

Résumé

L'objectif de cette thèse est de comprendre comment la présence d'un polymère modifie la compression de granules de céramiques. Les granules sont formés par séchage rapide d'une suspension colloïdale de zircone contenant une fraction volumique en polymère variant de 3%vol à 30%vol par rapport à la zircone. Le milieu granulaire formé par ces granules est à la fois hétérogène et multi échelles et nous nous sommes attachés à déterminer les mécanismes en jeu lors de la compression d'un tel milieu. La question est en particulier de déterminer comment la nature et la teneur du polymère impactent les propriétés des poudres comprimées.

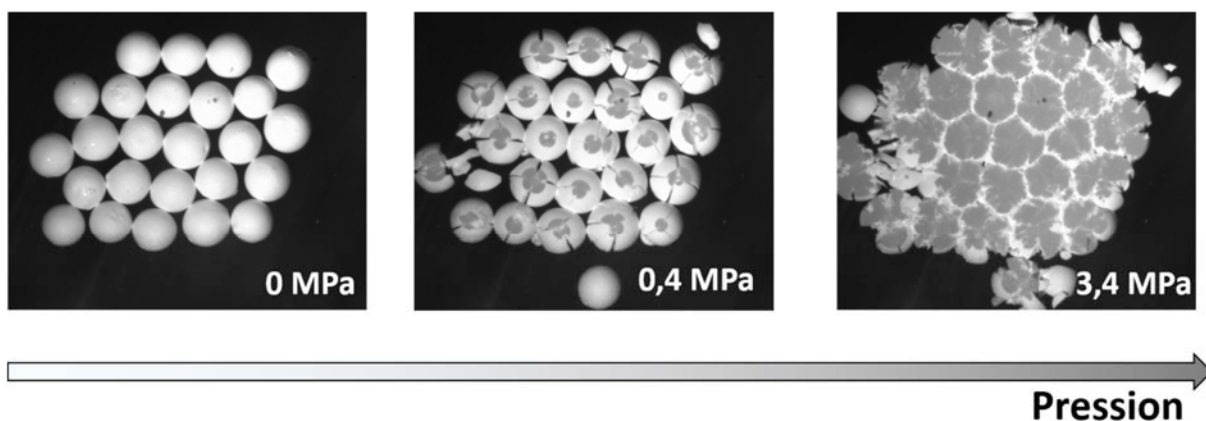


Figure 1. Compression d'un lit monocouche de granules de zircone

Le premier objectif de cette thèse a consisté à caractériser de manière précise le milieu granulaire en étudiant la répartition du polymère dans les granules ainsi que ses propriétés mécaniques. Nous avons ainsi montré que le polymère adopte une répartition inhomogène dans le granule et que cette répartition dépend de son adsorption sur la zircone. Tout le polymère localisé dans le granule forme des ponts polymériques entre les nanoparticules de zircone et le polymère localisé à la surface du granule y forme une coque. Des polymères modèles aux propriétés mécaniques très différentes : un polymère vitreux, dur et fragile, un autre mou et déformable et un troisième à la fois mou et fragile.

Différentes expériences ont permis d'apporter une compréhension plus fine du rôle du polymère dans la compression de granules de zircone. La compression des échantillons à différentes pressions couplées à des mesures de porosité, de densités ou encore de porosités de surface ont permis de mettre en évidence le rôle prépondérant du frottement dans ces systèmes. Cet effet conduit à une diminution des différences entre les propriétés mécaniques des différents polymères. Ces expériences ont aussi permis de montrer un rôle négligeable de la morphologie des granules et de la présence ou non d'une coque de polymères autour du granule. Entre deux formulations polymériques données, il apparaît que la contrainte seuil du polymère constitue la caractérisation mécanique la plus pertinente pour prédire qualitativement la valeur de la densité obtenue après compression. Pour la tenue de la pièce comprimée, le meilleur compromis réside dans l'utilisation d'un polymère avec une faible contrainte seuil pour obtenir de bonnes densités, et former ainsi plus de ponts polymériques, mais avec aussi une forte déformabilité. Grâce à cette déformabilité, pour une même valeur de contrainte seuil, l'énergie nécessaire pour rompre les ponts est plus importante que dans le cas où le polymère est fragile.

Enfin, une discussion un peu plus poussée dans la dernière partie a permis de montrer que dans les systèmes granulaires considérés, l'échelle pertinente qu'il faut considérer est l'échelle de la nanoparticule. À cette échelle, on a pu montrer qu'aux valeurs de pression utilisées dans cette

étude, les ponts polymériques sont plastifiés et que cette plastification conduit au rapprochement des nanoparticules entre elles, faisant apparaître très rapidement du frottement. C'est ce frottement qui domine au premier ordre la compression, et les variations de porosité entre les différents polymères sont dues principalement aux variations dans leur valeur de contrainte seuil.

Mots-clés : compression, milieu granulaire, poudre, hétérogène, frottement, zircone, polymère

Jury :

M. Thierry CHARTIER	Rapporteur
M. Christian FRETIGNY	Invité
Mme. Evelyne KOLB	Examinatrice
M. François LEQUEUX	Co-directeur de thèse
M. Eric LINTINGRE	Invité
M. Olivier POULIQUEN	Rapporteur
Mme. Laurence TALINI	Directrice de thèse

Abstract

The aim of the thesis is to understand how the presence of a polymer impacts the compression of ceramic granules. The granules are formed by fast drying of zirconia suspensions, containing a volumetric fraction of polymer varying from 3%vol and 30%vol relatively to zirconia volume. The thus formed granular medium is both heterogeneous and multi scales and we have determined the mechanisms at stake during the compression of such a medium. We have in particular focused on the link between the nature and quantity of polymer and the properties of the compressed powders.

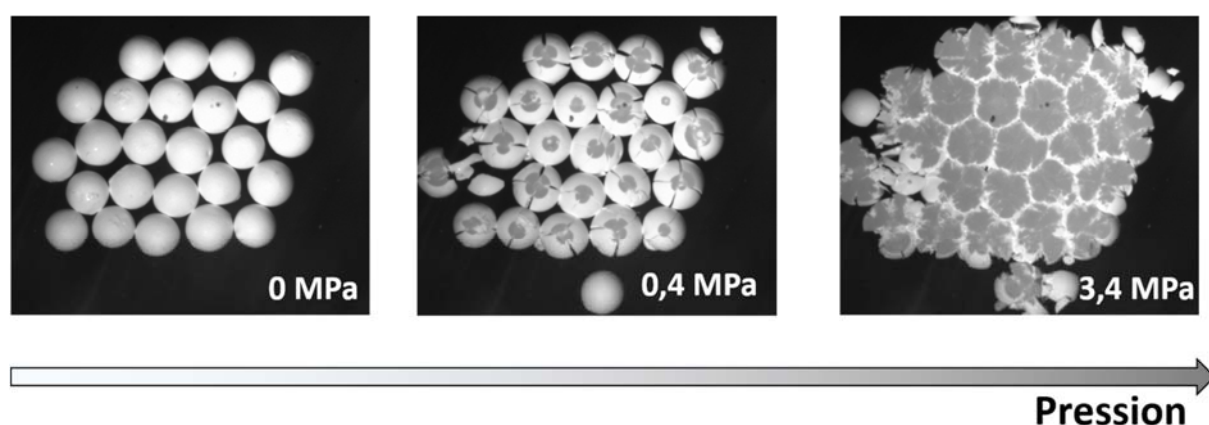


Figure 2. Compression of a monolayer bed of zirconia granules

First, the granular medium has been characterized by studying the polymer spatial distribution in the granules and its mechanical properties. We have shown that the polymer presents an inhomogeneous distribution in granules and that this distribution depends on its adsorption on zirconia. All the polymer located inside granules forms polymeric bridges between zirconia nanoparticles and the polymer located at granules' surface forms a polymeric shell. Model polymer with very different mechanical properties have been chosen : a glassy polymer hard and brittle, another soft and deformable and the third both soft and brittle.

Different experiments allow a deeper understanding of the polymer role on zirconia powders compression. Compression of the samples coupled with porosity and density measurements, have shown the main role of friction in those systems. That effect results in an attenuation of the polymer mechanical properties. Those experiments have also evidenced the negligible role of granules' morphology and of the presence of a polymeric shell around granules. Between two given polymeric formulations, it appears that the polymer yield stress is the most pertinent mechanical parameter in order to predict qualitatively the final density after compression. Concerning the mechanical strength of the final compressed part of zirconia, the best compromise is to use a polymer that presents a low yield stress, to obtain good densities and thus to form a larger amount of polymeric bridges, and a good deformability. A large deformability results in a larger energy needed to break polymeric bridges for a given yield stress value.

Finally, in the last part we have attempted to describe more quantitatively the phenomena occurring during the compression. We have shown that the relevant scale is the scale of the nanoparticles. At that scale, with our range of pressures, polymeric bridges between nanoparticles are plasticized and this plasticization leads to the fact that nanoparticles get closer until the apparition of contact between themselves, and thus until the apparition of friction. It is the friction that governs the compression of the granules at the first order, and differences between two polymeric formulations mostly result from the differences in the values of their yield stress.

Keywords: compression, granular media, powder, heterogeneous, friction, zirconia, polymer

Examination board :

M. Thierry CHARTIER	Reporter
M. Christian FRETIGNY	Invited
Mme. Evelyne KOLB	Examiner
M. François LEQUEUX	Phd co-supervisor
M. Eric LINTINGRE	Invited
M. Olivier POULIQUEN	Reporter
Mme. Laurence TALINI	PhD supervisor