

## FORMULATION AND CHARACTERIZATION OF 1:1 PHYLLOSILICATES SUSPENSIONS FOR THE TAPE CASTING PROCESS

DAOU Imane<sup>1\*</sup>, LECOMTE-NANA Gisèle Laure<sup>1</sup>, AIMABLE Anne<sup>1</sup>, TESSIER-  
DOYEN Nicolas<sup>1</sup>, Claire PEYRATOUT<sup>1</sup>

<sup>1</sup> IRCER, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068, LIMOGES

**Abstract:** Phyllosilicate materials are widely used in the development of silicate ceramics. In this work, we will focus on the study of physical and chemical characteristics, together with the interactions between surfactants and particles within kaolin and halloysite suspensions. The objective is to highlight the key factors that govern the stability and rheology of these suspensions in relation with the formulation step regarding further shaping through tape casting. The as-obtained results will contribute to optimize the formulation and the manufacture of high performance textured phyllosilicate-based ceramics.

**Keywords:** phyllosilicate, tape casting, surface charge, rheological properties.

### 1. INTRODUCTION

Du fait de leur origine naturelle, de leur faible coût, les céramiques phyllosilicatées suscitent un intérêt grandissant pour de multiples applications dans le domaine des céramiques techniques. L'objectif principal de cette étude consiste en la fabrication de matériaux céramiques à base de matières premières phyllosilicatées par le procédé de coulage en bande, pour des applications potentielles en électronique ou en filtration. Les suspensions céramiques utilisées pour le coulage en bande sont généralement constituées d'une poudre céramique (souvent à base d'oxydes), d'un solvant, d'un dispersant, d'un liant et d'un plastifiant. Des travaux antérieurs ont montré la possibilité de réaliser des suspensions constituées de matériaux phyllosilicatés adaptées au procédé de coulage en bande [1] [2].

L'objectif principal de cette étude est de travailler sur la formulation de suspensions à base des matières premières argileuses appartenant à la famille des phyllosilicates 1:1. Ceci est réalisé à travers une étude physico-chimique de l'influence des surfactants ajoutés, notamment sur (i) la charge de surface et (ii) les propriétés rhéologiques des suspensions ainsi formulées. Par la suite, des choix seront effectués au regard de ces résultats pour obtenir des bandes en cru optimisées (aspect visuel et propriétés d'usage).

### 2. Méthodes expérimentales:

#### 2.1. Matières premières

Les matières premières utilisées dans cette étude sont :

- 2 variétés de kaolin venant du Brésil, notés KCS et KRG, fournis par la société « Imerys Limoges, France ». Ces kaolins sont caractérisés par un pourcentage élevé en kaolinite (> 98% massique, d'après la fiche technique) ;
- 1 halloysite provenant du Nouvelle-Zélande et notée H, fournie par la société « Imerys Limoges, France » ;
- 3 adjuvants qui sont :
  - ✓ un dispersant Dolaflux B11<sup>®</sup>, pour permettre la dispersion des argiles en suspension ;
  - ✓ un plastifiant PEG 300<sup>®</sup>, pour donner un aspect flexible aux matériaux après séchage ;
  - ✓ un liant PVA 22000<sup>®</sup>, pour assurer une bonne cohésion de la bande en cru.

Les résultats des analyses de la composition chimique, réalisées par fluorescence X (tableau 1), montrent une cohérence avec les fiches techniques des matières premières utilisées. La pureté de ces dernières est confirmée à travers les valeurs du rapport massique SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui sont de 1,11 pour KCS et de 1,12 pour le KRG. En effet, ces valeurs sont très proches de 1,1 le rapport obtenu pour un kaolin pur tel que le kaolin KGa-1b [4].

---

\* imane.daou@unilim.fr

Un ratio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 1,28 pour l'halloysite confirme la présence de la silice en excès (sous forme de quartz et cristobalite d'après les analyses DRX).

Tableau 1: composition chimique des matières premières (quantités exprimées en pourcentages massiques)

		H	KCS	KRG
Oxyde	$\text{Al}_2\text{O}_3$	37,15	39,54	39,98
	$\text{SiO}_2$	47,47	44,06	44,77
	$\text{P}_2\text{O}_5$	0,15	0,05	0,03
	$\text{SO}_3$	0,04	0,11	0,06
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,39	0,63	0,62
	$\text{ZrO}_2$	0,02	0,02	0,03
	$\text{K}_2\text{O}$		0,04	0,05
	$\text{TiO}_2$		0,58	0,41
	$\text{Na}_2\text{O}$		0,18	
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$		1,28	1,11	1,12
Perte au feu à 1050 °C		14,76	14,78	14
Facteur de forme [3]		—	28	40

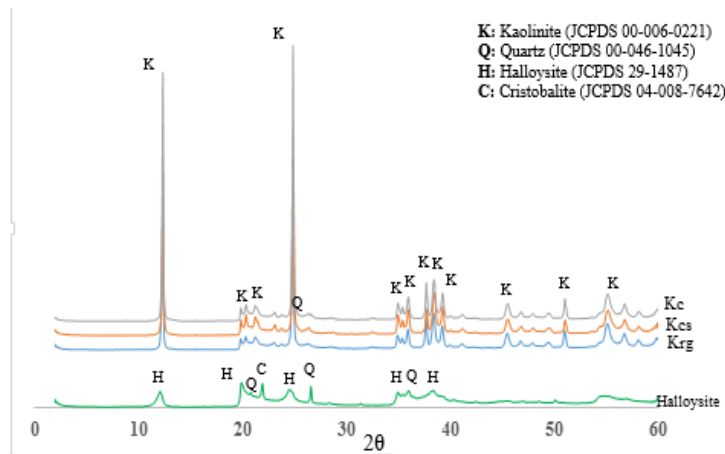


Figure 1: diffractogrammes DRX des matières premières

## 2.2. Protocole expérimental

Pour la préparation des suspensions, le protocole utilisé est présenté sur la figure 2. Tout d'abord, la préparation d'un mélange kaolin, halloysite et solution aqueuse de dolaflux à 10% est effectuée. Ce mélange va être homogénéisé pendant 12 heures sur un tourne-rouleau rapide afin de faciliter la dispersion de la suspension. Par la suite, deux étapes de broyage de 6 et 16 heures respectivement sont réalisées dans un broyeur planétaire, entre lesquelles les solutions de liant et de plastifiant sont incorporées. A la fin de l'étape de broyage, les suspensions sont désaérées sur des tourne-rouleaux afin de permettre l'évacuation des bulles d'air. Avant l'étape du coulage, chaque suspension est tamisée à 125  $\mu\text{m}$  pour éliminer les agglomérats du liant qui pourraient provoquer des défauts dans la bande en cru.

Après l'étape du séchage à température ambiante pendant 12 heures, des échantillons de chaque bande sont prélevés à l'aide d'emportes-pièces de diamètres appropriés pour la suite des caractérisations.

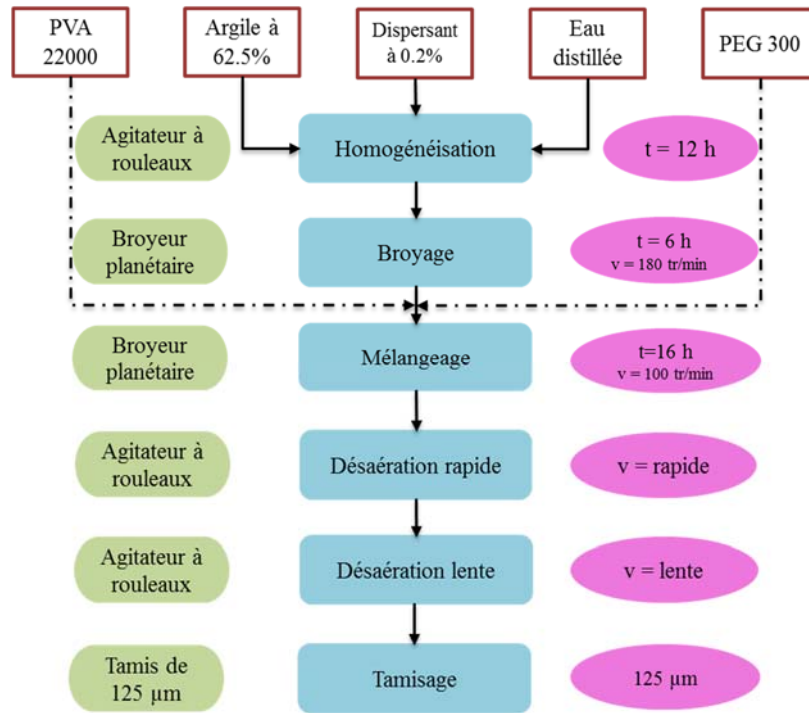


Figure 2: protocole de préparation des suspensions

### 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le procédé de coulage en bande nécessite la préparation de suspensions avec une viscosité adaptée au coulage. Pour cela, la dispersion des suspensions reste une étape primordiale pour adapter le taux de matières premières à introduire et la quantité d'adjuvants.

#### 3.1. Charges en surface

Pour évaluer la capacité de dispersion de deux surfactants commerciaux (le dolaflux et l'hexamétaphosphate de sodium noté HMPNa) employés lors d'études antérieures [5], nous avons caractérisé la variation du potentiel Zéta en fonction de la teneur en dispersant. La figures 3 présente les résultats obtenus : pour H et KRG, les deux surfactants montrent des résultats similaires avec une amélioration significative de l'état de dispersion pour une proportion massique ajoutée de 0,5%. En revanche, pour le KCS, les données obtenues confirment la neutralité des deux agents organiques utilisés; aucune modification de la charge de surface des particules de cette argile n'étant observée.

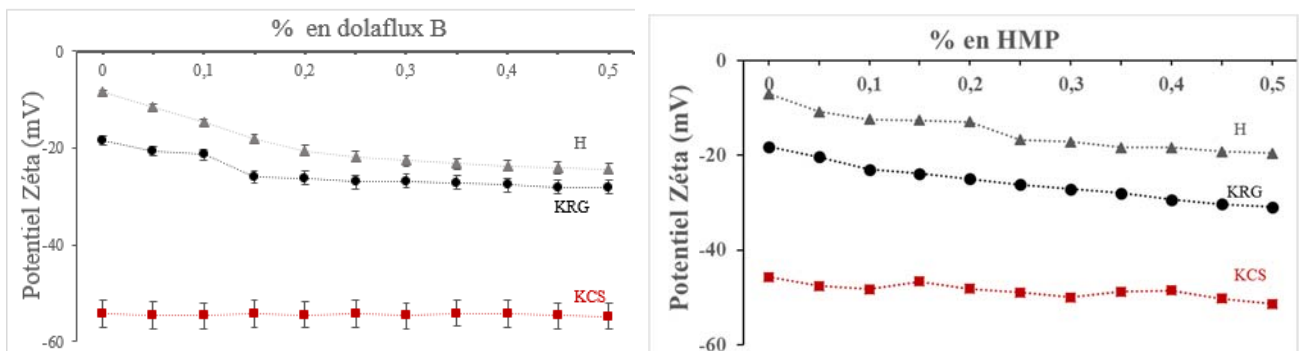


Figure 3: variation du potentiel Zéta en fonction de la teneur en (A) Dolaflux B et (B) HMPNa

### 3.2. Rhéologie des suspensions

La figure 4 représente la variation de la viscosité des suspensions en fonction de la proportion d'halloysite introduite (pour un taux de cisaillement fixé à  $10 \text{ s}^{-1}$  imposé par la vitesse de coulage  $0,42 \text{ m/min}$  et le gap du sabot du coulage qui vaut  $700 \mu\text{m}$ ).

D'après cette figure, la viscosité du mélange kaolin-halloysite augmente avec l'augmentation de la quantité en halloysite.

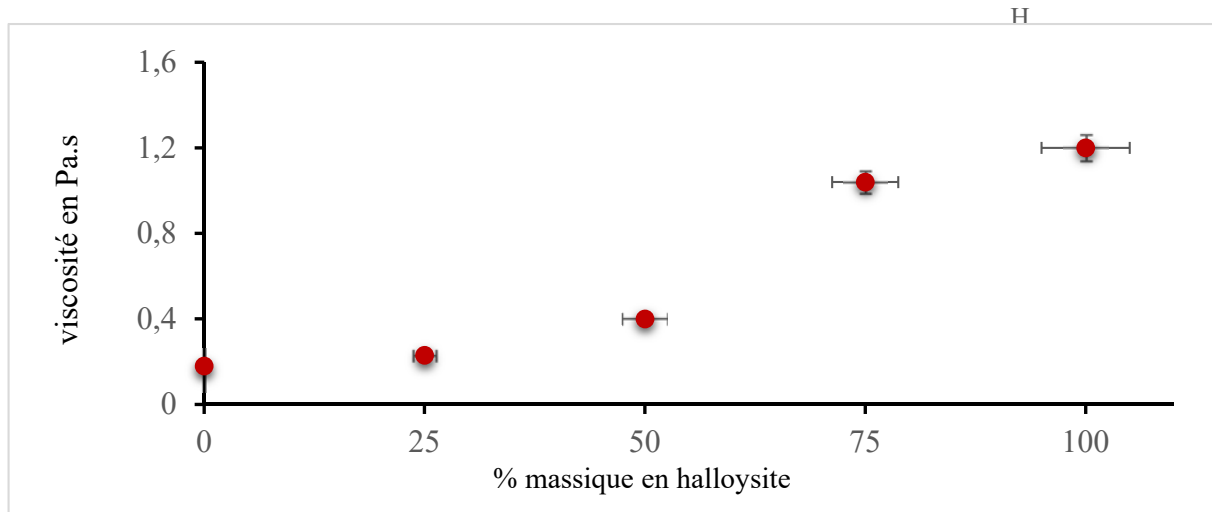


Figure 4: évolution de la viscosité des suspensions en fonction de la proportion massique d'halloysite et kaolin

### 4. CONCLUSION

Les travaux réalisés pendant cette étude ont montré la faisabilité de formuler des suspensions pour coulage en bande à différents pourcentages en halloysite. Les suspensions élaborées à base d'halloysite présentent des valeurs de viscosité plus importantes par rapport à celles élaborées avec de la kaolinite, pour un même taux de charge en poudre céramique.

D'après les mesures de la charge de surface, le Dolaflex B11 assure une meilleure dispersion des particules argileuses au sein des suspensions comparativement à l'hexamétaphosphate de sodium, et l'ordre d'introduction du liant et du plastifiant est déterminant pour optimiser les interactions électrostatiques dans les suspensions. Enfin, les observations MEB sur la tranche d'une bande sèche (figure 5) montrent la présence d'une orientation préférentielle des particules de la kaolinite dans le sens du coulage au sein des bandes à l'état cru.

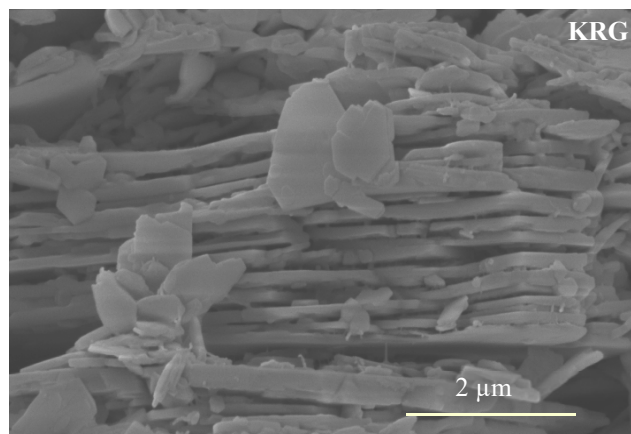


Figure 5: image MEB de la section d'une bande sèche

RÉFÉRENCES

- [1] G. Lecomte-Nana, A. Mokrani, N. Tessier-Doyen, K. Boussois, et H. Goure-Doubi, « Texturation of model clay materials using tape casting and freezing », *Ceramics International*, 39, 8, p. 9047-9053, 2013.
- [2] Z. Bian et S. Kawi, « Preparation, characterization and catalytic application of phyllosilicate: A review », *Catalysis Today*, sous presse, déc. 2018.
- [3] L. F. Gate et T. W. Webb, US Patent Number: 5128606 « ASPECT RADIO MEASUREMENT », Juillet 1992.
- [4] P.-I. Au, P. Clode, R. S. C. Smart, et Y.-K. Leong, « Surface chemistry–microstructure–rheology of high and low crystallinity KGa-1b and KGa-2 kaolinite suspensions », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 484, p. 354-364, 2015.
- [5] N. Houta, G.-L. Lecomte-Nana, N. Tessier-Doyen, et C. Peyratout, « Dispersion of phyllosilicates in aqueous suspensions: Role of the nature and amount of surfactant », *Journal of Colloid and Interface Science*, 425, p. 67-74, 2014.