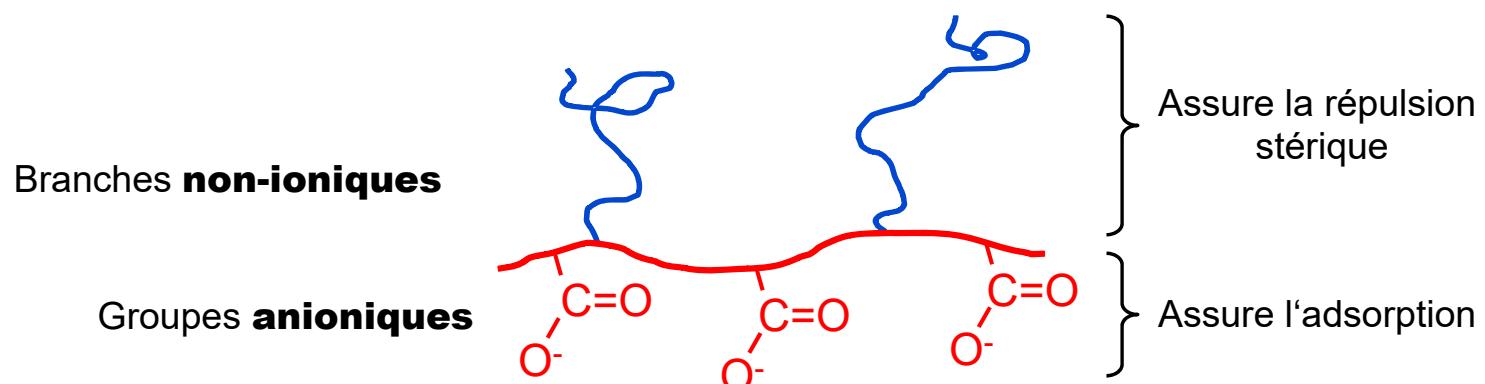
Après un bon choix de polymère, le **rapprochement** des particules est donc **défavorable**, car il entraîne une augmentation de l'énergie libre du système.

## 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

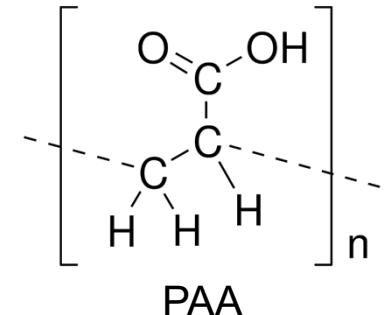


# Conformation des polyélectrolytes et effet du pH

◆ **Cas d'étude:** Adsorption de l'acide polyacrylique sur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en **suspension aqueuse**  
(Anglais: Polyacrylic acid, PAA)

◆ **Données importantes:**

- **Point isoélectrique** de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : pH = 9
- **Dissociation complète** groupes carboxyles du PAA : pH  $\geq 6$



Évolution pH:  
**Conformation PAA:**

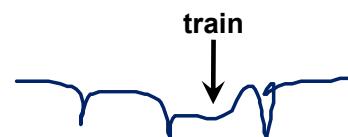
pH = 2  
**bobine**

PAA  
neutre



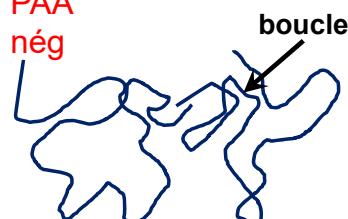
pH = 6  
**crêpe**

PAA  
nég



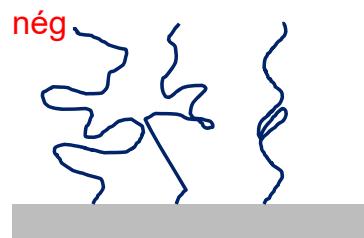
pH = 8  
**champignon**

PAA  
nég



pH = 12  
**brosse**

PAA  
nég



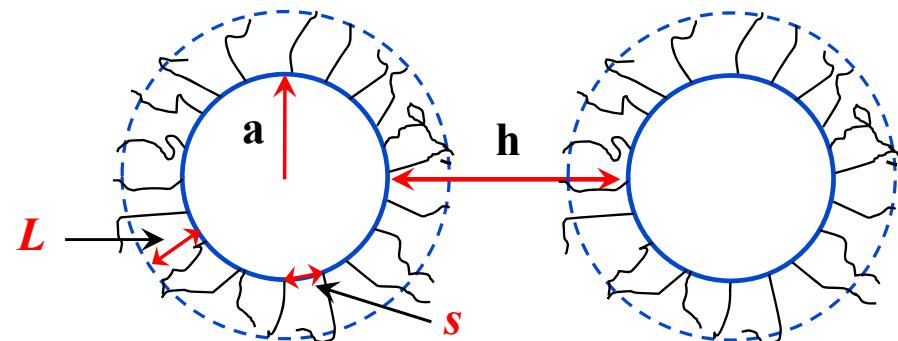
Surface  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
positive

Surface  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
positive

Surface  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
légèrement positive

Surface  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
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:

$$V(h)_S \uparrow \left\{ \begin{array}{l} \text{si } L \uparrow \\ \text{si } S \downarrow \end{array} \right.$$

# **Stabilité colloïdale: Potentiel d'interaction total (DLVO)**

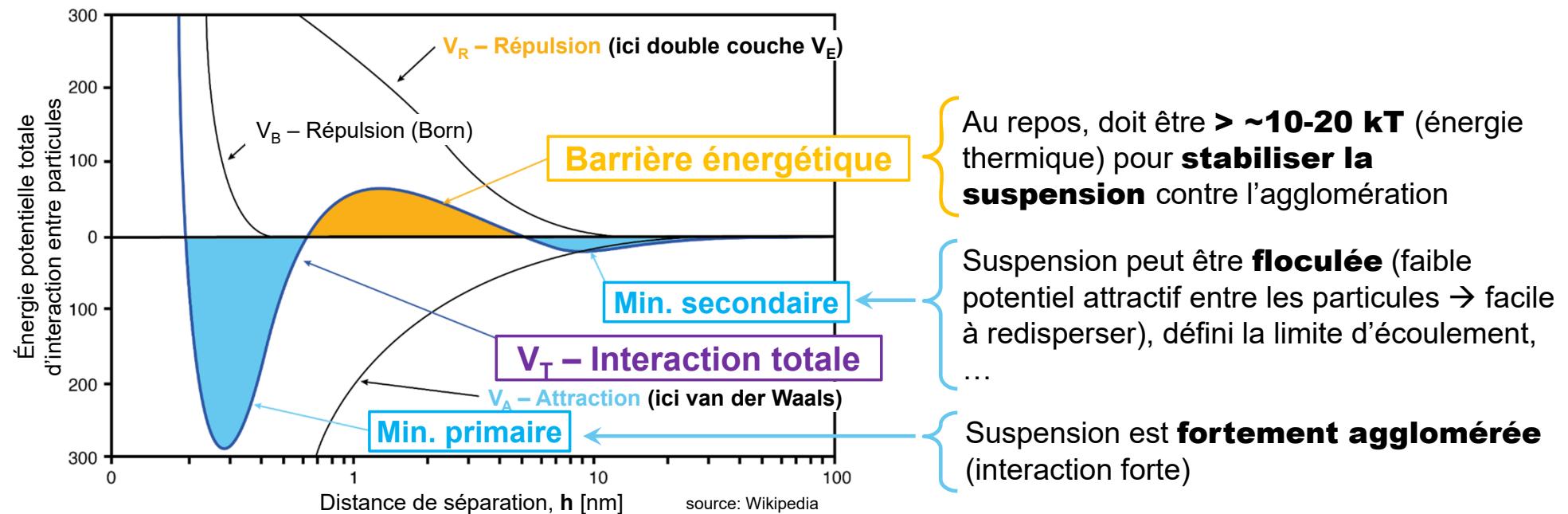
*M. Stuer & P. Bowen*



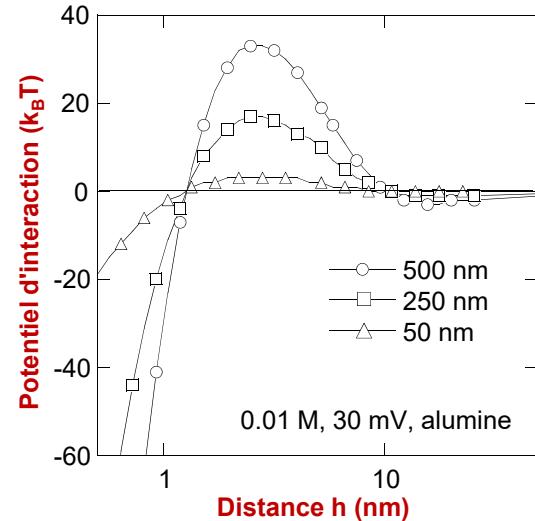
## Le potentiel d'interaction total selon la théorie DLVO

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

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



# Effet de différents paramètres sur le potentiel d'interaction total

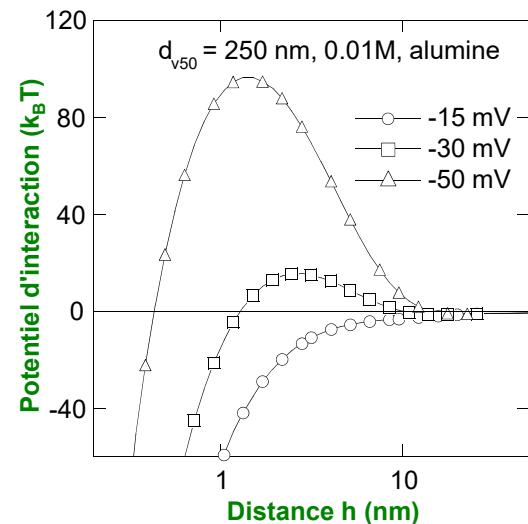
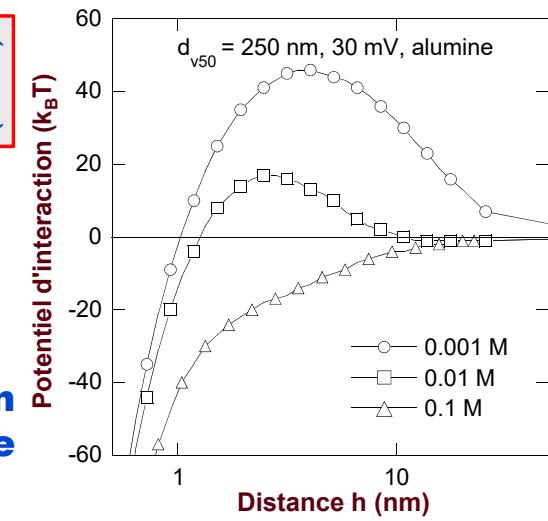


Taille part.  
↓  
→ stabilité ↓

Effet taille  
des particules

Conc. ionique ↑  
↓  
→ stabilité ↓

Effet concentration  
ionique

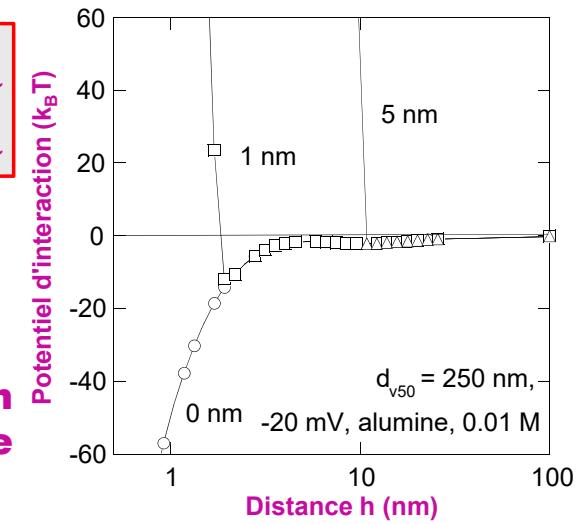


|Charge| ↓  
↓  
→ stabilité ↓

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**



## Source principale d'agglomération d'une poudre colloïdale

POLL  
OPEN

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

DLVO

# 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, ...

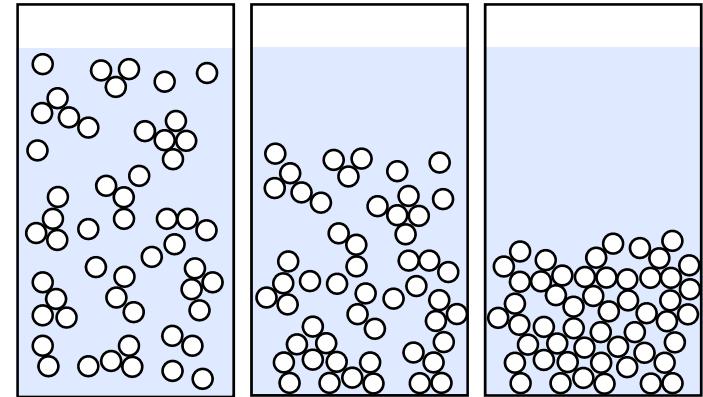
- Propriétés rhéologiques**

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

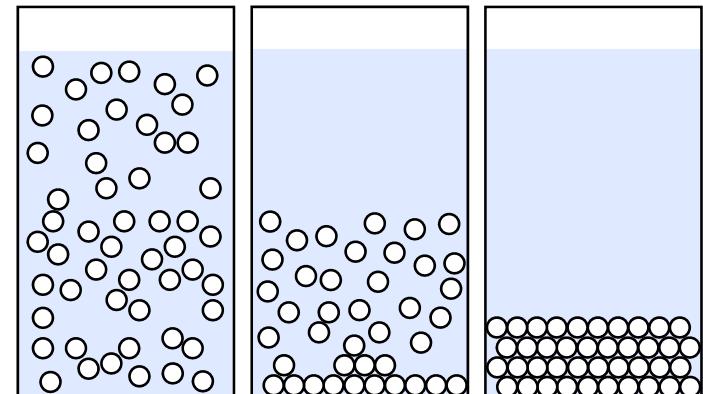
- Volume de sédimentation** (à voir en TP)

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

Sédimentation dispersion **mal stabilisée**



Sédimentation dispersion **bien stabilisée**



DLVO

## 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  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{MgO}$  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.  $\text{NaCl}$ )?