

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département de physique



Mémoire Pour l'obtention du diplôme de MAGISTER
Option : Rayonnement et Matière

Thème:

**Elaboration des matériaux granulaires
à partir des poudres
métalliques et céramiques**

Présenté par:
GHALI Souleyman

Composition du jury de soutenance :

Noms et prénoms	Grade	Qualité	Appartenance administrative
SADOK Ahmed	professeur	Président	U.A.B. Mostaganem
ABOURA Ahmed	M.C 'A'	Examineur	C.U. Relizane
TERKI HASSAINE Mounir	M.C 'A'	Examineur	U.A.B. Mostaganem
BOURAHLA Ahmed	M.C 'A'	Encadreur	U.A.B. Mostaganem
BOUNOUA Abdelkader	M.C 'A'	Co-encadreur	U.A.B. Mostaganem

2010/2011

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I	
RAPPELE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1 Caractéristiques des poudres.....	3
I.1.1 Définition.....	3
I.1.2 Taille des particules.....	3
I.1.3 Forme des particules.....	3
I.2 Paramètre de structure d'une poudre.....	4
I.2.1 Définition de la surface d'une particule.....	4
I.2.1.1 Surface volumique	4
I.2.1.2 Surface spécifique.....	5
I.3 Définition des différents types de densités.....	5
I.3.1 Densité théorique.....	5
I.3.2 Densité apparente.....	6
I.3.3 Densité relative.....	6
I.3.4 Densité tapée.....	6
I.4 Porosité.	6
I.5 Coulabilité et angle de repose.....	7
I.6 Compressibilité des poudres.....	9
I.6.1 Comportement des poudres soumises a la compression uniaxial a froid.....	9
I.6.2 Phase de la compression uniaxial à froid de la poudre.....	9
I.6.3.1 Etape du réarrangement des grains.....	10
I.6.3.2 Etape de déformations élastiques.....	10
I.6.3.3 Etape de déformations plastiques.....	11
I.6.4 Compressibilité uniaxiale à froid des poudres.....	11
CHAPITRE II	
ETUDES DES MELANGES DE POUDRES	
II.1 Introduction	13
II.2 Propriétés des poudres et du milieu influençant l'écoulement.....	15
II.2.1.1 Les poudres à écoulement libre.....	15
II.2.2 Les poudres cohésives.....	15
II.2.3 Taille et distribution granulométrique.....	15
II.2.4 Densité vraie.....	16
II.2.5 Forme et propriétés de surface des particules.....	16
II.2.6 Friabilité.....	16
II.2.7 Présence de charges électrostatiques.	17
II.3 Mécanismes de mélange.....	17
II.3.1 Mélange par diffusion.....	17
II.3.2 Mélange par cisaillement.....	17
II.3.3 Mélange par convection.....	18
II.4 Mécanismes de ségrégation.....	19
II.4.1 Ségrégation par séparation des particules.....	19
II.4.2 Ségrégation par agglomération des particules.....	19
II.4.3 Ségrégation induite par vibration.....	19

II.4.3.1 Ségrégation des constituants.....	19
II.4.3.2 Ségrégation de groupes de particules.....	20
II.5 Comment éviter la ségrégation.....	21
II.6 Différentes types de mélangeurs.....	22
II.6.1 Cuves tournantes.....	22
II.6.2 Mélangeurs à impacts.....	23
II.6.3 Mélangeurs statiques.....	23
II.6.4 Mélangeurs convectifs.....	24
II.6.5 Combinaisons de mélangeurs.....	24
II.7 L'état de mélange.....	25
II.8 Echantillonnage, estimation de la qualité du mélange.....	26
II.8.1 Méthodes d'échantillonnage.....	27
II.8.1.1 Échantillonnage statique.....	27
II.8.1.2 Échantillonnage dynamique.....	29
II.9 Méthodes de mesures en ligne de l'homogénéité de mélange.....	30
II.9.1 Méthodes capacitives.....	30
II.9.2 Méthodes optiques.....	31
II.9.3 Méthodes proches infrarouges.....	31
II.9.4 Méthodes par analyse d'images.....	32

CHAPITRE III METHODES EXPERIMENTALES.

III.1 Introduction.....	33
III.2 Mesure de la coulabilité.....	35
III.3 Mesure des densités.....	37
III.3.1 Mesure de la densité vraie des poudres.....	37
III.3.2 Mesure de la densité apparente.....	40
III.4 Caractérisation des mélanges.....	42
III.4.1 Prélèvement des échantillons sur scotch.....	42
III.4.2 Préparation des échantillons par enrobage dans la résine.....	42
III.5 Etude de la compressibilité.....	43
III.5.1 Le remplissage de la matrice.....	43
III.5.2 La compression.....	43
III.5.3 Ejection.....	46

CHAPITRE IV RESULTATS EXPERIMENTAUX

IV.1 Introduction.....	47
IV.1 Caractéristique des poudres utilisés.....	47
IV.2 Coulabilité et densité apparente des mélanges.....	49
IV.3 Variations volumétriques et densités relatives.....	55
IV.4 Influence de la composition des mélanges sur leur compressibilité.....	58
CONCLUSION GENERALE.....	75

Les symboles utilisés

S_v	Surface volumique
S	Surface totale de la poudre
V	Volume totale de la poudre
a	Rayon d'une particule sphérique
$S_s (S_m)$	Surface spécifique (Surface massique)
M	Masse totale de la poudre
F	Facteur de forme
ρ_{th}	Densité théorique.
ρ_a	Densité apparente
ρ_{rel}	Densité relative
V_p	Porosité
V_s	Volume solide de la poudre
ε	Taux de porosité
C	Compacité
V_a	Volume apparent
e	Taux de porosité massique
x_m	Teneur moyenne
S^2	Variance
z	Nombre d'échantillons prélevés
α	Angle de repose
P	Pression
P_z	Pression transmise
D	Diamètre de la poudre
H	Hauteur
μ	Coefficient de frottement
g	Pesanteur
P_f	Masse volumique du fluide
η_f	Viscosité du fluide
R	Constante des gaz parfaits

T	Température
Δh	Déplacement (variation de la hauteur)
V_0	Volume apparent initial
ε_0	Taux de porosité initiale
ρ_{rel0}	Densité relative initiale
σ_0	Limite élastique
d	Diamètre d'un grain
Δh_p	Diminution du diamètre du grain
R	Rayon d'un grain
ρ_{a0}	Densité apparente initiale
V_m	Volume théorique du métal
V_c	Volume théorique du céramique
C_m	Concentration massique du métal
C_v	Concentration massique du céramique
ρ_m	Densité théorique du métal
ρ_c	Densité théorique de la céramique
f_c	Fraction volumique rapportée au volume total solide
ψ	Fraction volumique rapportée au volume d'échantillons
$\rho_{a,mel}$	Densité apparente du mélange
ρ_{mel}	Densité théorique du mélange
m_m	Masse de poudre du métal
m_c	Masse de poudre de la céramique
$\rho_{a,m}$	Densité apparente du métal
$\rho_{a,c}$	Densité apparente de la céramique

INTRODUCTION GENERALE

Dans la gamme de production de pièces en grande série via des procédés simples et économiques, les procédés de mise en forme des matériaux (métalliques, céramiques ou composites) à partir de poudres présentent un intérêt de plus en plus croissant pour les industriels. Les matériaux granulaires utilisés vont des poudres métalliques (acier, cuivre) aux mélanges de poudres (carbure de tungstène-cuivre, aluminium-céramiques . . .) en passant par les céramiques (alumine, ferrites).

Si les matériaux granulaires sont très répandus et jouent un rôle important dans l'activité industrielle, leurs comportements et leurs propriétés physiques particulières restent encore mal compris.

Ainsi, l'obtention d'un mélange homogène s'avère dans la pratique une opération très délicate, surtout si les constituants présentent de fortes différences granulométriques et/ou morphologiques. Une première difficulté réside dans la définition même de paramètres appropriés pour décrire l'état d'un mélange et l'échelle à laquelle on doit estimer son degré d'homogénéité. La mise au point d'une méthode de contrôle fiable et facilement utilisable constitue une deuxième source de difficultés.

Enfin, le mélange une fois réalisé et caractérisé, peut se révéler instable en particulier lorsque sa mise en œuvre fait qu'il peut être soumis à des chocs ou des vibrations. L'homogénéité d'un mélange peut donc, par conséquent, ne pas être connue avec certitude au moment où il sera soumis à une opération de consolidation par compactage.

Il existe plusieurs procédés permettant la mise en œuvre des poudres métalliques.

La compression a pour objectif principal d'imprimer à la poudre la forme de la pièce et entraîne la densification du comprimé pour atteindre une densité maximale suite à un réarrangement des grains accompagné de leur déformation. À l'issue de la compression, la pièce dite "comprimé à vert" est encore mécaniquement très fragile, d'où la nécessité de procéder au frittage.

Les caractéristiques du comportement au cours de la densification s'avèrent être un des aspects importants à prendre en compte. Les propriétés du "comprimé à vert", comme sa densité relative et sa résistance, ne sont pas uniquement liées à la nature des poudres (composition, taille, forme, distribution, propriétés mécaniques des grains . . .)

Notre travail s'inscrit dans le cadre de cette perspective.

Le premier chapitre de cette étude comprend un certain nombre de rappels bibliographiques relatifs à la description des méthodes de caractérisation des poudres et aussi leur comportement en compression uniaxiale à froid.

Le second chapitre, est consacré à l'étude détaillée des mélanges de poudres. Dans cette partie, nous avons essayé de résumer tous les éléments qui interviennent dans une opération de mélange : mécanismes de mélange, différents types de mélangeurs, ségrégation et mesure d'homogénéité.

Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés aux techniques expérimentales utilisées dans la réalisation et la caractérisation des mélanges binaires. Nous avons aussi essayé de développer le principe de fonctionnement de la technique expérimentale de la compression uniaxiale à froid des poudres.

Dans le dernier chapitre consacré aux résultats expérimentaux, nous avons étudié l'influence de la durée du mélange des poudres métalliques et céramiques (Cuivre-SiC et Bronze-Berre) sur la coulabilité et l'homogénéité des mélanges ainsi que l'évolution de la compressibilité du mélange par rapport à sa composition.

Chapitre I

RAPPEL

BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Caractéristiques des poudres

I.1.1 Définition

La poudre est un état fractionné de la matière. Il s'agit d'un solide présent sous forme de petits morceaux, en général de taille inférieure au dixième de millimètre (100 μm).

La taille des particules, la densité, la porosité et la coulabilité son des paramètres importantes pour élaborés une poudres

I.1.2 Taille des particules :

La taille des particules et la granulométrie ont un effet important sur le comportement des poudres métalliques au cours de transformation

Dans l'industrie le tamisage reste le moyen le plus utilisé pour la mesure de la taille des grains. En conséquence les particules composant une poudre ou un mélange de poudres métalliques ou céramiques ont des tailles différentes (grosses, moyennes, petites).

I.1.3 Forme des particules: |1|

La forme des grains d'une poudre est l'aspect extérieur des particules, cette caractéristique essentielle peut varier suivant le procédé de fabrication des poudres et le comportement de la poudre à la compression est très sensible à ce paramètre. Les différentes formes de grains qui existent sont représentées dans la figure I.1.3. La forme des particules a une influence importante sur la poudre, la particule qui a la forme sphérique se mélange facilement et rapidement par rapport aux formes (lamellaire, arrondie, irrégulière, dendritique, angulaire).

On utilise le microscope électronique pour la caractérisation de la taille et de a forme des poudres, mais le microscope optique reste le moyen le plus utilisé à ce fait.

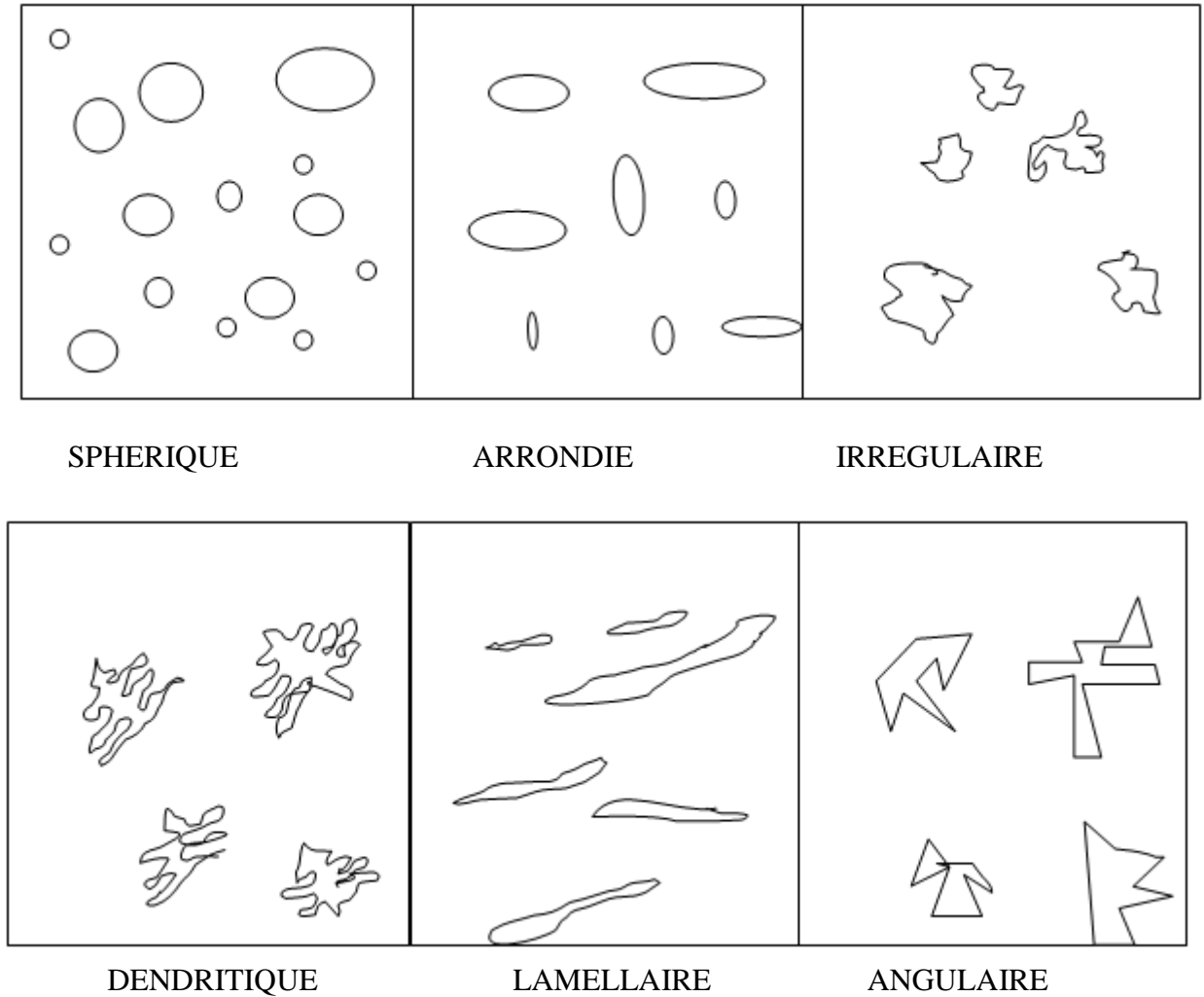


Fig. I.1.3 : Les différentes formes de grains

I.2 Paramètre de structure d'une poudre

I.2.1 Définition de la surface d'une particule :

I.2.1.1 Surface volumique :

La surface volumique est définie par le rapport existant entre la surface totale S des enveloppes externes des grains et leur volume total V , peut s'écrire :

$$S_v = \frac{S}{V} \quad (I.1)$$

Dans le cas d'une particule sphérique de rayon a sa surface volumique s'écrire :

$$S_v = \frac{4 \pi a^2}{\frac{4}{3} \pi a^3} = \frac{3}{a} \quad (I.2)$$

I.2.1.2 Surface spécifique :

Comme la taille des particules, la surface spécifique (ou massique) est une caractéristique importante de la poudre de base. En général, la surface spécifique se définit par le carré de l'unité de surface par unité de masse, on peut donc l'exprimer soit en m^2/kg soit en cm^2/g , donner par la relation :

$$S_s = S_m = \frac{S}{M} = \frac{S}{\rho V} = \frac{S_v}{\rho} \quad (I.3)$$

Dans le cas d'une particule sphérique de rayon a sa surface s'écrira :

$$S_s = \frac{4 \pi a^2}{\frac{4}{3} \pi \rho a^3} = \frac{3}{\rho a} \quad (I.4)$$

Pour un ensemble de n grains sphériques, lisses et de même diamètre, la surface spécifique est :

$$S_s = \frac{3 n \pi a^2}{\frac{4}{3} n \pi \rho a^3} = \frac{3}{\rho a} \quad (I.5)$$

On voit immédiatement que plus les sphères sont petites, plus la surface spécifique sera grande.

Dans une poudre constituée de particules sphériques, il existe une certaine distribution des diamètres lorsque la forme des particules est quelconque, sa surface est plus élevée ; dans ce cas, la surface spécifique dépend d'un facteur de forme F supérieur à 1

$$S_s = \frac{3 F}{\rho a} \quad (I.6)$$

1.3 Définition des différents types de densités :

On définit plusieurs types de densité :

1.3.1 Densité théorique :

La densité théorique est le rapport de la masse de la poudre sur le volume de la phase solide de la poudre, notée ρ_{th} et exprimée en (g/cm^3 , kg/m^3 ou T/m^3).

1.3.2 Densité apparente :

La densité apparente est le rapport de la masse de la poudre sur le volume apparent de la poudre, notée ρ_a et exprimée en (g/cm^3 ; kg/m^3 ; T/m^3).

1.3.3 Densité relative :

La densité relative est le rapport de la masse volumique apparente des comprimés à celle du métal plein de même composition. Elle peut être aussi définie comme le rapport entre la densité apparente à la densité théorique, notée par ρ_{rel} et qui est un nombre sans dimension, et donc toujours ≤ 1 .

1.3.4 Densité tapée :

Les particules les plus fines s'insèrent dans les espaces vides entre les particules les plus grosses. Petit à petit les particules s'arrangent plus efficacement, c'est-à-dire forment un empilement dur (poudre tapée) donc le volume décroît et la densité tapée (tassée) augmente parfois de 50% à 100%.

I.4 Porosité :

La porosité est le volume relatif des vides d'une particule (porosité intra-particulaire) ou d'un lit (porosité inter-particulaire).

On définit la porosité par la formule suivante :

$$V_p = V - V_s \quad (\text{I.7})$$

Où :

V_p (porosité) : le volume qui représente le vide inter-granulaire et intra-granulaire.

V : le volume total occupé par le milieu granulaire, il représente le volume apparent

V_s : le volume total des grains solides, il représente le volume de la phase solide.

Le pourcentage de la phase poreuse ou la fraction poreuse est définie par la relation :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V} \quad (\text{I.8})$$

Il existe deux types de porosité :

- La porosité ouverte accessible à la pénétration du fluide.
- La porosité fermée non accessible à la pénétration du fluide.

La compacité ou la fraction volumique de la phase solide est donnée par la formule :

$$C = \frac{V_s}{V} \quad (\text{I.9})$$

Les empilements sont caractérisés aussi par la densité apparente ρ_a :

$$\rho_a = \frac{M}{V_a} \quad (\text{I.10})$$

Avec : M : c'est la masse de la poudre.

V_a : c'est le volume apparent.

La compacité C où la densité relative ρ_{rel} est donnée par :

$$C = \rho_{rel} = \frac{\rho_a}{\rho_{th}} \quad (\text{I.11})$$

Où

ρ_t est la densité théorique donnée par la relation :

$$\rho_{th} = \frac{M}{V_s} \quad (\text{I.12})$$

D'autres paramètres sont parfois utilisés pour caractériser les empilements des grains ou définir des paramètres de stockage tels que le taux de porosité massique. Il est donné par :

$$e = \left[\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_{th}} \right] \quad (\text{I.13})$$

I.5 Coulabilité et angle de repose [2] [3]

La coulabilité est une caractéristique des fluides, et comme les poudres se rapprochent des fluides, on la considère comme une de ces caractéristiques.

La coulabilité est l'aptitude d'une poudre à couler ; elle est liée au comportement collectif des grains. Les caractéristiques et les propriétés du comportement collectif des grains sont différentes de celles se rapportant aux entités individuelles constituants les poudres. L'identification et l'analyse de ces comportements collectifs sont nécessaires dans de nombreuses situations, notamment en métallurgie des poudres.

Le comportement d'un milieu granulaire se rapproche de celui du fluide mais il existe des différences observables importantes dans certaines propriétés. Parmi ces différences importantes on

cite l'angle de repose. Si on verse un tas de poudre sur un plan horizontal sans vibrations et sans chocs, la poudre versée prend une forme conique et la surface libre de tas (poudre) et l'horizontal forment un angle de repose (Figure I.5).

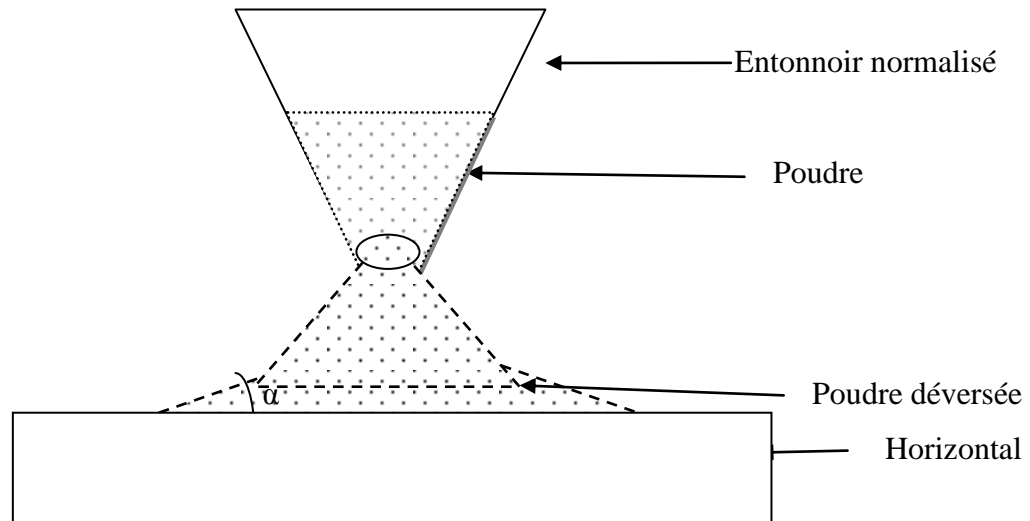


Fig. I. 5 : Angle de repose.

Les forces de frictions et les surfaces d'interactions entre les grains dans le milieu granulaire ne peuvent être négligées. Pour que les grains puissent rouler et agir sur la surface libre de la poudre, il faut que les forces de gravité qui s'exercent sur eux soient supérieures aux forces d'interaction et de frictions qu'ils subissent de la part des grains. Donc l'angle de repose dépend des grains eux même en particulier de leurs formes et de leurs tailles, c'est pourquoi les poudres ne coulent pas toutes de la même façon et avec la même facilité. Certaines poudres s'écoulent très mal si elles sont très fines, humides ou le plus souvent lorsque les particules sont liées par des forces cohésives résultant du pontage. Pour certaines poudres, la cohésion ne peut être éliminée par effet de gravité et la poudre prend alors un comportement visqueux, ce qui confère une mauvaise coulabilité à la poudre.

L'angle de repose prend la valeur la plus faible dans le cas de grains sphériques, et augmenterait pour des particules de forme non sphérique.

I.6 Compressibilité des poudres

I.6.1 Comportement des poudres a la compression uniaxial a froid

L'opération de compactage dans le traitement des poudres est une étape nécessaire, c'est une phase de mise en forme et de consolidation de la poudre. Le milieu pulvérulent se transforme en une masse relativement cohérente ayant une forme et une tenue mécanique suffisante pour être manipulable.

La compression peut être réalisée selon des modalités opératoires différentes :

- Compression uniaxiale à froid
- Compression triaxiale.
- Compression isostatique à chaud.
- Compression isostatique à froid.
- Compression par onde de choc.

La réponse du milieu granulaire à l'action de la pression caractérise sa compressibilité ; cette compressibilité s'observe et s'analyse en suivant l'évolution de sa densité apparente ou relative en fonction de la pression de compactage appliquée

Nous intéressons uniquement à la compression uniaxial à froid

I.6.2 La phase de la compression uniaxial à froid [27]

Pendant la phase de compression, la poudre se densifie sous l'action de trois phénomènes. Ces trois phénomènes physiques complexes permettent de scinder la phase de compression en trois stades ordonnés (voir Figure I.6.2):

1. Le réarrangement des grains se traduit par des déplacements solides accompagnés d'éventuelles fracturations ou fragmentations (stade 0).
2. La déformation élastique des grains se traduit par un écrasement en surface des grains suite à l'augmentation de la compacité. Cette déformation locale des grains est visible sur les zones de contact et entraîne l'apparition des surfaces planes sur les grains (stade 1).
3. La déformation plastique de grande amplitude de chaque grain qui intervient pour les hautes compacités atteintes par les poudres métalliques ductiles (stade 2).

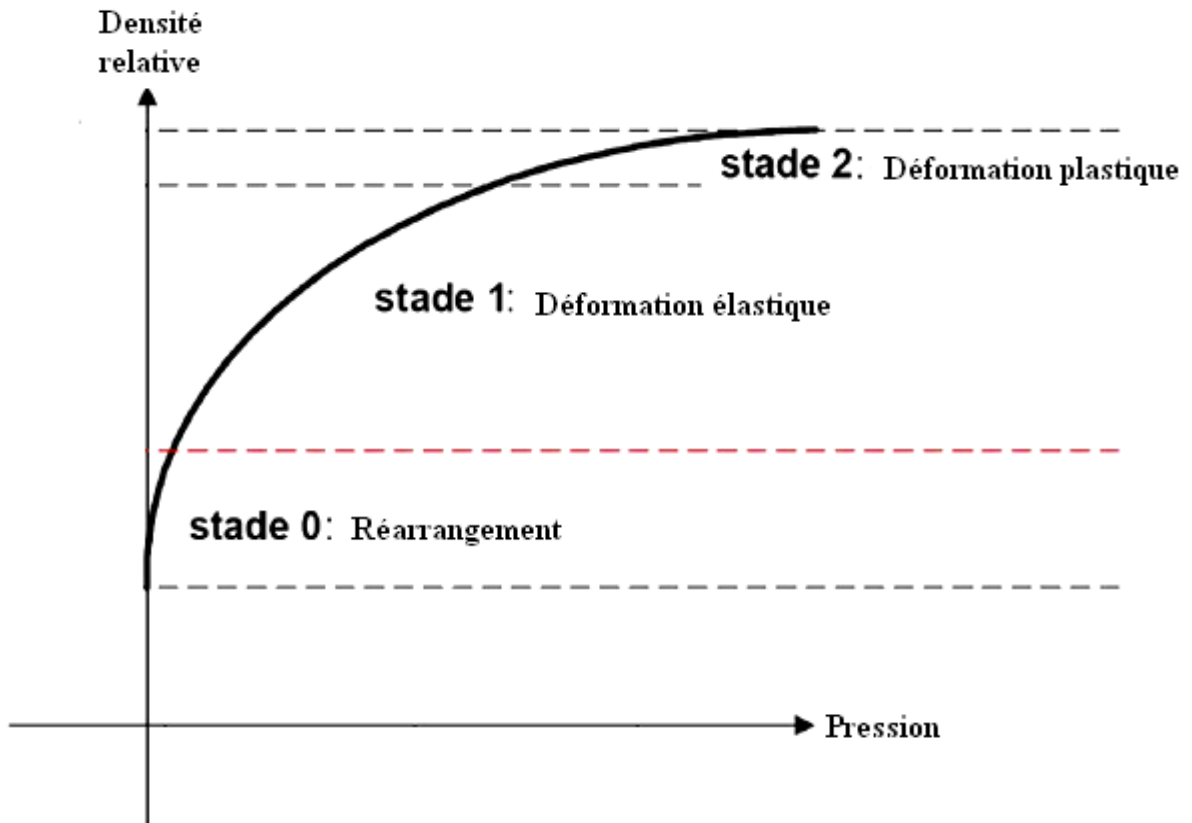


Fig. 1.6.2 : Vue schématique des trois stades de la phase de la compression pour une poudre.

I.6.3.1 Etape du réarrangement des grains

L'effet de la pression sur la poudre peut être caractérisé au début par un réarrangement des grains. La redistribution des positions des grains correspondent à une augmentation de l'ordre du nombre de coordination et des surfaces en contacts ce qui donne une diminution de vide inter granulaire (diminution de porosité).

Le stade de réarrangement des grains est atteint lorsque les grains sont bloqués les uns par les autres, et la porosité restante (résiduelle) sera éliminée par d'autres mécanismes.

I.6.3.2 Etape de déformation élastique

Lorsqu'on applique une pression sur une poudre qui se trouve dans une matrice, dont la valeur est inférieure à celle de la limite élastique de la poudre considérée, on a une déformation élastique et les grains pourraient se relaxer après l'élimination de la charge appliquée (pression).

I.6.3.3 Etape de déformation plastique

La déformation élastique est suivi d'un deuxième stade, c'est le stade de la déformation plastique, si la pression appliquée est supérieur à la valeur de la limite élastique de la poudre considérée ; les particules se déforment et ne retournent plus à leur état initial.

I.6.4 Compressibilité uniaxiale à froid des poudres [28] [29]

Une poudre compactée à froid présente des hétérogénéités différentes, la qualité des matériaux obtenus par compression uniaxiale à froid et leurs caractéristiques mécaniques dépend de la poudre utilisée et de la forme élaborée.

La compressibilité à froid permet d'avoir une cohésion des grains plus au moins suffisante qui donne à la poudre une résistance mécanique qui lui permet d'avoir une forme stable.

L'aptitude du milieu granulaire à la compression à froid dépend fortement de la morphologie des grains. Les formes irrégulières favorisent des accrochages mécaniques où le nombre de surface de contacts est plus important, par contre certaines poudres et plus particulièrement les poudres dont la forme est sphérique et peu déformable ne peuvent être mises en forme par une simple compaction à froid, en raison des frictions exercées par les grains sur les parois de la matrice et de la friction inter granulaire.

Une pression radiale s'exerce sur la matrice lorsqu'on applique une pression sur la poudre, et évolue en parallèle avec l'évolution de la pression appliquée.

Par conséquent, les matrices doivent avoir un module d'élasticité plus important.

L'effet de friction sur les parois peut être réduit par addition d'un lubrifiant à la poudre.

Les hétérogénéités de densité résultantes du gradient de pression peuvent être également réduites en utilisant des presses à double effets.

Lorsqu'on élimine la pression, la matrice dans laquelle se trouve la poudre reste sous contrainte élastique (diminution de volume de poudre), une détente élastique du comprimé peut être observée lors de l'éjection. Si le comprimé n'a pas une bonne tenue mécanique, la détente élastique provoquerait son éclatement.

Si l'on considère un échantillon sous forme de cylindre (Figure I.6.4) de diamètre D et de hauteur H, soumis à une pression P, la pression P_z transmise à la poudre s'écrira :

$$P_z = P \exp\left(\frac{-4\mu\alpha H}{D}\right) \quad (1.14)$$

Où : μ : coefficient de frottement.

α : rapport entre la contrainte radiale et la contrainte axiale.

La pression transmise à la poudre s'écrira :

$$P_z = P \exp(-4K) \tag{I.15}$$

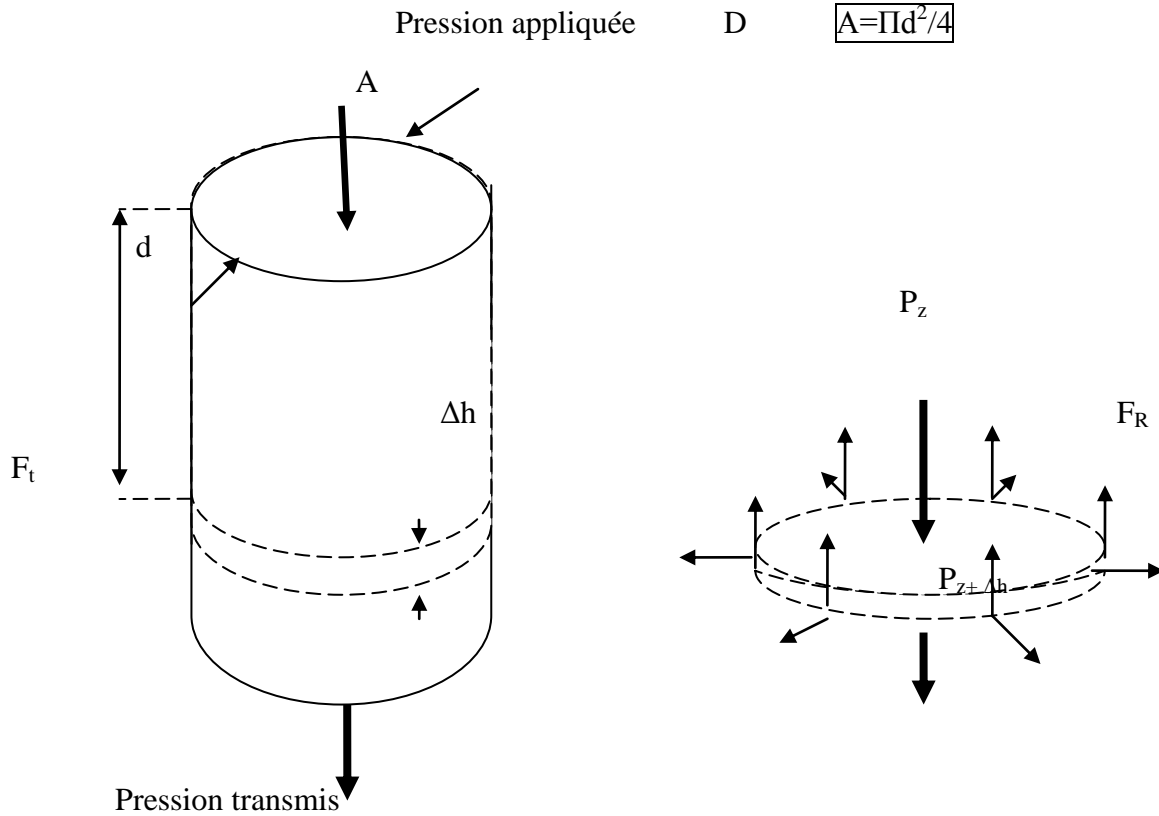


Fig. I.6.4 : Pression appliquée radiale et axiale.

Le paramètre $\left(K = \frac{\mu\alpha H}{D} \right)$ est un bon indicateur de l'efficacité du compactage puisqu'il est relié au coefficient de frottement poudre-paroi μ , au rapport de pression radiale-pression axiale α et la géométrie de l'aggloméré par le rapport $\left(\frac{H}{D} \right)$.

On constate que plus K est faible plus le compactage est homogène.

Dans le cas de la compression à simple effet, la pression moyenne est donnée par :

$$P_m = P \left(1 - 2\alpha\mu \frac{H}{D} \right) \tag{I.164}$$

Dans tous les cas, le rapport $\left(\frac{H}{D} \right)$ revêt une grande importance.

Chapitre II

ETUDE DES MELANGES DE POUDRES

II. 1 Introduction

Le mélange des poudres diffère du mélange des liquides par trois aspects : [7]

– Il n’y a pas de mouvement relatif des particules solides sans apport d’énergie comme pour les liquides ou les gaz. La vitesse d’homogénéisation des poudres ne dépend que des propriétés d’écoulement des particules, des conditions opératoires et des contraintes mécaniques imposées par le dispositif d’agitation.

– Bien que les molécules d’un système liquide monophasé puissent être différentes et diffuser à des vitesses différentes, elles atteindront toujours un état de mélange parfait dans un temps plus ou moins long. L’homogénéisation de solide est en revanche, souvent accompagnée d’un processus de démélange, qui ne permet souvent pas l’obtention d’un mélange parfait. L’état final d’un mélange est un équilibre entre un processus d’homogénéisation et un processus de démélange.

– Enfin, la taille d’une particule solide est toujours largement plus élevée que celle de n’importe quelle molécule de liquide ou de gaz. Ceci ajoute un ensemble de phénomènes au niveau microscopique que l’on ne sait actuellement pas encore bien décrire.

Une fois les particules mises en mouvement, elles peuvent aussi bien se mélanger que ségréger selon le mouvement imposé au système et les caractéristiques des constituants.

Ce dernier point est primordial dans toute manutention de mélange de poudre. Ainsi, pour des solides, l’attention ne doit pas seulement porter sur le dimensionnement du mélangeur mais aussi sur la chaîne de production entière, les étapes de transport, de chargement, de vidange et de stockage comprises, afin de minimiser les risques de ségrégation du mélange.

Ainsi, le phénomène de ségrégation est extrêmement lié aux propriétés d’écoulement des particules : une poudre qui ne s’écoule pas bien ne ségrége pas. Par contre, un mélange de solides différents qui s’écoulent très bien aura tendance à ségréger. Ces considérations sont essentielles dans le choix et le dimensionnement des mélangeurs.

Si le nombre de particules de chaque composant est identique, l’objectif de l’opération de mélange est l’obtention d’une distribution dans laquelle chaque particule d’un constituant est adjacente d’une particule de l’autre composant. Cette configuration du mélange est appelé mélange parfait. Ceci semble peu réalisable dans un contexte industriel et la qualité du mélange que nous cherchons souvent à atteindre est le mélange aléatoire. Les particules qui constituent le mélange sont distribuées de façon aléatoire, si la probabilité de trouver une particule de l’un des constituants est la même en tout point du mélange, et ceci pour une taille d’échantillon donnée. Pour obtenir cet état de mélange, il faut que les propriétés des poudres soient relativement proches afin d’éviter tout démélange.

Lorsqu’il existe des forces d’attraction interarticulaires pour des particules de nature différentes, on peut obtenir un état de mélange ordonné. Par exemple, dans le cas où les particules

seraient de tailles très différentes, grâce aux forces de Van der Waals, les fines particules peuvent venir adhérer sur les plus grandes particules formant un certain ordre lors du mélange.

Si les composants sont complètement séparés on parle de mélange ségrégé. Au cours d'une action de mélange, on tend à s'éloigner de ce type de mélange pour se rapprocher d'un mélange aléatoire considéré comme étant un état où l'on obtient la meilleure distribution des composants dans le mélange.

La figure II.1 montre les différents états de mélange de solides divisés théoriques

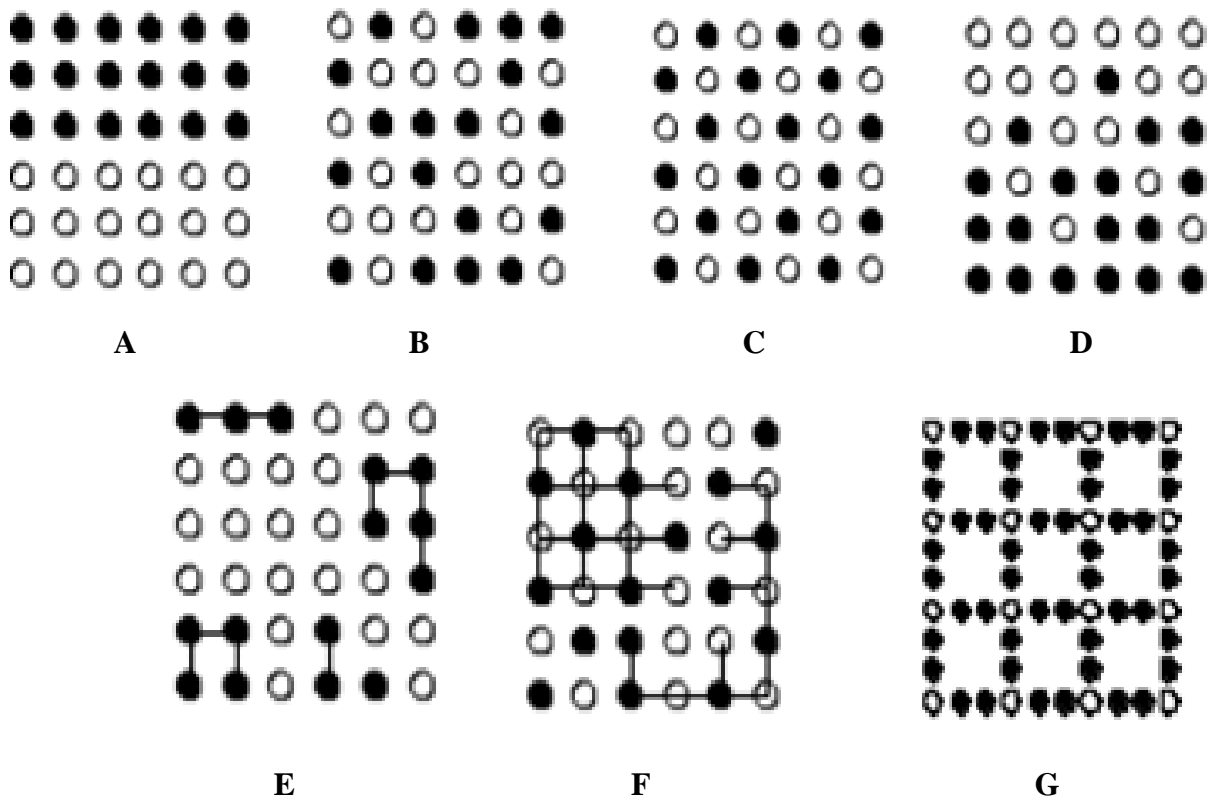


Fig. II.1: Différents états d'un mélange binaire : (a) complètement ségrégé ; (b) aléatoire ; (c) parfait ; (d) partiellement ségrégé ; (e) cohésif ségrégé ; (f) partiellement ordonné ; (g) parfaitement ordonné d'après HERSEY [8]

II.2. Propriétés des poudres et du milieu influençant l'écoulement

Quand on parle de « mélange » de poudres on parle évidemment de « mobilité » des particules. Cette « mobilité » plus ou moins grande des particules dépend de leurs très nombreuses propriétés. Il est donc important, avant de chercher à mettre au point un procédé de mélange, de quantifier les propriétés d'écoulement des solides divisés utilisés.

Les systèmes particuliers sont classés selon leurs propriétés de taille, forme, masses volumiques. . . Deux grandes catégories sont distinguées :

II.2.1 Les poudres à écoulement libre

Ces poudres s'écoulent très facilement et ne posent aucun problème de mottage. Par contre, chaque particule d'une telle poudre a une forte mobilité individuelle. Les mélanges composés avec ces poudres ont donc une forte tendance à ségréger.

II.2.2 Les poudres cohésives

Ces poudres possèdent de fortes liaisons interarticulaires devant leur poids tels que les forces de van der Waals, les forces électrostatiques... Ces liaisons peuvent entraîner la formation d'agglomérats. Si de telles poudres posent des problèmes d'écoulement ou de stockage, les mélanges qu'elles composent n'ont pas de fortes tendances à ségréger.

Ces deux comportements types sont influencés par les caractéristiques des produits et par les conditions opératoires

II.2.3 Taille et distribution granulométrique [9]

Plus les particules sont petites (en général moins de $10\mu\text{m}$ de diamètre équivalent), plus les forces interarticulaires et notamment les forces de Van der Waals sont importantes.

La figure. II.2.3 donne une idée des forces interarticulaires prépondérantes en fonction de la taille des particules et on peut y voir que pour des particules de moins d' $1\mu\text{m}$, les forces de Van der Waals ne sont pas négligeables. Un bon mélange peut-être obtenu avec ce type de poudres, mais le mélangeur doit forcer l'écoulement des particules.

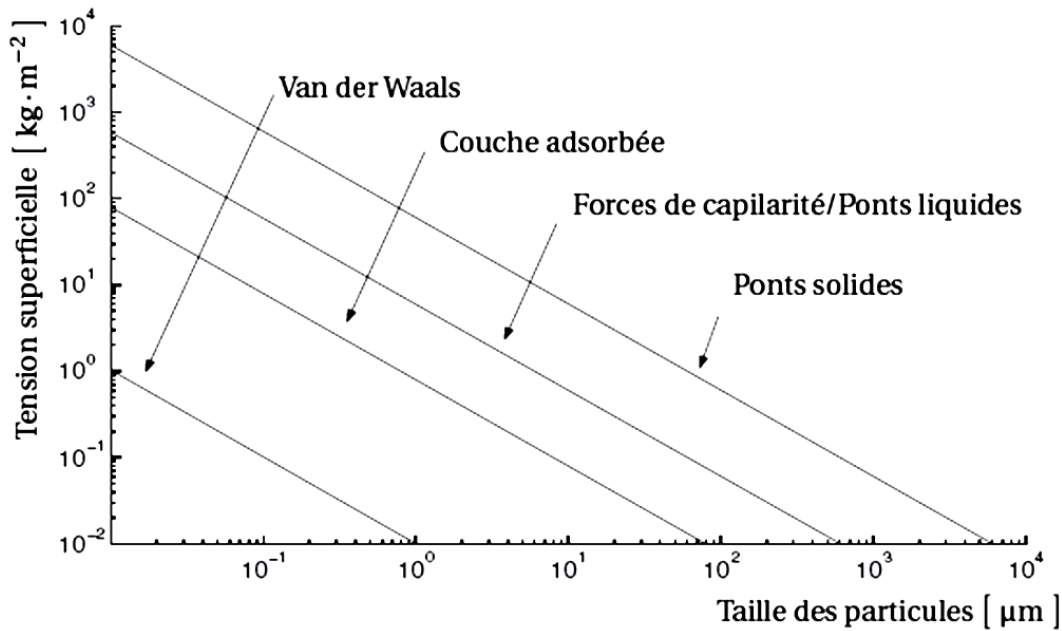


Fig. II.2.3 : Relation entre la tension superficielle théorique des agglomérats en fonction de la taille des particules d'après RUMPF [10]

D'autre part, WILLIAMS a montré que le mélange tend vers une meilleure homogénéité lorsque les distributions granulométriques des différents constituants du mélange sont proches. En effet, les particules dont la taille est importante présentent des vitesses d'écoulement supérieures à celles de petites tailles et ont tendance à ségréger.

II.2.4 Densité vraie

Plus les poudres ont des masses volumiques importantes, plus la gravité a un effet prononcé sur l'écoulement. Si les poudres ont des densités différentes, la gravité n'aura pas le même effet sur toutes les particules et l'écoulement sera perturbé.

II.2.5 Forme et propriétés de surface des particules

Les particules quasiment sphériques, qui sont par exemple produites par enrobage ou atomisation, ont une plus forte tendance au « roulement » que des particules de formes irrégulières. De même des particules rugueuses ont une mobilité moins importante que des particules plus lisses.

II.2.6 Friabilité

La formation de poussière peut fortement influencer la cohésion d'un système particulaire. Les fines peuvent avoir deux comportements différents. Elles peuvent soit augmenter la cohésion du système ou au contraire avoir un effet lubrifiant.

II.2.7 Présence de charges électrostatiques|9|,|11|

Des phénomènes électrostatiques peuvent apparaître à la suite de frictions interarticulaires ou de frictions avec la paroi de l'équipement. Pour qu'il y ait accumulation d'électricité statique, il faut qu'il y ait contact et séparation ou frottement de matériaux de nature différente, échange de particules chargées. De ce fait, selon le signe des charges, certaines particules peuvent, pendant le mélange, se lier préférentiellement à la paroi du mélangeur ou aux autres particules, favorisant ainsi un mouvement non aléatoire pouvant impliquer une ségrégation ou au contraire une certaine stabilité du mélange. Par exemple, STANIFORTH & RESS ont remarqué que le mélange de deux poudres chargées de manières opposées a moins tendance à ségréger et est plus stable que si les poudres ont des charges du même signe.

On note que ces forces électrostatiques sont d'autant plus importantes devant les forces de gravité que les particules mises en jeu sont de petite taille. Il a cependant été observé par GATUMEL *et al.* que dans certains procédés les particules les plus fines se chargent moins que les grosses car leurs mouvements sont plus limités.

Quoiqu'il en soit, la taille des particules reste un paramètre prépondérant du point de vue des charges électrostatiques.

II .3 Mécanismes de mélange

LACEY a distingué trois catégories de mécanismes de mélange : |12|

II .3.1 Mélange par diffusion

Il s'agit d'un déplacement individuel des particules qui peut par exemple être initié par des chocs ou un état non stable du milieu et aboutissant à une redistribution individuelle des particules. Le réarrangement est à petite échelle, et ce mécanisme est donc assez lent. Le terme « diffusion », par analogie avec le terme de diffusion moléculaire, est un peu impropre car dans le cas des poudres un apport d'énergie est indispensable.

II .3.2 Mélange par cisaillement

Dans ce cas, apparaissent des plans de glissement de couches de particules dans le mélange sous une action mécanique. Il peut aussi s'agir du cisaillement par le mobile. Le mouvement relatif des ces plans implique un brassage des particules avec une efficacité intermédiaire entre les deux mécanismes précédents.

Il est souvent difficile de dissocier ces trois mécanismes. La prépondérance de l'un ou l'autre est imposée par le type de mélangeur utilisé mais aussi par la « nature » des particules. Par exemple, le mécanisme de diffusion sera plus souvent mis en jeu avec des particules qui s'écoulent facilement qu'avec des particules qui sont maintenues entre elles par des forces de cohésion. Le

mélangeur privilégie lui aussi un mécanisme plutôt qu'un autre selon son action mécanique : un mélangeur avec des pales déplacera facilement des blocs de particules et favorisera ainsi le mélange par convection à l'inverse d'un. Seules des notions qualitatives peuvent aujourd'hui être avancées pour évaluer l'impact des caractéristiques des poudres sur le type de mécanisme mis en jeu. La figure II.3.2 représente l'évolution d'un lot soumis à un mécanisme de diffusion et/ou de convection. La synergie des deux mécanismes, qui peut être figurée en diagonale, accélère fortement le processus de mélange.

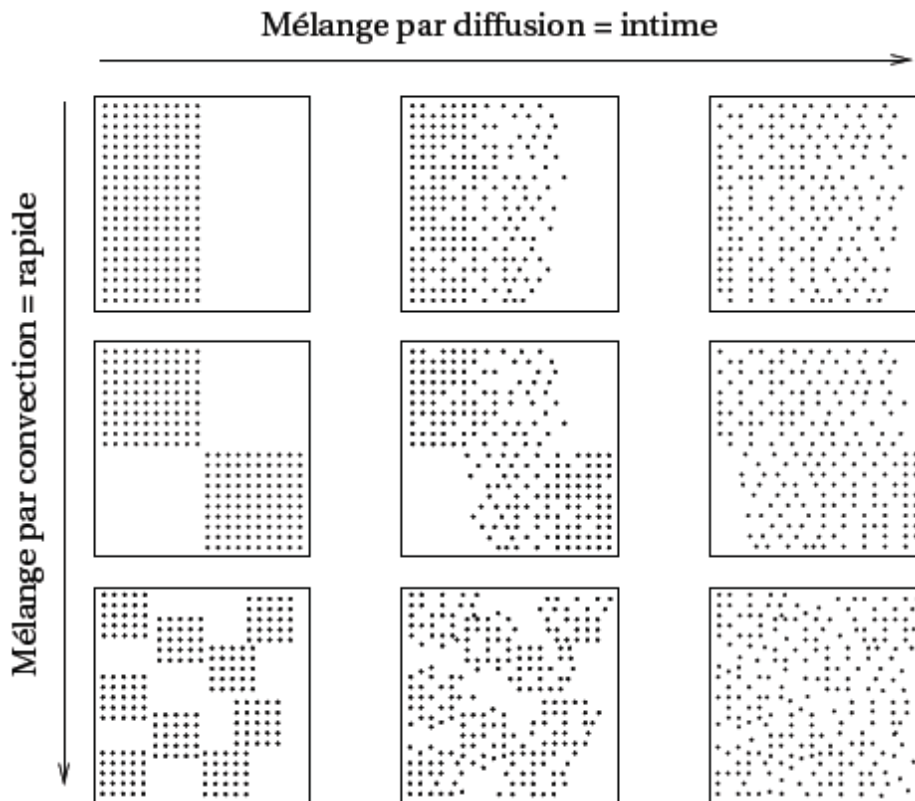


Fig. II .3.2: Simulation du mélange d'un lot de particules par convection et/ou diffusion d'après SCHOFIELD [13]

II .3.3 Mélange par convection

Dans ce cas, c'est un ensemble de particules qui est mis en mouvement au sein du mélangeur. Ceci nécessite le plus souvent l'intervention d'une force extérieure telle qu'une pale d'agitation qui exerce une contrainte mécanique sur les particules.

II .4 Mécanismes de ségrégation

La ségrégation, aussi appelée démélange, est le processus inverse du mélange. Les phénomènes de ségrégation apparaissent dans un mélangeur quand des différences de propriétés entre les particules imposent un mouvement préférentiel de certaines d'entre elles dans une certaine partie du mélangeur

Moritz a suggéré une classification en deux groupes différents : |14|

II .4.1 Ségrégation par séparation des particules

Le phénomène de ségrégation est induit par la différence de tailles, de formes, de densités et de surfaces des particules.

II .4.2 Ségrégation par agglomération des particules

Dans ce cas, la ségrégation est due à l'humidité, et les charges électrostatiques. Comparativement aux autres paramètres, la différence granulométrique est le facteur le plus important qui conduit à la ségrégation.

La ségrégation est appelée aussi percolation, c'est le mouvement des particules de la surface libre d'un mélange vers le fond, à travers les différentes couches ou "lits". Ce phénomène se produit spontanément si les constituants du mélange présentent une forte différence granulométrique.

II .4.3 Ségrégation induite par vibrations |15|

Quand les constituants d'un mélange de poudres présentant une différence granulométrique sont vibrés, les grosses particules tendent à remonter sur la surface de la poudre même s'ils sont plus denses que les petites particules. Yip & Hersey ont défini deux types de ségrégation :

II .4.3.1 Ségrégation des constituants

Cette ségrégation peut avoir lieu dans des mélanges ordonnés de particules sous l'effet d'une action mécanique. Ce phénomène se produit dans les mélanges de poudres non cohésives ; les contraintes appliquées sur le mélange sont suffisantes à rompre les liaisons entre les constituants. Dans ce cas, la ségrégation est induite principalement par la différence de tailles et de densités des particules.

II .4.3.2 Ségrégation de groupes de particules |16|. |17|. |18|. |19|

Elle se produit dans les mélanges ordonnés formés par l'adhésion de deux constituants. La liaison entre les constituants est forte, par conséquent, la ségrégation se fait par groupes de particules ordonnées.

Danckwerts a défini le degré de mélange par deux termes :

L'échelle de ségrégation, qui décrit l'état de répartition des couches ; et l'intensité de ségrégation, qui exprime la différence de compositions au sein du mélange.

La qualité du mélange dépend de ces deux termes ; plus elles sont faibles, meilleur est le mélange.

William & Khan ont utilisé une technique spéciale pour déterminer la ségrégation d'un mélange binaire. Le mélange est placé dans un mélangeur ; pendant la rotation, les grosses particules remontent sur la surface et les petites occupent le fond. Le mélange est ensuite coupé en deux strates ; les compositions des deux strates conduisent au calcul du coefficient de ségrégation. Ils ont montré l'utilité de cet indice dans l'évaluation des effets de différence de taille et de temps de mélange sur l'intensité de la ségrégation.

Too & al ont proposé un autre indice pour mesurer le degré de mélange. Ils définissent l'échelle de ségrégation S pour un mélange de plusieurs constituants et proposent un nouvel indice qui varie de 0 pour un état complètement ségrégué à 1 pour un état complètement aléatoire.

$$M = 1 - \frac{S}{S_0} \quad (II.1)$$

où S_0 est l'échelle de ségrégation correspondant à l'état d'un mélange complètement ségrégué.

Ils ont conclu par corrélation, qu'avec cet indice on pourrait identifier les mécanismes prédominants dans les processus de mélange.

Nienow et al. ont donné par expérience quelques indications sur l'influence de la taille des particules sur la ségrégation. Ils trouvent que les particules de taille supérieure à 75 μm ségréguent facilement et la ségrégation diminue avec la taille des grains jusqu'à une taille de 10 μm ; en deçà de cette taille aucune ségrégation n'est appréciable.

Les principaux facteurs susceptibles d'influer sur la ségrégation sont donc :

- La différence granulométrique.
- La forme des particules.
- La densité des particules.
- La teneur en humidité.
- La coulabilité, l'angle de repos et la friabilité

II .5 Comment éviter la ségrégation

Les poudres à écoulement libre présentent de nombreux avantages non seulement du point de vue technique mais également du point de vue commercial. En effet, leur taille souvent plus grossière facilite leur écoulement dans le mélangeur mais aussi tout au long de leur manutention telle que leur décharge dans des lots d'emballages, leur transport...De plus, ces poudres forment moins de poussières et contaminent moins le milieu extérieur.

Cependant, le fait que ces particules puissent se déplacer librement et indépendamment les unes des autres facilite leur ségrégation. La conséquence est que le produit final ne correspond pas toujours à l'objectif souhaité. Pour lutter contre la ségrégation, il faut donc limiter le libre écoulement des particules. Pour ce faire, deux solutions apparaissent :

- Revoir la formulation du produit et éventuellement sa mise en forme,
- Concevoir à nouveau l'équipement de la chaîne de production.

En ce qui concerne le premier point, il faut réduire l'écart entre les caractéristiques des particules. Pour ce faire, soit on joue sur la formulation, en choisissant des particules n'ayant pas des distributions granulométriques trop différentes, soit on joue sur la mise en forme des particules en resserrant les distributions granulométriques à l'aide d'un procédé contrôlé de granulation ou de recristallisation. De même, on peut envisager de réduire la taille des particules pour rendre les poudres moins mobiles et donc plus cohésives. Cette dernière solution est risquée car on peut bloquer toute mobilité de la poudre. On peut envisager également de choisir une forme de particule qui ne favorise pas la mobilité, telle que des aiguilles, pour stabiliser le mélange. Chacun des constituants peut avoir une dispersion de taille importante mais il faut absolument éviter de mélanger deux constituants ayant des distributions granulométriques mono-disperse très différentes.

En ce qui concerne la nécessité de dimensionner correctement l'équipement, on peut distinguer le choix approprié du mélangeur mais aussi une maîtrise de l'ensemble du procédé. Ainsi, pour éviter la ségrégation de particules à écoulement libre, le mélangeur doit privilégier le déplacement de groupes de particules et limiter le mouvement individuel des particules,

Dans l'ensemble du procédé, le mouvement libre des particules doit être aussi limité. On peut donc envisager de modifier la ligne de fabrication pour rapprocher le plus possible le traitement dans le mélangeur de son conditionnement final afin d'éviter le stockage ou le transport en vrac et limiter les risques de mise en mouvement de la poudre figure II .5.

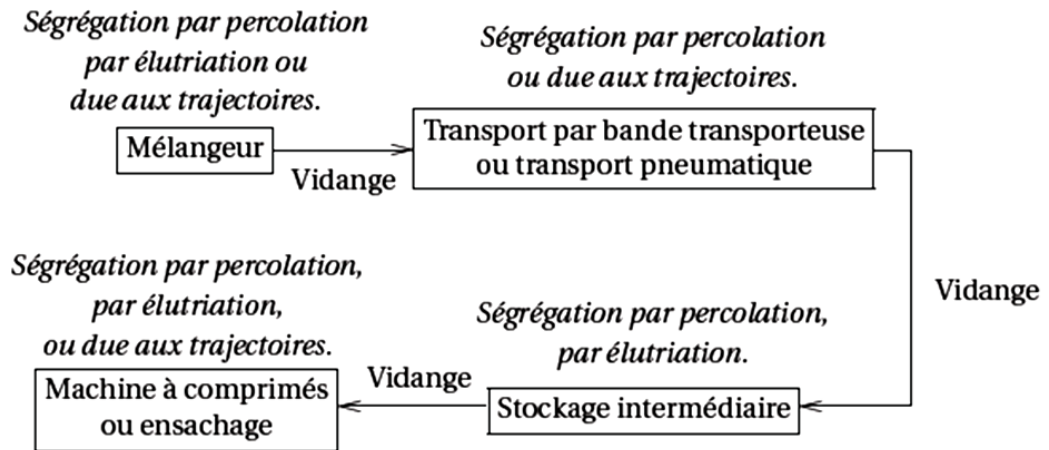


Fig. II .5: Exemple type de production de médicament et mises en évidence des étapes ségrégations d'après MASSOL-CHAUDEUR [8]

II.6 Différents types de mélangeurs

Les mélangeurs étant souvent développés pour répondre à un besoin unique et précis sans une étude préalable sur les mécanismes mis en jeu, il en existe de nombreux types sur le marché. Ils peuvent tout de même être classés dans quelques groupes génériques :

- les mélangeurs convectifs.
- les cuves tournantes.
- les mélangeurs à fort cisaillement.
- les mélangeurs statiques.
- les mélangeurs convectifs.
- les mélangeurs à lit fluidisé.
- les combinaisons de mélangeurs.

II .6.1 Cuves tournantes

Les mélangeurs par retournement sont les plus simples car ils sont dépourvus de pièces internes ce qui facilite le nettoyage par exemple. De ce fait, ils sont couramment rencontrés, surtout dans l'industrie pharmaceutique. Une enceinte fermée est mise en rotation (vitesse de rotation de 3 à 100 tours/min) autour d'un axe forçant les particules à rouler les unes par rapport aux autres à la surface du mélange. Les mélangeurs par retournement les plus utilisés sont les mélangeurs cubiques, cylindriques en V ou en Y

II .6.2 Mélangeurs à impacts

Les mélangeurs à impacts sont typiquement constitués d'un container statique dans lequel une lame, ou une barre intensificatrice tourne à des vitesses allant de 1000 à 3000 tours/min. La capacité de ces mélangeurs varie de 1 à 3m³ et en utilisation en continue, les débits peuvent aller jusqu'à 250 tonnes/h.

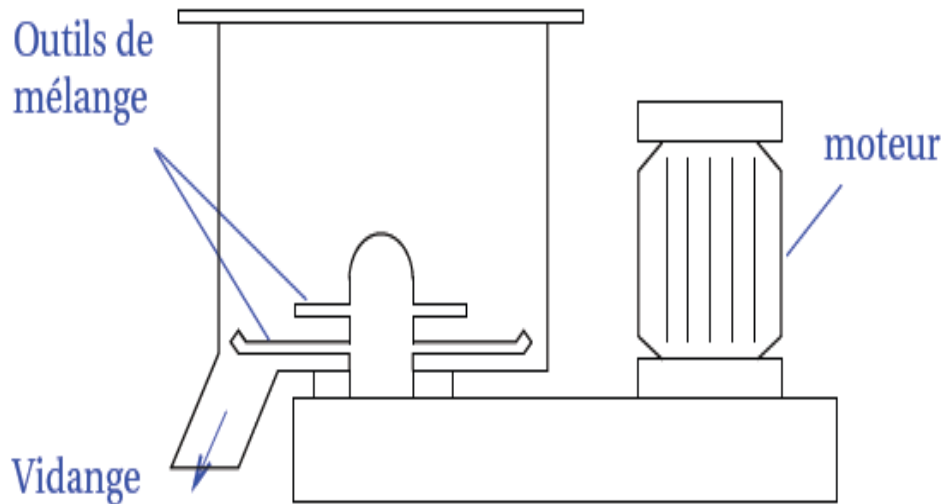


Fig. II.6.2 Mélangeurs à haut cisaillement d'après HARNBY *et al* [20]

Les forts cisaillements rencontrés dans ce type d'appareil dégradent la plupart des produits. Cela peut être un avantage si l'on souhaite diminuer la taille de certains agrégats.

II .6.3 Mélangeurs statiques

Les mélangeurs statiques permettent de mélanger de grandes quantités de poudres par la circulation de celle-ci à travers des éléments fixes placés à l'intérieur d'enceintes à configuration simple.

Les exemples les plus connus sont les silos-mélangeurs. Quand un silo est déchargé, il y a un important gradient de vitesse sur l'ensemble des sections horizontales. Si le débit sortant est recyclé, le mélange axial est prépondérant. Ce type de mélangeur est très attrayant pour le mélange de très grands volumes, mais ils ne doivent être utilisés que pour des poudres à écoulement très libre figure II.6.3.

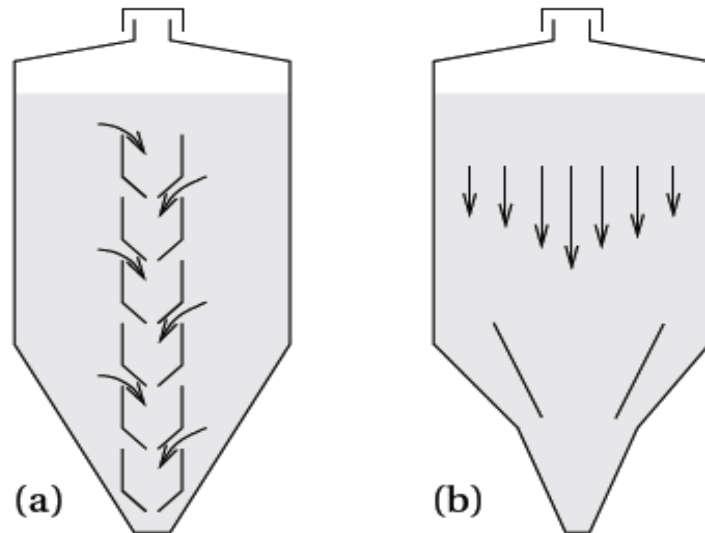


Fig. II.6.3: Silo-mélangeur d'après FAN *et al*[21] : (a) plusieurs trémies internes, (b) une seule trémie interne.

II .6.4 Mélangeurs convectifs

Dans la majorité des mélangeurs convectifs, un système d'agitation est installé dans un appareil statique et les particules se déplacent par groupes d'un endroit à un autre dans la cuve de mélange. Les vitesses de rotation varient

II .6.5 Combinaisons de mélangeurs

Les installations de mélange qui sont une combinaison de plusieurs mélangeurs peuvent offrir une certaine flexibilité au niveau des mécanismes de mélange et peuvent être très pratique pour des problèmes de mélange séquentiel ou dans les cas où la formulation du mélange est très variable.

On obtient souvent des systèmes complexes difficiles à nettoyer.

Avantage :

- convient aux mélanges séquentiels,
- ajout à la flexibilité des procédés.

Inconvénients :

- le scaling-up est plus difficile à réaliser,
- les avantages procédés des mélangeurs simples peuvent être perdus

II.7 L'état de mélange |22|

La qualité d'un mélange se définit par l'usage vers lequel le produit est destiné. Cette notion d'usage est intimement liée à l'échelle d'observation qui fixe la taille de l'échantillon que l'on doit prélever et qui sert à étudier la qualité du mélange. En effet, la qualité du mélange exigée pour un comprimé pharmaceutique peut être la même que pour un sac d'engrais mais pour des échelles d'observation différentes.

Il est donc inutile de réaliser un mélange intime à l'échelle des particules mais plutôt à l'échelle liée aux conditions d'utilisation que l'on appelle « échelle d'observation ».

En première approche, cette échelle peut correspondre à la quantité de matière présente dans le volume du conditionnement élémentaire d'un mélange (comprimé, gélule, sachet, sac). Mais si l'atteinte d'une propriété d'usage est spécifiée pour une fraction de ce conditionnement, comme c'est le cas des comprimés sécables en pharmacie, l'échelle d'observation devra être définie plus finement.

La notion d'intensité de ségrégation figure II.7.1 introduite par DANCKWERTS définit un aspect de la qualité du mélange : l'homogénéité du mélange à l'échelle de l'échantillon. Plus l'intensité de ségrégation diminue, plus la composition de chaque échantillon est proche de la composition moyenne du mélange.

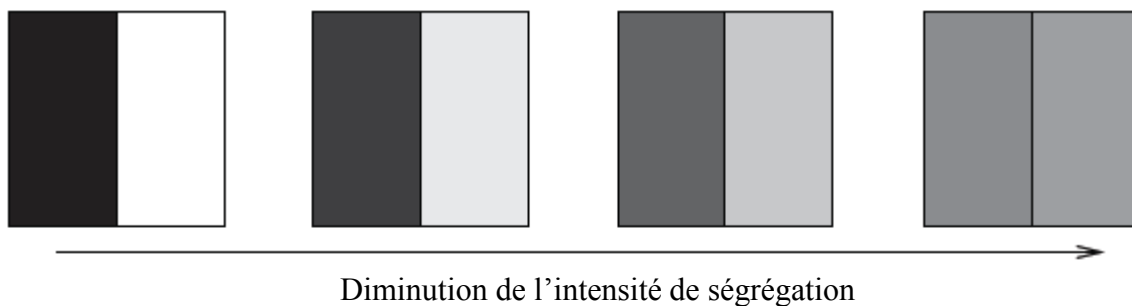


Fig. II.7.1 : Notion d'intensité de ségrégation d'après SCHOFIELD |23|

La notion d'homogénéité de mélange est donc intimement liée à la définition et à la manipulation de deux échelles :

1. celle d'observation, à laquelle on désirerait que des propriétés d'usage soient garanties, et
2. celle de ségrégation, qui correspond à ce qu'un procédé de mélange peut effectivement produire.

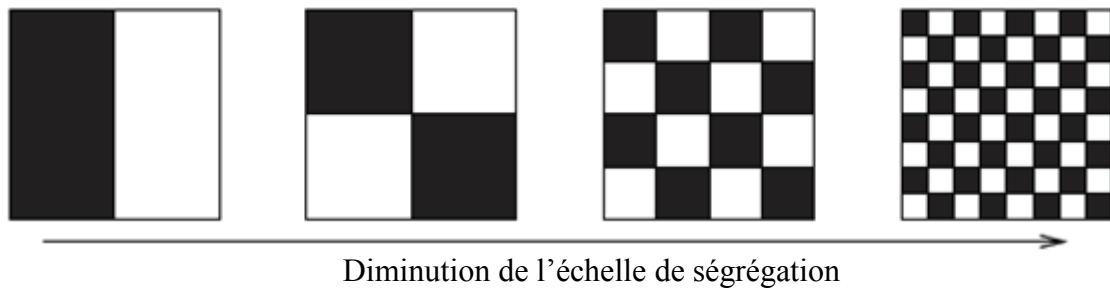


Fig. II.7.1 : Notion d'échelle de ségrégation d'après SCHOFIELD [23]

II .8 Echantillonnage et estimation de la qualité du mélange

Bien souvent, on ne peut pas avoir accès à tout le mélange pour mesurer sa qualité. On a donc recourt à un prélèvement d'échantillons dont l'analyse doit permettre d'estimer la qualité du mélange. Estimé, c'est au fond, considérer comme acceptable des valeurs dont on sait qu'elles sont entachées d'erreurs. Tout le problème est donc de limiter ces erreurs, voire de les estimer elles-mêmes !

Tout d'abord, il faut utiliser une technique de prélèvement adaptée et s'assurer de la validité statistique de la mesure. Mais ceci comporte deux points clés que sont la taille des prélèvements et, surtout, le nombre d'échantillons prélevés et la localisation des échantillons.

Le contrôle de l'homogénéité est un poste coûteux en temps et en argent. Mais il ne faut surtout pas le négliger et diminuer le nombre de prélèvements et/ou augmenter la taille de chaque prélèvement. En effet, on obtiendrait une estimation de l'homogénéité à une échelle plus grande que celle d'observation et on prendrait le risque de ne pas atteindre les propriétés recherchées à cette échelle. Voilà

La seule alternative possible est donc de prélever un nombre suffisant d'échantillons.

Dans ce cas, pour z échantillons considérés à la « taille » de l'échelle d'observation, nous pouvons à nouveau définir la teneur moyenne x_m et la variance s^2

$$x_m = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z x_i \quad (II.2)$$

$$s^2 = \frac{1}{z-1} \sum_{i=1}^z (x_i - x_m)^2 \quad (II.3)$$

Avec : z nombre d'échantillons prélevés [i]

S : écart-type observé [i]

II.8.1 Méthodes d'échantillonnage

Pour échantillonner un mélange de solides divisés, il existe typiquement deux possibilités:

– De manière statique, en effectuant des prélèvements à l'intérieur de la chambre de mélange, ce qui n'a de sens que dans le cas d'un procédé discontinu.

– De manière dynamique, en prélevant au sein d'un écoulement survenant au moment de la vidange d'un mélangeur discontinu, ou encore en sortie d'un mélangeur (ou d'une ligne) en continu.

Le prélèvement

Quel que soit l'outil de prélèvement, celui-ci se décompose en trois étapes figure II.8.1 :

- l'intégration qui consiste à sélectionner les points de prélèvement,
- la découpe qui est la matérialisation géométrique de ces points (définissant un prélèvement modèle),
- la prise qui est la matérialisation physique de ces points (définissant le prélèvement réel).

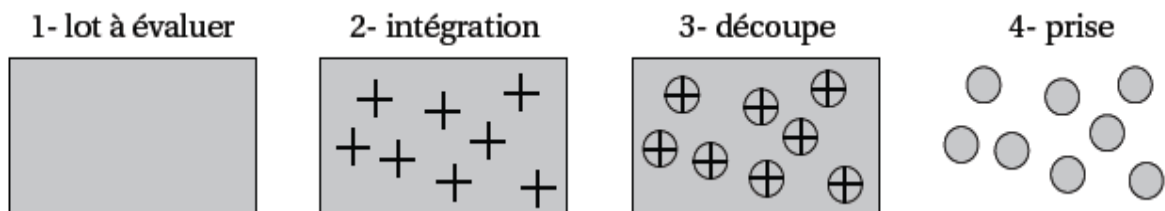


Fig. II.8.1: Différentes étapes d'un prélèvement dans un mélange

II.8.1.1 Échantillonnage statique

Lors d'un échantillonnage statique, on a souvent recours à des sondes voleuses figure II.8.1.1.1 qui sont introduites dans la masse considérée, et dans lesquelles viennent s'infiltrer (souvent par gravité) les particules. Dans cette famille, on distingue :

- des sondes à prélèvement latéral (ou encore « à logettes »)

des sondes à prélèvement en tête de canne dont il existe plusieurs types

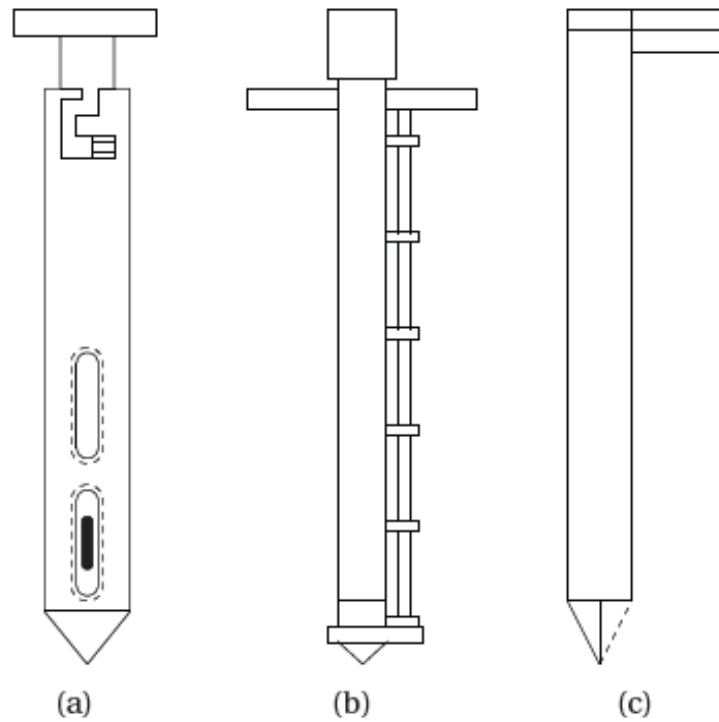


Fig. II.8.1.1.1: Différents types de sondes utilisées pour l'échantillonnage des mélanges d'après MUZZIO *et al*: (a) Sonde Globe Pharma à prélèvement latéral ; (b) Sonde Slug à prélèvement en tête ; (c) Sonde Rutgers à prélèvement en tête. [25]



Fig. II.8.1.1.2 : Perturbation induite par une sonde de Prélèvement d'après MUZZIO *et al*.

[24]

La prise d'un échantillon par une sonde provoque un entraînement des particules se situant sur le trajet de celles-. Figure II.8.1.1.2

Les grosses particules peuvent être éliminées du prélèvement au moment de la prise si elles se trouvent à la limite de l'ouverture de la sonde, et les sondes ayant des cavités latérales ont souvent un problème supplémentaire : les poudres cohésives ne pénètrent pas facilement dans les cavités, ce qui fausse grandement les résultats de l'échantillonnage.

II.8.1.2 Échantillonnage dynamique |8|

Pour éviter l'utilisation de ces sondes, on peut avoir recours à un échantillonnage dynamique. Il existe par exemple des systèmes de prélèvements en sortie de bande transporteuse sous-figure II.8.1.2 (a) ou par diviseur rotatif sous-figure II.8.1.2 (b)

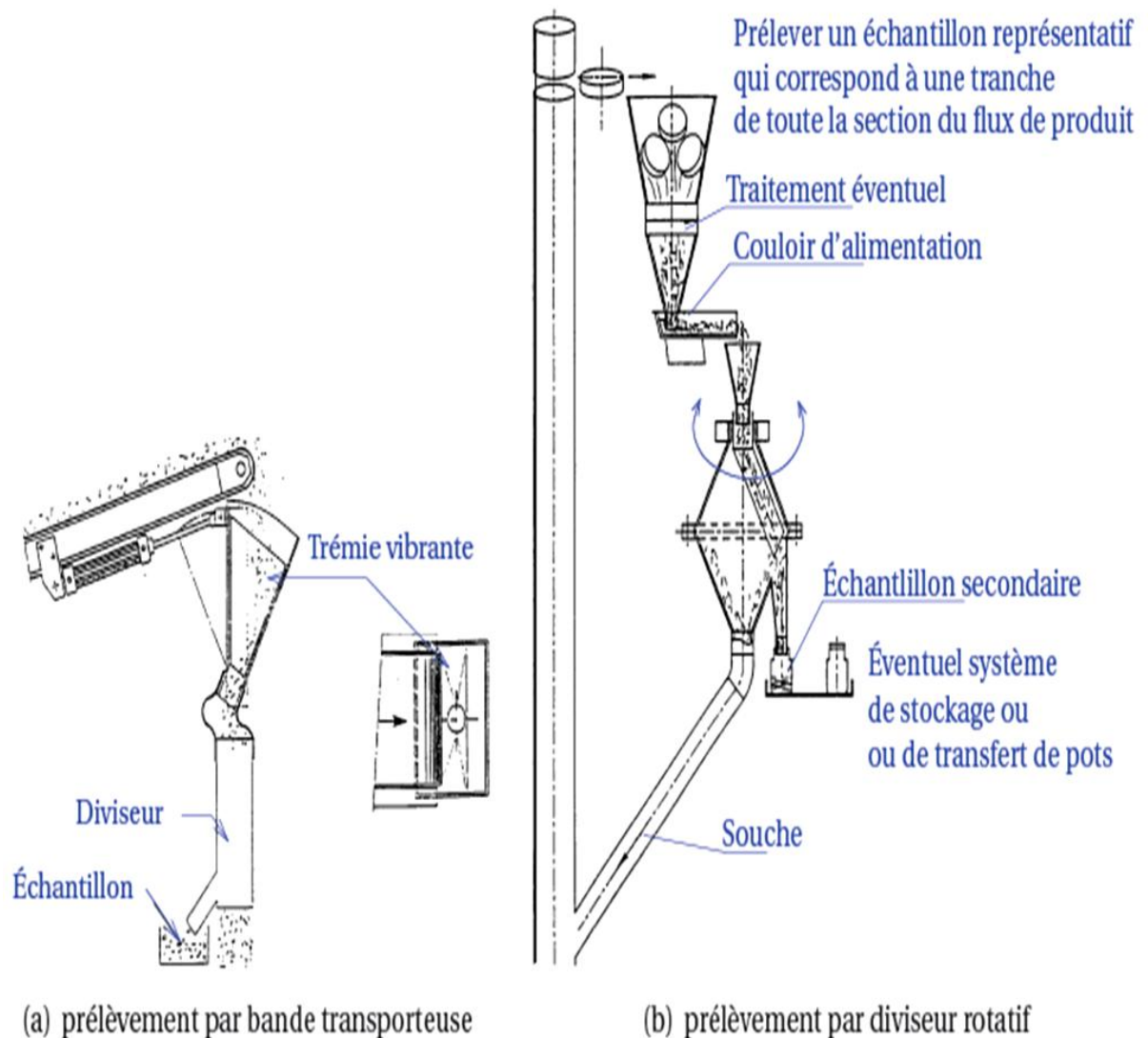


Fig. I.8.1.2: Schéma de systèmes industriels de prélèvement d'après FORRATECHNIC

Ces échantillonneurs ne permettent en général pas d'obtenir des échantillons de faibles masses et sont mal adaptés aux lots pulvérulents et cohésifs (MASSOL-CHAUDEUR).

Pour éviter de perturber le mélange en prenant les échantillons, des méthodes de mesure non intrusives ont été mises au point et feront l'objet de la section suivante qui détaille les méthodes de mesures en ligne de l'homogénéité de mélange. Ces méthodes non intrusives combinent la « prise » des échantillons et leur analyse sans les retirer du reste du mélange.

II.9 Méthodes de mesures en ligne de l'homogénéité de mélange

Les méthodes de mesures « en ligne » effectuent des échantillonnages directement sur la chaîne de production.

Les méthodes « en ligne » incluent les méthodes *in-situ* et les méthodes *in-line*—« dans la ligne » en français. Une mesure *in-situ* définit une mesure intégrale des propriétés du matériau au niveau d'une coupe d'un réacteur, d'une conduite etc. Les méthodes *in-line* représentent une mesure locale et rapide où le matériau analysé passe devant une sonde. Ces deux types de méthodes appartiennent aux groupes des méthodes « en ligne »—*on-line* en anglais—mais évitent l'échantillonnage et la préparation des échantillons nécessaires pour les autres techniques de mesure « en ligne ».

La meilleure façon d'échantillonner est de prélever dans l'écoulement et de prendre le maximum d'échantillons possible. Si l'on prend un grand nombre d'échantillons et que l'on utilise une analyse chimique, on perd une grande quantité de produit. D'autre part, si l'on utilise une technique d'analyse intrusive, on perturbe le mélange. Il est donc préférable d'utiliser une méthode non intrusive et non destructive.

Quelques unes de ces différentes méthodes sont décrites dans la suite de cette partie.

Elles peuvent permettre, en outre, le calcul en temps réel des grandeurs qui caractérisent l'état de mélange, dans la mesure où la partie sensible de l'analyseur voit un échantillon réellement représentatif de la composition des mélanges étudiés... Il devient alors imaginable d'utiliser ces techniques pour contrôler et réguler les propriétés de mélange.

II.9.1 Méthodes capacitives [25]

EHRHARDT *et al.* Pour suivre le développement de cette méthode à la décharge d'un mélangeur statique, cette méthode, en cours de développement, permet de remonter aux propriétés globales (composition) d'un mélange en écoulement.

Le principe consiste à mesurer la capacité électrique du mélange qui passe entre deux électrodes d'un condensateur figure. II.9.1.

La mesure ne dépend que de la géométrie du capteur et de la permittivité du milieu entre les deux électrodes et il est possible de connaître la permittivité diélectrique de mélange après étalonnage du capacimètre. L'idée est ensuite d'en déduire la composition du milieu, si toutefois le contraste de permittivité des produits est suffisant.

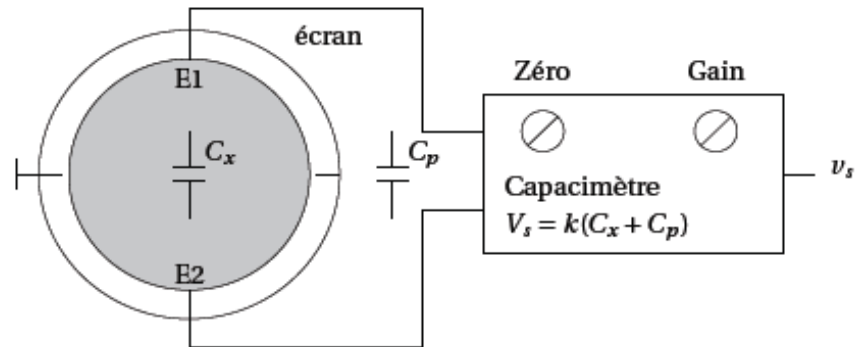


Fig. II.9.1: Schéma du principe de mesure de la capacité électrique d'après EHRHARDT *et al.* [26]

II.9.2 Méthodes optiques [27] [28]

Récemment, de nombreux auteurs, dont STEINMETZ *et al* ; POUX *et al* ont utilisé ces méthodes pour mesurer les concentrations en constituant clé des échantillons analysés.

Le principe est relativement simple : un laser émet de la lumière qui transite par une fibre émettrice et une fibre réceptrice conduit vers un détecteur la lumière réfléchiée par les particules

Ces méthodes ont de bons résultats, mais ne permettent pas une vision globale du mélange et l'étape du traitement du signal semble assez lourde.

II.9.3 Méthodes proches infrarouges

La spectroscopie proche infrarouge (PIR) est une technique d'analyse qui permet de remonter à la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages chimiques classiques. L'analyse proche infrarouge permet des analyses multi composants simultanées avec une grande rapidité, une faible quantité de produit qui peut être récupéré si nécessaire, un coût d'analyse faible (généralement pas de solvant et cellule d'analyse robuste, possibilité d'utiliser le verre comme fenêtre). La grande souplesse d'adaptation du matériel pour le contrôle en ligne permet l'utilisation de cette technique dans de nombreux sites avec l'aide des fibres optiques par exemple.

II.9.4 Méthodes par analyse d'images [29]

Le système développé par REALPE & VELAZQUEZ consiste en une caméra, un système d'éclairage, une carte d'acquisition d'images, un objectif, un ordinateur et un logiciel de traitement d'images figure II.9.4.

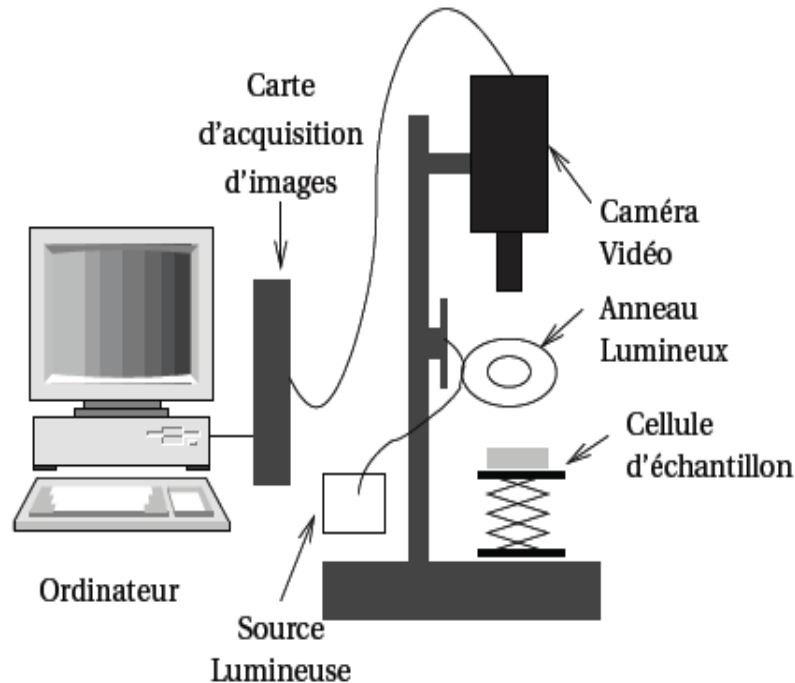


Fig. II.9.4 : Schéma du système de vision REALPE & VELAZQUEZ [29]

La base de ce travail est la numérisation d'images des mélanges dont les caractéristiques sont indiquées dans le tableau.

L'image numérisée en niveaux de gris est représentée par une matrice, dans laquelle chaque élément est la valeur de niveau de gris (de 0 à 255) d'un pixel de l'image. Cette valeur contient les informations sur la quantité de lumière réfléchiée par le composant du mélange.

Chapitre III

METHODES EXPERIMENTALES

III.1 Introduction

Tous les mélanges de cette étude ont été réalisés à l'aide d'une machine TURBULA T2C basée sur le principe cinématique de renversement.

Les produits se trouvant dans les récipients de travail sont soumis à un mouvement tridimensionnel qui provoque deux tourbillons en sens opposés. On peut agir sur l'intensité du mélange en changeant la vitesse d'entraînement ; le degré de remplissage ou encore la durée du brassage.

De plus, la qualité et les propriétés des mélanges, pour des conditions opératoires identiques, dépendent de la nature (taille et morphologie) des poudres constituant le mélange à réaliser ainsi que de leurs proportions relatives.

Dans le cadre de cette pré-étude, seuls les effets de la composition et de la durée du mélange ont été observés.

La caractérisation des mélanges est effectuée par des mesures du facteur d'écoulement (coulabilité), de la densité apparente et de la compressibilité. Parallèlement une approche microstructurale basée sur des observations en micrographie et en microscopie électronique à balayage aura pour but de définir des indices de mélange que nous tenterons de corréler avec les caractéristiques physiques précédentes.

L'étude systématique des opérations de mélange peut être schématisée par l'organigramme suivant :

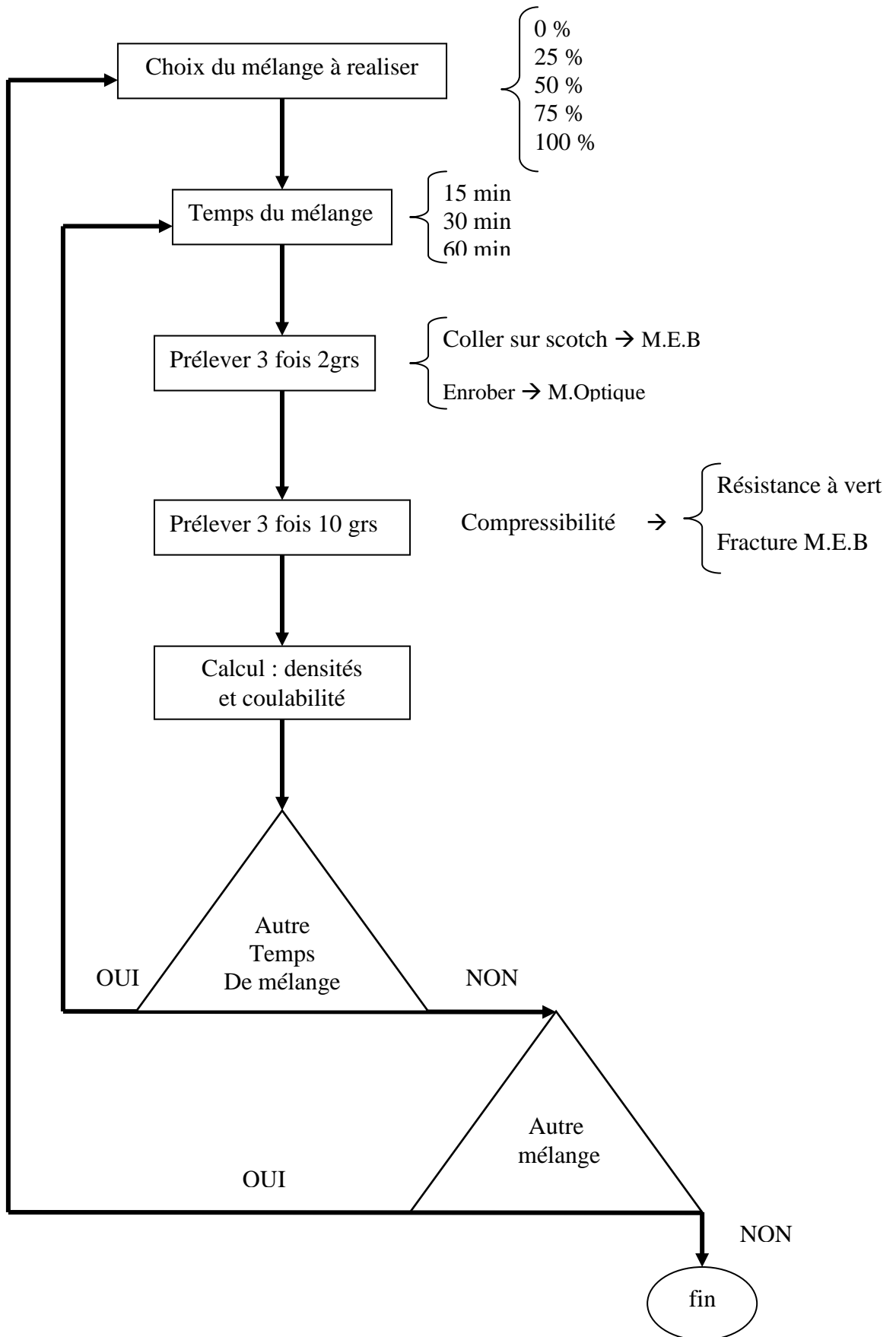


Fig. III.1 : Organigramme utilise dans La Réalisation des Mélanges Etudies

III.2 Mesure de la coulabilité [29]

L'aptitude d'une poudre à s'écouler, autrement dit la coulabilité, est un premier paramètre facilement accessible, traduisant un comportement collectif des grains d'une poudre. Il est bien entendu affecté par la nature et la composition des mélanges. Une première indication sur le degré de coulabilité est donnée par l'angle de repose.

La coulabilité d'une poudre autrement dit son aptitude à s'écouler traduit un comportement collectif des grains étroitement liés. Le premier paramètre qui nous renseigne sur le degré de la coulabilité est l'angle de repose.

En général, pour mesurer la coulabilité des poudres, on utilise deux méthodes de mesure, selon la nature et la taille des grains (grosses, moyennes, fines, ultrafines).

Pour les poudres dont les particules sont grosses ou moyennes, la méthode nécessaire consiste à remplir dans un entonnoir calibré une masse de 50g de poudre, et on laisse la poudre s'écouler à travers l'orifice de l'entonnoir, et on mesure le temps nécessaire pour que la poudre s'écoule totalement (figure III.2.2).

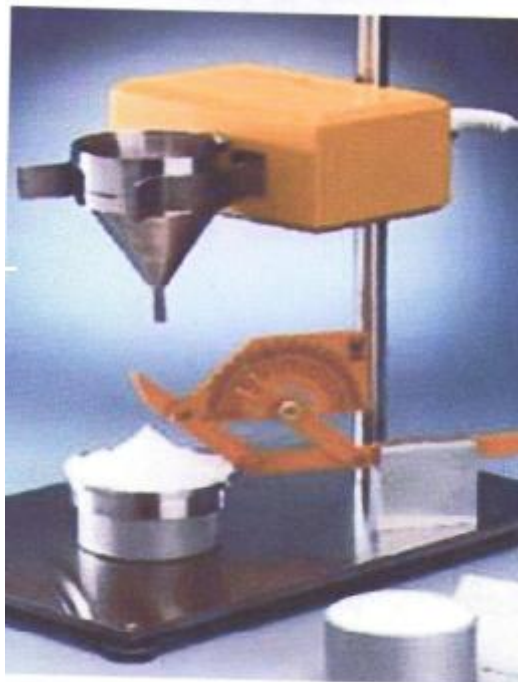


Fig. III.2.1 Appareil de mesure de la coulabilité et l'angle de repose

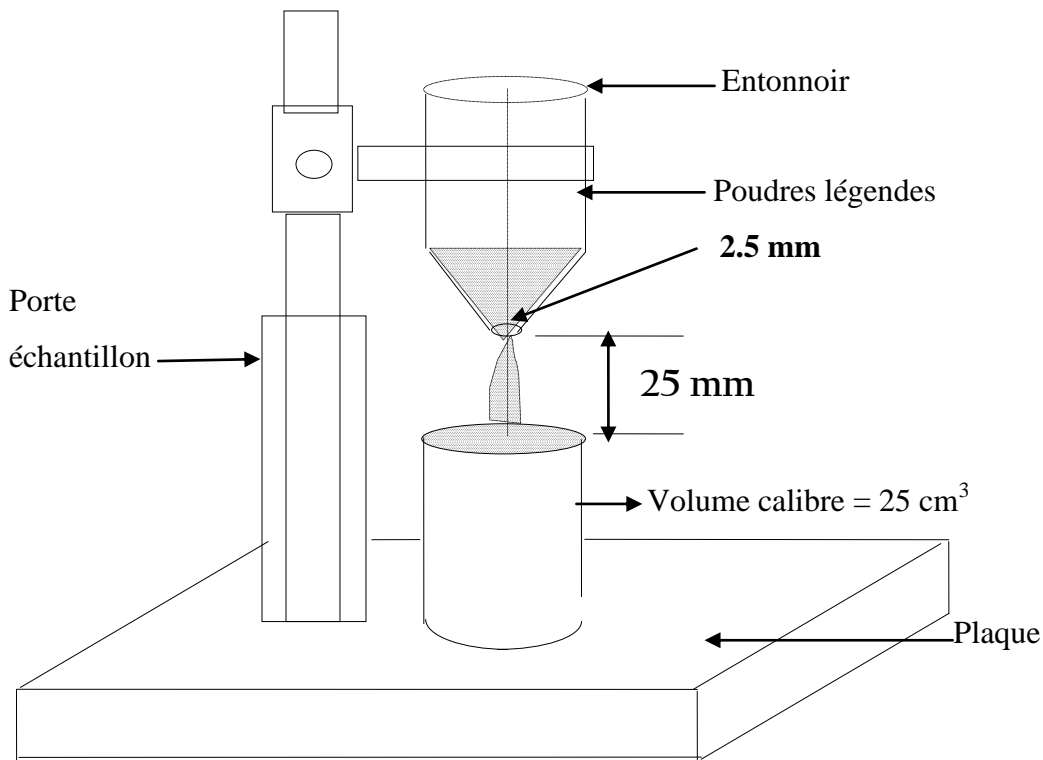


Fig. III.2.2 : Mesure de la coulabilité (Méthode 1).

On peut déterminer la coulabilité par la vitesse de l'écoulement de la poudre en gramme par seconde (g/s).

Cette méthode offre de sérieux inconvénients pour les poudres dont l'écoulement est très difficile. On doit alors taper sur les parois de l'entonnoir pour provoquer l'évacuation de la poudre, ce qui perturbe d'une manière irrégulière les mesures effectuées, et pour cela on utilise une deuxième méthode qui consiste à exprimer la coulabilité d'une poudre par l'angle de repose, c'est l'angle que fait la poudre avec l'horizontale quand elle se trouve en tas (figure II.2.3).

Pour faciliter la lecture de l'angle de repose, on procède au remplissage d'une boîte parallélépipédique à angle droit de poudre. La boîte contient un orifice fermé sur la partie latérale du fond ; une fois la boîte remplie, on ouvre l'orifice et on laisse stabiliser le tas de poudre contenue dans la boîte. L'angle de repose est alors donnée par :

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{h}{l}$$

D'où :

$$\alpha = \operatorname{Arctg} \left(\frac{h}{l} \right) \quad (\text{III.1})$$

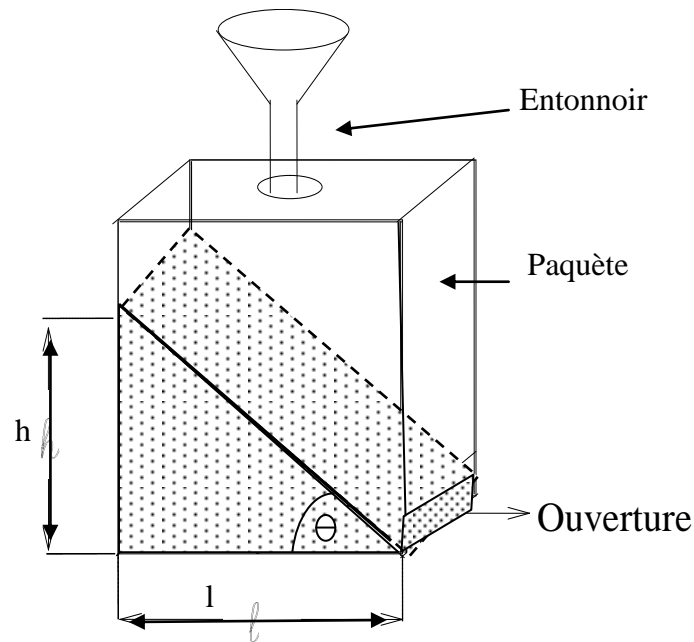


Fig. III.2.3 : Mesure de la coulabilité (Méthode 2).

III.3. Mesure des densités

III.3.1 Mesure de la densité vraie des poudres

La méthode la plus précise est basée sur les principes généraux de la pycnomètre qui va consister à mesurer le volume réellement occupé par les particules solides d'un lot de poudre dont on aura préalablement déterminé la masse M

L'usage de l'hélium a deux avantages il pénètre des microporosités de l'ordre de quelques Angströms et se comporte comme un gaz parfait.

Le dispositif schématisé ci-dessous figure III.3.1 comporte deux cellules pouvant être séparées ou mises en communication à l'aide d'une vanne de sélection

Au départ, la vanne d'entrée étant fermée, l'ensemble est purgé d'air, puis on ferme la vanne de sortie.

Les deux cellules restant en communication, on les remplit d'hélium sous une pression P_1 mesurée par un capteur de pression. A l'équilibre thermique à la température ambiante T , on peut écrire :

$$PV = nRT \quad \text{Cellule 1} \quad (III.2)$$

$$PV_R = n_R RT \quad \text{Cellule 2} \quad (III.3)$$

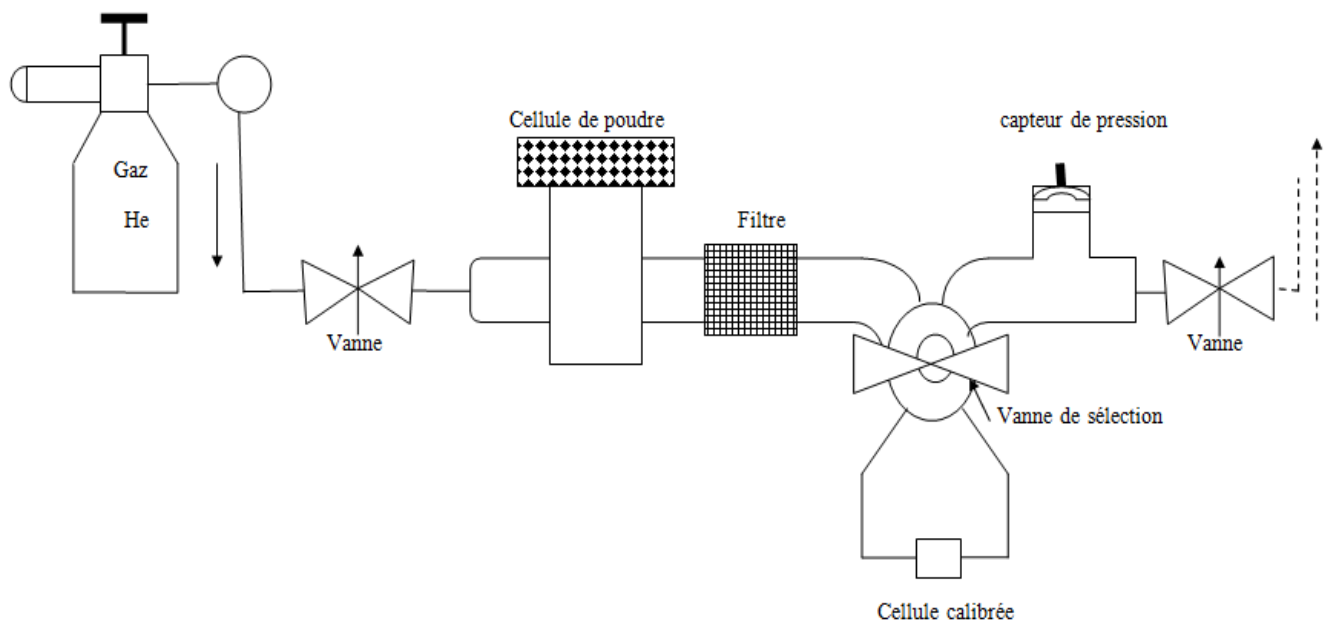


Fig. III.3.1 : dispositif de la mesure de la densité vraie.

Où n et n_R sont respectivement le nombre de moles dans la cellule échantillon de volume V et dans la cellule référence calibrée de volume V_R . Les deux cellules sont alors isolées l'une de l'autre et l'on introduit dans la cellule V une certaine masse M de poudre représentant un volume solide V_S . On rétablit la pression P pour une même température.

On peut écrire :

$$P(V - V_S) = n_1RT \quad (III.4)$$

n_1 est le nombre de moles d'hélium restant dans la cellule.

On pressurise l'hélium dans cette cellule jusqu'à 100 KPa ; ce qui élève la température.

Au retour, à la température d'équilibre T , on a :

$$P_2(V - V_S) = n_2RT \quad n_2 > n_1 \quad (III.5)$$

On isole les deux cellules de l'extérieur et on les met en communication entre elles. La pression d'équilibre dans le système s'établit à P_3 .

On peut écrire pour l'ensemble

$$P_3(V - V_S) + P_3V_R = n_2RT + n_RRT \quad (III.6)$$

D'autre part

$$P_3(V - V_S) + P_3V_R = P_2(V - V_S) + PV_R$$

$$(P_3 - P_2)(V - V_S) = (P - P_3)V_R$$

Le volume réel de la poudre s'écrit

$$V_S = V - (P - P_3) / (P_3 - P_2) \cdot V_R \quad (III.7)$$

Et la densité réelle sera

$$\rho_T = \frac{M}{V_S} \quad (III.8)$$

III.3.2 Mesure de la densité apparente

La densité apparente d'une poudre peut être mesurée par deux méthodes différentes :

a)- Méthode 1

Cette méthode est utilisée pour les poudres qui s'écoulent facilement à travers un orifice de 2,5mm de diamètre, cependant elle peut être utilisée pour les poudres qui s'écoulent difficilement à travers l'orifice de 2,5mm, mais qui s'écoulent librement à travers un orifice de 5mm figure II.3.3

On remplit complètement de poudre un récipient cylindrique de volume V calibré, on mesure la masse M de la poudre à l'aide d'une balance de précision puis on calcule la densité apparente ρ_a .

$$\rho_a = \frac{M}{V} \quad (\text{III. 9})$$

Le récipient et l'entonnoir doivent être fabriqués par un matériau résistant et dur pour éviter toute déformation et usure.

Balance : de capacité suffisante, permettant la pesée de l'échantillon avec une précision de $\pm 0,001\text{g}$.

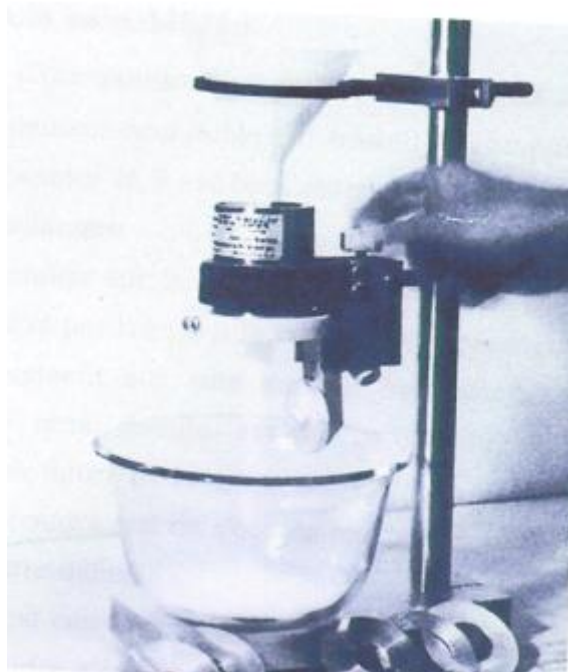


Fig. III.3.2: Appareil de mesure de la densité apparente

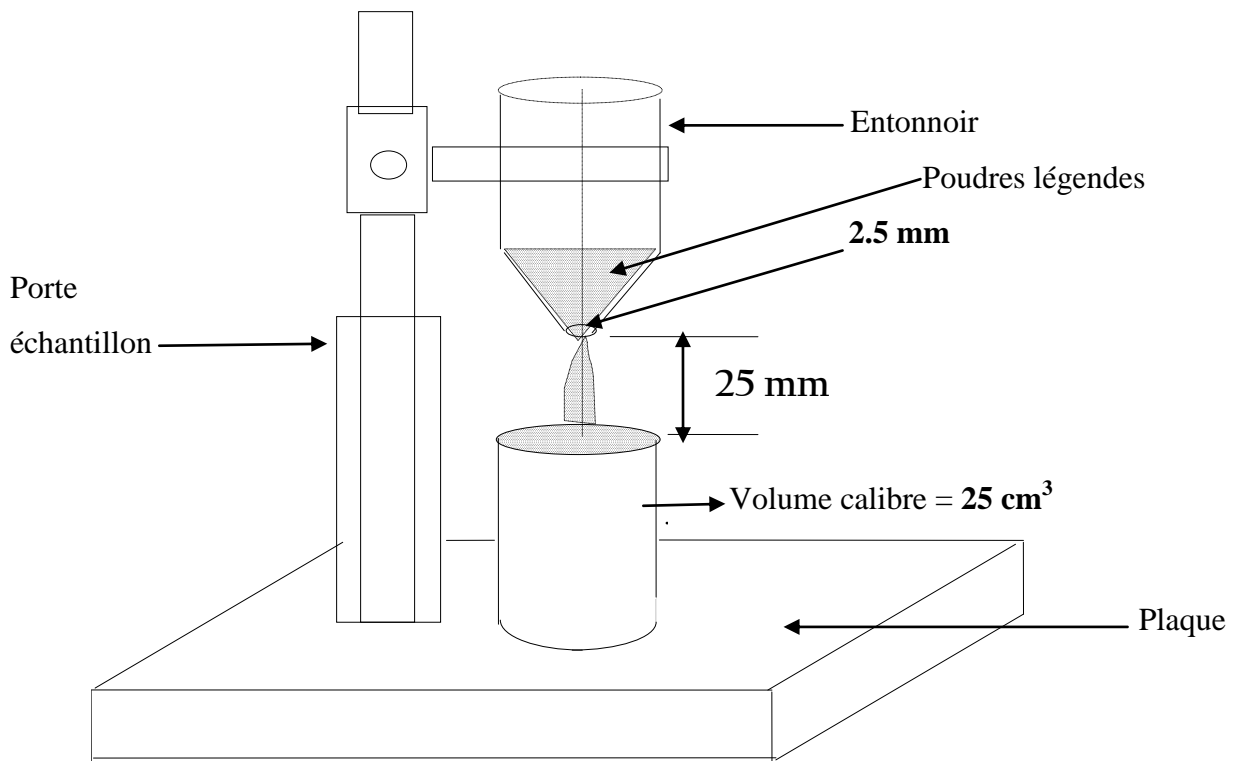


Fig. III.3.3 : Mesure de la densité apparente (Méthode 1).

b)-Méthode 2

Cette méthode est la seule utilisable dans le cas d'une poudre de mauvaise coulabilité.

Un cylindre rempli de poudre est posé sur une plaque parfaitement lisse et percée d'un trou cylindrique ayant un volume normalisé.

On fait glisser progressivement le cylindre sur la plaque de façon à remplir de poudre le trou de la plaque. On mesure la masse de la poudre récupérée puis on calcule sa densité apparente

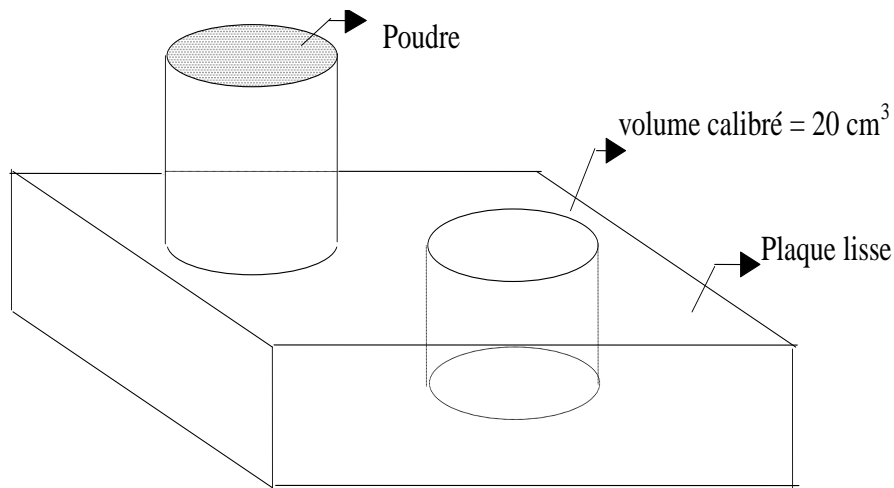


Fig. III.3.4 : Mesure de la densité apparente (Méthode 2).

III.4 Caractérisation des mélanges

Les mélanges ont été observés au microscope optique ou au microscope électronique à balayage. Les prélèvements des échantillons ont été effectués comme suit :

III.4.1 Prélèvement des échantillons sur scotch

De chaque mélange, (composition et durée du mélange données), on prélève environ 2 grammes. Cette quantité de poudre est répartie uniformément sur une surface plane puis collée soigneusement sur une bande de scotch d'environ 2 centimètres de long. Ces échantillons ainsi préparés sont observés au microscope et les images sont restituées sur imprimante vidéo par l'intermédiaire d'une caméra CCD ou encore par micrographie.

Dans le cas des échantillons devant être observés au microscope électronique à balayage, il faut opérer avec un scotch conducteur.

III.4.2 Préparation des échantillons par enrobage dans la résine

Pour une étude par analyse d'images, il est préférable d'observer des sections planes polies ce qui suppose une préparation préalable par enrobage des poudres mélangées dans une résine. De chaque mélange on prélève une quantité d'environ 5 grammes de poudre que l'on dispose sur le fond d'une coupelle en plastique dans laquelle on verse une résine Epoxy chauffée à 50°C et mélangée à un durcisseur. Après démoulage, les enrobés obtenus sont polis mécaniquement et les coupes ainsi préparées sont alors observées au microscope optique ou microscope électronique à balayage.

III.5 Etude de la compressibilité

La compressibilité comprend trois phases :

III.5.1 Le remplissage de la matrice

On prélève une quantité de poudre de masse M de chaque mélange réalisé précédemment; cette quantité doit correspondre à une hauteur initiale h_0 inférieure ou égale au diamètre d de la matrice. La poudre est versée dans la matrice à l'aide d'un entonnoir.

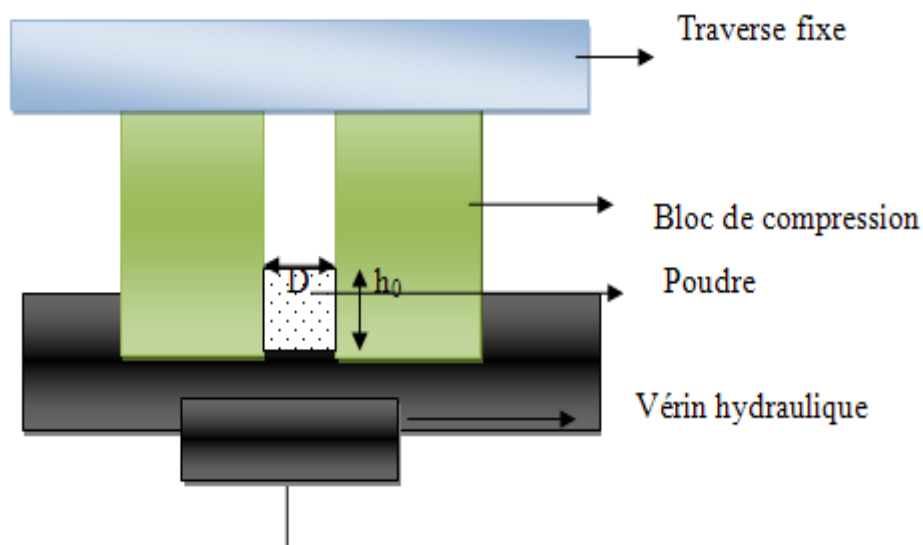


Fig. II.5.1 : Phase de remplissage.

III.5.2 La compression.

La poudre est soumise à la compression en matrice à l'aide d'une machine MTS 810, la force étant appliquée par le déplacement d'un vérin hydraulique (figure. II.5.2).

Un programme permettant de fixer la vitesse d'application de la force (en mm/min) et la force maximale (en KN) enregistre en continue la hauteur h de la poudre en fonction de la force pressante appliquée ; ces données sont traitées et exploitées pour étudier la réponse du milieu granulaire à la pression de compactage.

La densité à vert ρ_a de la poudre s'écrit :

$$\rho_a = \frac{M}{V} \quad (\text{III. 10})$$

Ou :

$$V = \pi D^2 h : \text{Volume de la poudre, exprimé en cm}^3$$

Alors :

$$\rho_a = \frac{4 M}{\pi D^2 h} \quad (\text{II. 11})$$

et la pression P :

$$P = \frac{4 F}{\pi D^2} \quad (\text{III. 12})$$

Donc la densité relative ρ_{rel} :

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_a}{\rho_{th}} \quad (\text{III. 13})$$

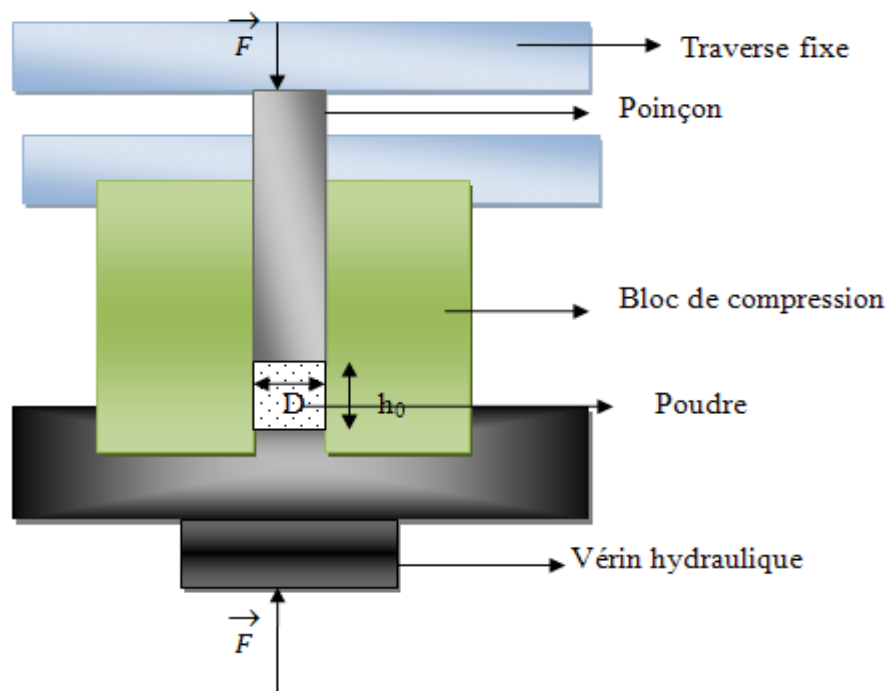


Fig. III.5.2: Principe de la compression uniaxiale à froid.

On obtient ainsi des courbes de compressibilité représentées par la fonction $D = f(P)$.

Expérimentalement, on mesure la hauteur du poinçon avant et après le remplissage de la poudre dans la matrice. La différence de hauteur Δh est équivalente à la hauteur de la poudre dans la matrice.

La densité relative initiale de la poudre $\rho_{rel 0}$ est évaluée par le rapport du volume de la poudre (M/ρ_{th}) au volume apparent total (Sh_0).

Où S est la section de la matrice.

$$\rho_{rel\ 0} = \frac{(M/\rho_{th})}{Sh_0} \quad (III. 14)$$

Cette quantité est évaluée par rapport la variation de la hauteur Δh (après la compression), elle donnera sous la forme :

$$\rho_{rel} = \frac{(M/\rho_{th})}{S(h_0 - \Delta h)} \quad (II. 15)$$

Si au lieu d'une poudre élémentaire on considère un mélange binaire

Des poudres métallique et céramique

Si V_m et V_c sont respectivement le volume théorique du métal et le volume théorique du céramique, la densité théorique ρ_{th} s'écrira

$$\rho_{th} = \frac{M}{V_m + V_c} \quad (II. 16)$$

D'ou

$$\rho_{th} = \frac{M}{(m_m/\rho_m + m_c/\rho_c)}$$

$$\rho_{th} = \frac{M}{(C_m M/\rho_m + C_c M/\rho_c)}$$

Donc

$$\rho_{th} = \frac{M}{(C_m/\rho_m + C_c/\rho_c)} \quad (III. 17)$$

Si C_m et C_c sont respectivement les concentrations massiques du métal et du céramique fixées lors de la réalisation du mélange.

ρ_m et ρ_c sont cette fois les densités théoriques.

Finalement, en considérant $C_m = 1 - C_c$.

la densité relative s'écrira :

$$\rho_{rel} = \rho_a \left(\frac{1}{\rho_m} + C_c \left(\frac{1}{\rho_c} - \frac{1}{\rho_m} \right) \right) \quad (III. 18)$$

La fraction volumique du constituant (céramique) rapportée au volume total solide peut s'écrire comme suit

$$f_c = \frac{m_c/\rho_c}{(m_c/\rho_c + m_m/\rho_m)} \quad (\text{II.19})$$

Et finalement sa fraction volumique rapportée au volume des échantillons étudiés s'écrira :

$$\psi = f_c \cdot \rho_{rel} \quad (\text{III.20})$$

La hauteur initiale de la poudre versée doit être peu différente du diamètre de la matrice pour limiter les effets de friction de grains avec la paroi et donc éviter les hétérogénéités de compression.

III.5.3 Ejection

La poudre compactée est éjectée et récupérée dans un cylindre creux en combinant l'action des vérins inférieur et supérieur de la presse hydraulique MTS (figure. III.5.3).

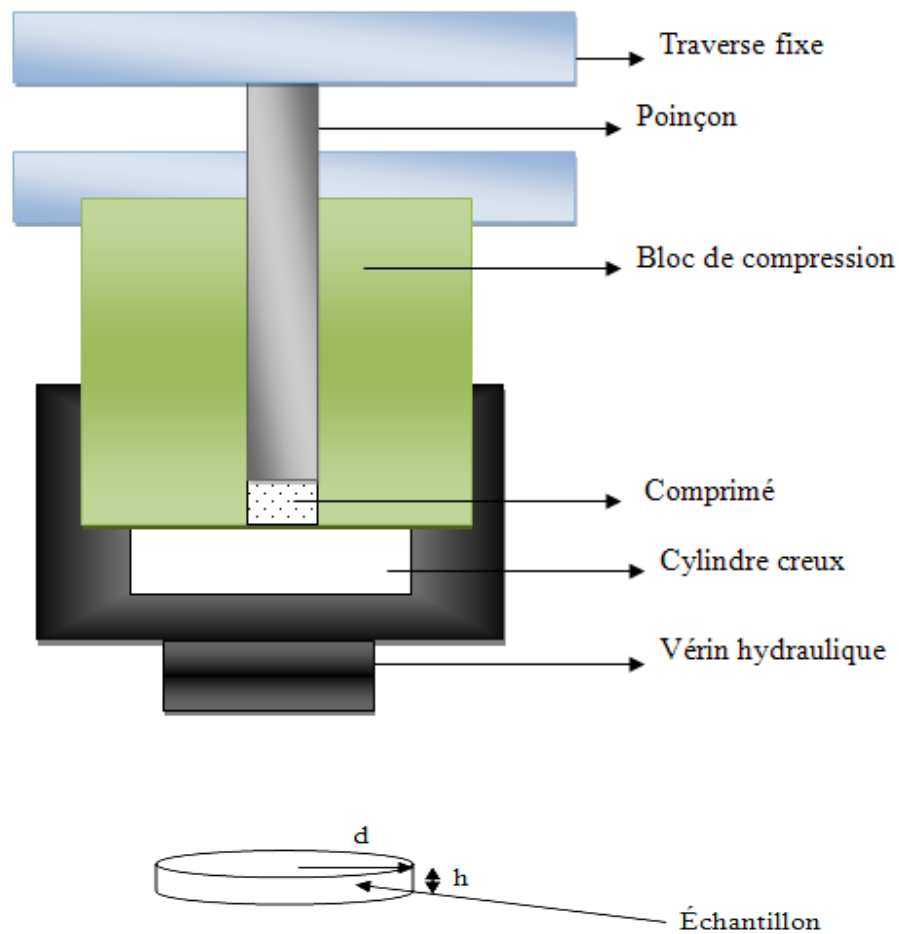


Fig. III.5.3 : Ejection de la poudre compactée et forme d'échantillon obtenue.

Chapitre IV

RESULTATS EXPRIMENTAUX

IV.1 Introduction

Dans cette partie, nous allons étudier deux types de mélange : Bronze/Verre et Cuivre/SiC

Les mesures présentés dans ce chapitre ont été faite par ABDELKADER BOUNOUA a Université de Poitiers, France [6].

IV.2 Caractéristiques des poudres utilisées :

Les caractéristiques macroscopiques des deux échantillons étudiés peu être facilement déterminés la coulabilité et la densité apparente sont résumés dans le tableau IV.2

paramètre	Verre	Bronze	Cuivre	SiC
Forme	sphérique	sphérique	irrégulière	Irrégulière
Taille (en micromètre)	111	46	8	12
Densité théorique en (g/cm ³)	2.47	8.85	8.96	3.43
Densité apparente en (g/cm ³)	1.426	5.20	3.43	0.975
Densité relative	0.444	0.58	0.38	0.352
Taux de porosité	0.556	0.41	0.61	0.648
Coulabilité en (seconde)	51	12.5	15.5	nulle
Vitesse d'écoulement en (g.s ⁻¹)	0.892	4	3.22	Nulle

Tableau IV.2 : Caractéristiques des constituants des poudres étudiées.

Sur ce chapitre nous remarquons que seule le carbure de silicium une coulabilité nulle et que le verre a forme sphérique à la plus grand taille.

IV.3 Coulabilité et densité apparente des mélanges

Les mélanges ont été réalisés à la machine TURBULA T2C pendant 1 heure.

a- Mélange Bronze/Verre

Le mélange Bronze/Verre étudié en fonction du temps et de la composition massique, présente les caractéristiques suivantes (Tableau IV.2 .1)

Durée du Mélange (min)	% de verre	% de bronze	Densité à Vert (g/cm ³)	Vitesse D'écoulement (g/s)
/	0	100	5.20	4
15	5	95	4.60	Nulle
15	10	90	4.14	//
15	20	80	3.72	//
15	25	75	3.09	//
15	50	50	2.23	//
15	75	25	1.75	//
15	90	10	1.55	1.04
/	100	0	1.43	0.89
30	10	90	4.13	Nulle
30	25	75	3.13	//
30	50	50	2.27	//
30	75	25	1.76	//
60	10	90	4.18	Nulle
60	25	75	3.24	//
60	50	50	2.30	//
60	75	25	1.75	//

Tableau IV.3.1: Mélange Bronze/Verre

Dans le système Bronze-Verre, les deux constituants considérés séparément ont une coulabilité, avec toutefois une vitesse d'écoulement des poudres de Bronze d'environ quatre fois plus que celle du verre.

Nous remarquons sur ce tableau que seul l'écoulement du mélange à 10% en masse de verre est encore faiblement présent. La coulabilité devient nulle à partir de 25% (masse de verre) et ne change pas le pourcentage de verre augmente.

Sur la figure IV.3.1 l'évolution de la densité apparente des mélanges en fonction de la variation du pourcentage de la masse de verre introduite dans celle d'un Bronze est représenté pour trois durées de mélange.

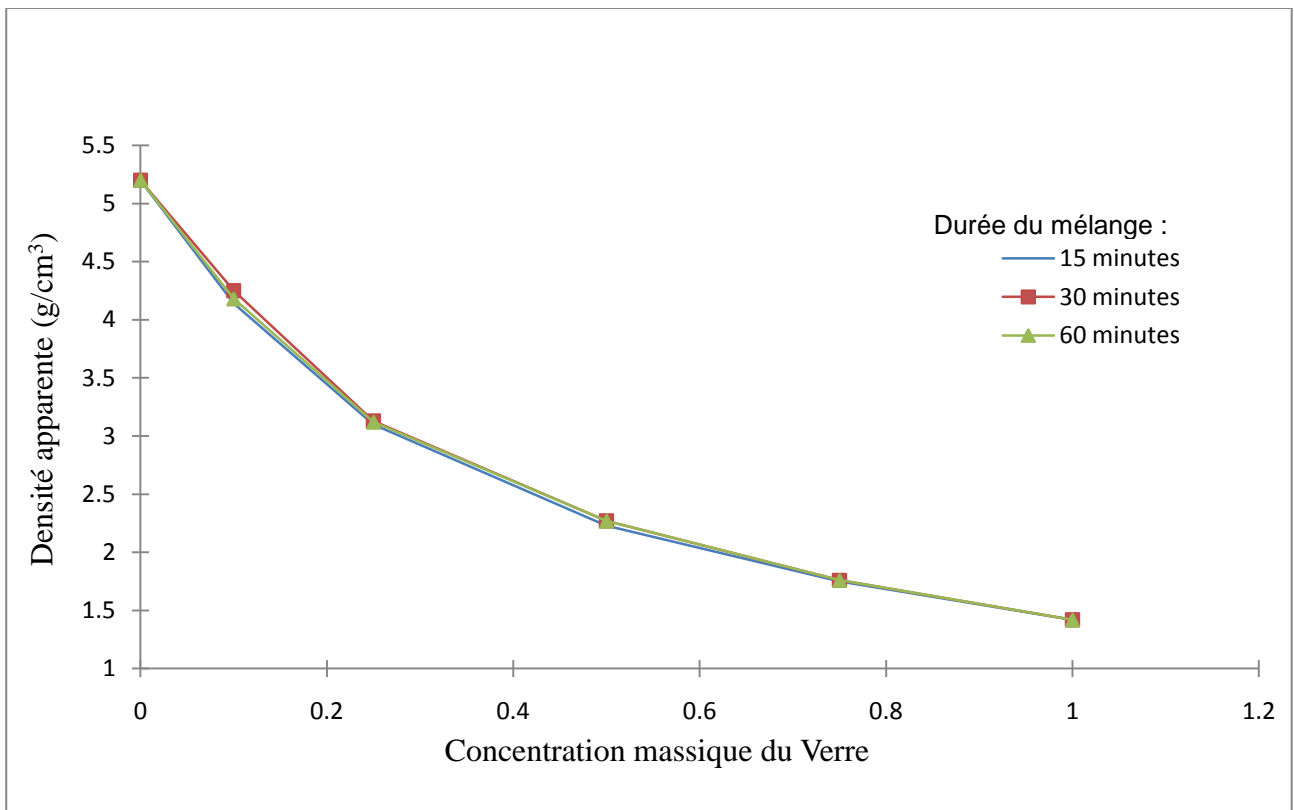


Fig. IV.3.1: Evolution de la densité apparente du mélange Bronze-verre en fonction de la durée du mélange.

b- Mélange Cuivre/SiC

Le mélange Cuivre-SiC étudié en fonction du temps et de la composition massique, présenté les caractéristiques suivants : (Tableau IV.3.2).

Durée du Mélange (min)	% de SiC	% de cuivre	Densité à Vert (g/cm ³)	Vitesse D'écoulement (g/s)
/	0	100	3.43	5.53
15	2	98	3.31	2.58
15	5	95	3.15	Nulle
15	25	75	2.27	//
15	50	50	1.62	//
15	75	25	1.24	//
/	100	0	0.975	//
30	25	75	2.25	Nulle
30	50	50	1.65	//
30	75	25	1.27	//
60	25	75	2.18	Nulle
60	50	50	1.57	//
60	75	25	1.28	//

Tableau IV.3.2: Mélange Cuivre/SiC

Nous remarquons que sur le tableau que seule la poudre de Cuivre à une coulabilité déférente de zéro, les trois mélanges étudiés se caractérisent pare une absence totale de la coulabilité, a partir d'une composition au-delà de 2% en masse de SiC, le système Cuivre-SiC perd totalement sa coulabilité.

Sur la figure IV.3.2 nous représentons l'évolution de la densité apparente des mélanges en fonction de pourcentage massique des poudres SiC dans les poudres cuivres pour trois durées de mélange.

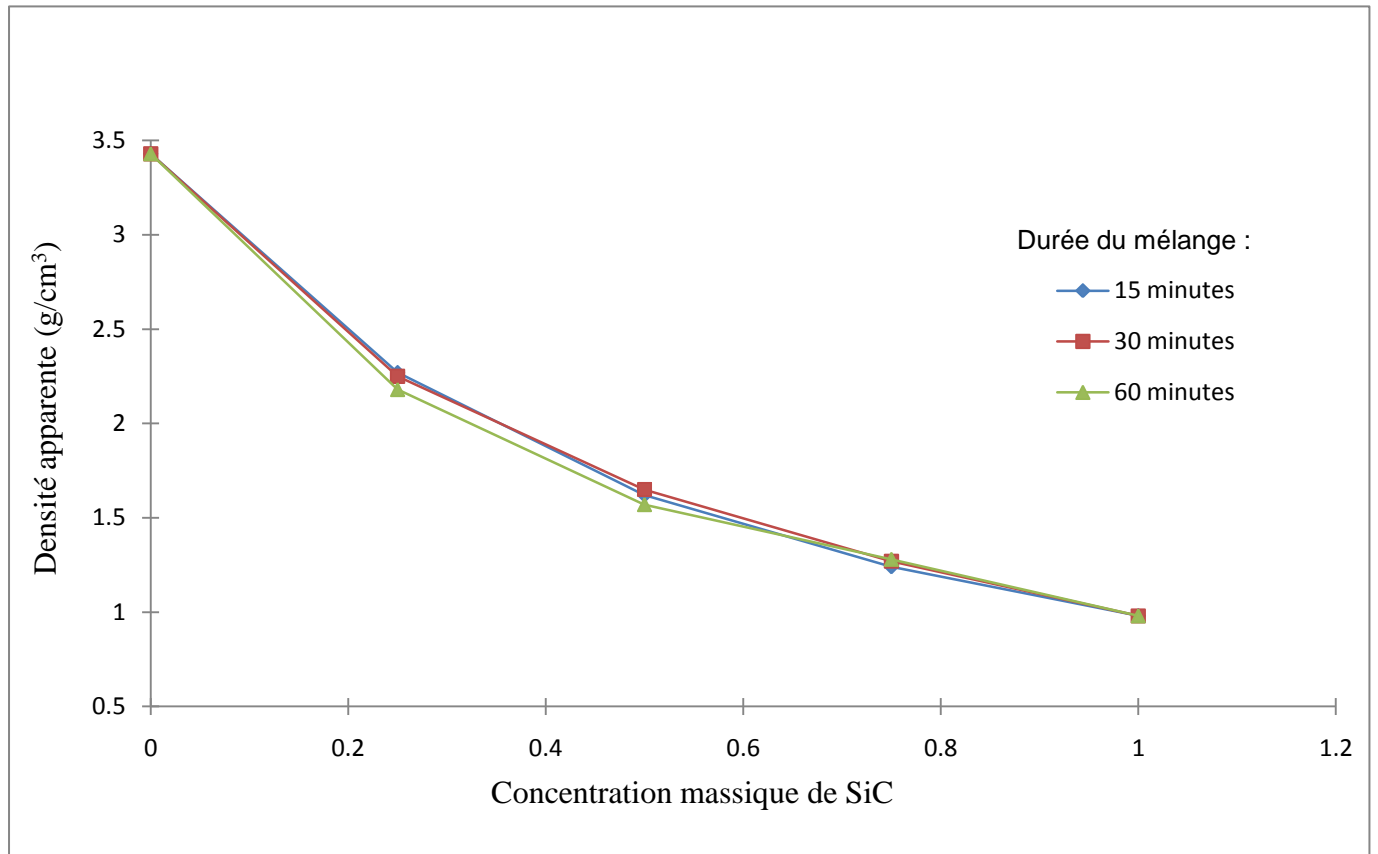


Fig. IV.3.2 : Evolution de la densité apparente du mélange Cuivre-SiC en fonction de la durée du mélange.

Discussion

Les courbes (IV3.1 et IV3.2) présentent l'allure typique des systèmes composites. Nous allons comparer les valeurs expérimentales à celle qui correspondent à des systèmes théoriques "parfaitement mélangés"

La moyenne des densités apparentes des constituants pondérés par leurs compositions respectives. Pour nos mélanges métal/céramique, cela se traduit par :

$$\rho_{a,mel} = C_m \cdot \rho_{a,m} + C_c \rho_{a,c} \quad (III . 1)$$

Ou encore

$$\rho_{a,mel} = C_c(\rho_{a,c} - \rho_{a,m}) + \rho_{a,m}$$

Où C_m et C_c sont respectivement les teneurs en métal et céramique

$$(C_m + C_c = 1) \quad (III . 2)$$

Et $\rho_{a,m}$ et $\rho_{a,c}$ sont les densités apparentes des poudres métalliques et céramiques.

Sur le figure (IV3.1) et figure (IV3.2) la variation linéaire en fonction de la teneur en céramique (Verre ou SiC) n'est pas observée.

Si ρ_m et ρ_c désignent respectivement les densités théoriques du métal et de la céramique, la densité du mélange sera donnée par :

$$\rho_{mel} = 1/(C_m/\rho_m + C_c/\rho_c) \quad (III . 3)$$

En conclusion, des figures (IV3.1) et (IV3.2) ne peuvent pas renseigner directement sur la qualité des mélanges, On peut dire tout au plus le degré de mélange atteint au bout de 15 minutes n'est pas modifié si on prolonge l'opération sur des durées allant jusqu'à 60 minutes.

Toutefois ces courbes peuvent avoir un intérêt pratique, elles sont reproductibles, et peuvent par une simple mesure de densité apparente confirmer qu'un mélange à la composite souhaitée.

IV.4 Variations volumétriques et densités relatives

Pour mettre en évidence les effets volumétriques liés aux réarrangements éventuels des grains, il faut comparer le volume qui occuperait les constituants à l'état non mélangé au volume apparents des échantillons qui est calibré à 25 cm³

Soit M la masse des différents échantillons

m_m et m_c les masses des poudres de métal et de céramique contenues dans les échantillons de 25 cm³.

Les volumes apparents qu'occuperaient les constituants non mélangés sont :

$$V_{a,m} = \frac{m_m}{\rho_{a,m}} = \frac{C_m \cdot M}{\rho_{a,m}} \quad (IV.4)$$

$$V_{a,c} = \frac{m_c}{\rho_{a,c}} = \frac{C_c \cdot M}{\rho_{a,c}} \quad (IV.5)$$

Avec $\rho_{a,m}$ et $\rho_{a,c}$ sont les densités apparentes des constituants séparés du métal et de la céramique C_m et C_c les concentrations massiques fixées lors de la constitution du mélange.

Les relations (IV.4) et (IV.5) ne peuvent être utilisées que si les concentrations de la préparation.

Les volumes des mélanges préparés ne sont que très peu supérieurs aux 25cm³ nécessaires à la mesure des densités apparents, dans cet état, on peut estimer que la condition de validité est plus ou moins approchée.

La différence entre les deux volumes va dépendre du rapport de taille entre les constituants et il est alors intéressant de regarder l'influence de la composition et du temps de mélange

Parallèlement, la densité relative des mélanges peut être calculée à partir de la relation :

$$D = \frac{\rho_a}{\rho_t} = \rho_a \left(\frac{C_m}{\rho_m} + \frac{C_c}{\rho_c} \right) \quad (IV.6)$$

L'étude des variations volumétriques pour quatre concentrations massiques donne les résultats suivants :

C_m	C_c	T(min)	M(g)	$V = V_{a,m} + V_{a,c}$	$(V - 25)/25\%$
0.9	0.10	15	13.45	25.15	+0.6
		60	104.65	25.45	+1.6
0.75	0.25	15	77.25	24.68	-1.3
		60	81	25.88	+3.52
0.50	0.5	15	55.82	25.23	+0.9
		60	57.5	25.69	+2.75
0.1	0.9	15	38.75	25.20	+0.8

Tableau IV.4.1: Mélange Bronze-Verre

C_m	C_c	T(min)	M(g)	$V = V_{a,m} + V_{a,c}$	$(V - 25)/25\%$
0.95	0.5	15	78.8	25.86	3.4
		60	79.14	25.96	3.8
0.75	0.25	15	56.82	26.98	7.9
		60	54.5	25.88	3.5
0.50	0.5	15	40.5	26.06	6.7
		60	39.48	26.99	4
0.25	0.75	15	30.95	26.06	4.2
		60	32.05	26.99	8

Tableau IV.4.2: Mélange Cuivre-SiC

Conclusion :

Les variations volumétriques restent très faibles. Les différences de granulométrie entre les poudres constituantes ne sont probablement pas suffisantes pour que la redistribution des poudres se traduise par des effets volumétriques plus importants, surtout quand les grains constituants le mélange sont sphériques, cas du système Bronze-Verre.

On peut aussi remarquer sur le tableau (IV.4.1) dans le cas du mélange Bronze-Verre (concentration 75/25% en masse) un effet volumétrique (‘gonflement’), c'est-à-dire un gain en volume.

L'opération de mélange et le degré d'homogénéisation que l'on peut atteindre sont très souvent influencés par des effets des charges électrostatiques qui appariassent à la suite de frictions entre les grains métal/céramique et les grains et la paroi.

Ces effets sont probablement à la base de la perte de la coulabilité constatée dans le système Bronze-Verre.

Les interactions électrostatiques entre grains rendent la poudre cohésive modifiant ainsi les propriétés, Ces effets peuvent être très importants pour provoquer une perte de coulabilité même pour des faibles fractions massiques de verre.

On constate pour une fraction massique de 5% de verre correspondante à une fraction volumique égale à 3.6%.

Les effets de charges sont généralement mise en évidence par la microscope optique ou électronique.

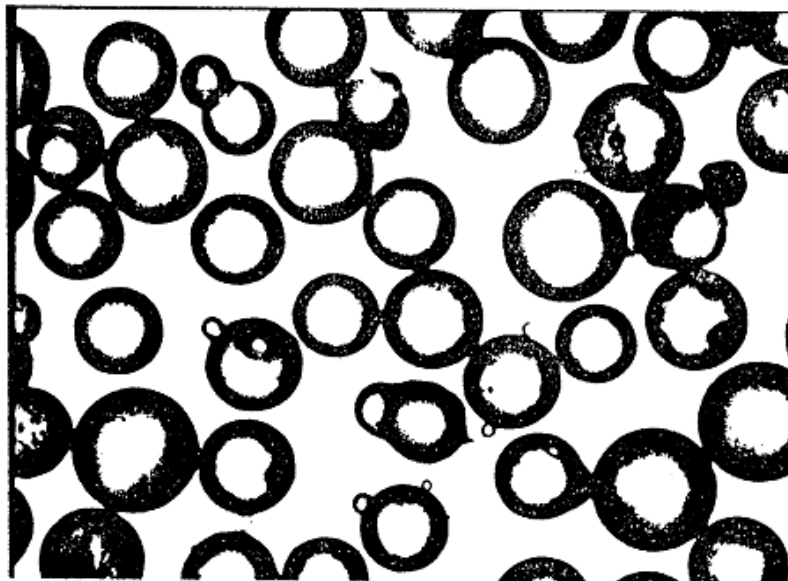


Fig.IV.4 : Mise en évidence des effets de charges électrostatiques par microscope optique

Sur cette figure, on observe des microsphères ou de petits grains de bronze qui viennent se coller sur les grains sphériques de verre. Ce phénomène peut en partie expliquer la perte de la coulabilité dans certains mélanges.

IV.5 Influence de la composition des mélanges sur leur compressibilité

Les différentes compositions des échantillons étudiés sont regroupés dans les tableaux IV5.1 et IV5.2 ci- après.

Dans les procédés d'élaboration de matériaux granulaires, l'opération de compactage à froid est une étape nécessaire. Elle permet d'obtenir une masse relativement cohérente ayant une forme et une tenue mécanique suffisante pour être manipulable, aussi usinable.

La compression comprend deux phases importantes :

1- Le remplissage de la matrice

On verse dans la matrice une quantité de poudre de masse M , cette quantité doit correspondre à une hauteur h inférieure ou égale au diamètre a de la matrice pour minimiser les effets dus aux frictions des grains avec les parois et admettre que la densification est homogène :

2- La compression :

La poudre est soumise à la compression à froid en matrice à l'aide d'une machine (MTS810) assistée par micro ordinateur, la force étant appliquée par le déplacement d'un vérin hydraulique.

Un programme permettant de fixer la vitesse appliquée de la force (en mm/min) et la force maximale (en KN) enregistrée en continue la hauteur h de la poudre en fonction de la force pressante appliquée.

Les valeurs de la force pressante et les déplacements du poinçon enregistrés en continue par la machine sont exploités à l'aide d'un programme spécifique qui donne les valeurs de la densité apparente de la porosité et de la densité relative en fonction de la pression de compactage.

D'un point de vue mécanique, le cuivre est facilement déformable plastiquement alors que le Bronze plus résistant. En revanche la plasticité du verre est quasi-nulle et en raison de sa grande fragilité, le verre se fragmente facilement.

Les deux compositions étudiées sont présentées dans les tableaux IV.5.1 et IV.5.2 ci-dessous

:

Echantillon	% de verre	% de Bronze	Densité apparente (g/cm ³)
1	0	100	5,2
2	25	75	3,09
3	50	50	2,23
4	75	25	1,75
5	100	0	1,43

Tableau IV5.1: Mélange Bronze/Verre

Echantillon	% de SiC	% de cuivre	Densité apparente (g/cm ³)
1	0	100	3.43
2	25	75	2.27
3	50	50	1.62
4	75	25	1.23
5	100	0	0.975

Tableau IV5.2: Mélange Cuivre/SiC

La représentation de l'évolution de la densité à vert des mélanges étudiés en fonction de la pression de compactage donne pour le :

a- Système Bronze-Verre

Les courbes des figures. IV.5 ; 1, 2, 3, 4 et 5 correspondent aux mélanges Bronze-Verre.

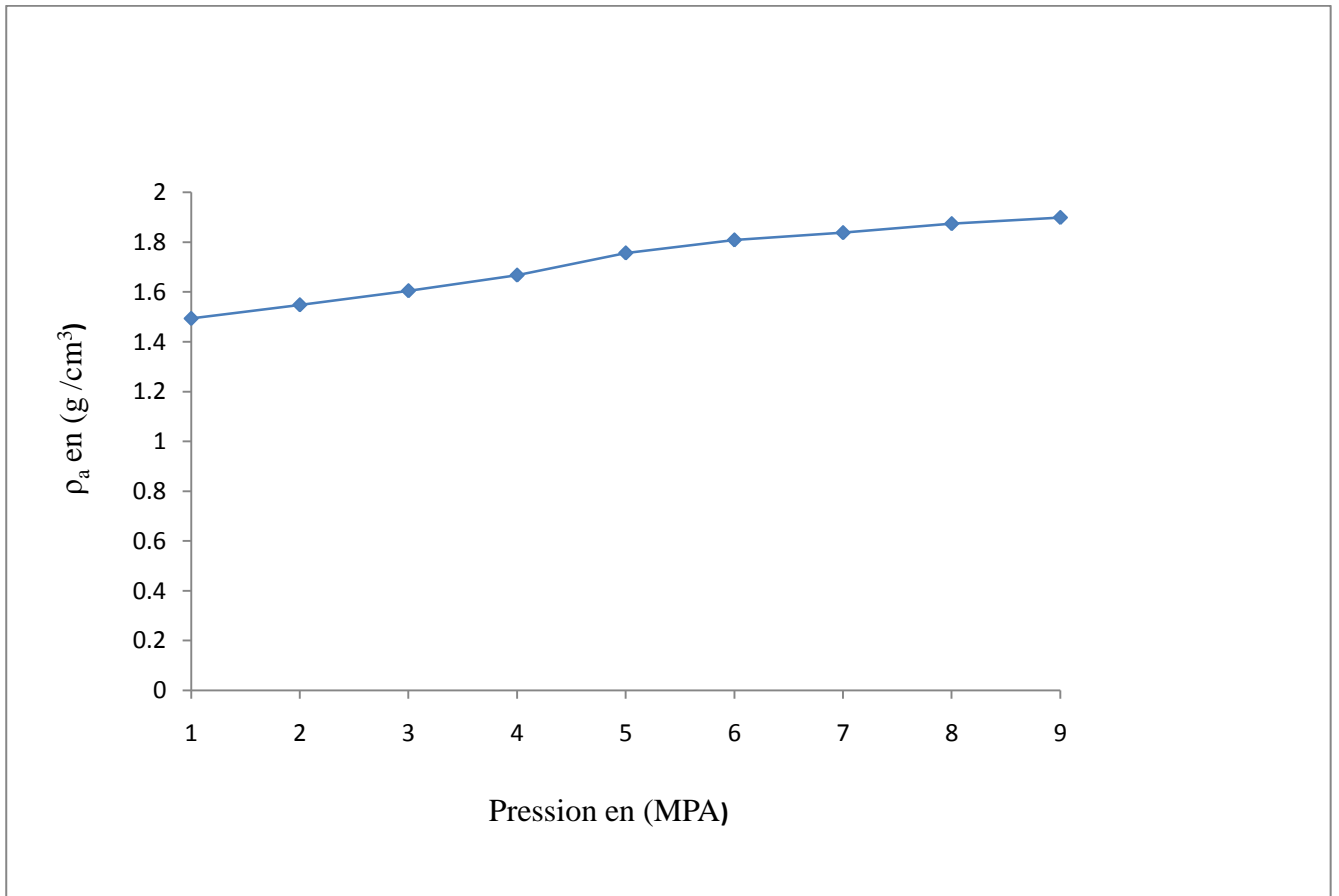


Fig. IV.5.1: Poudre de Verre (100%)

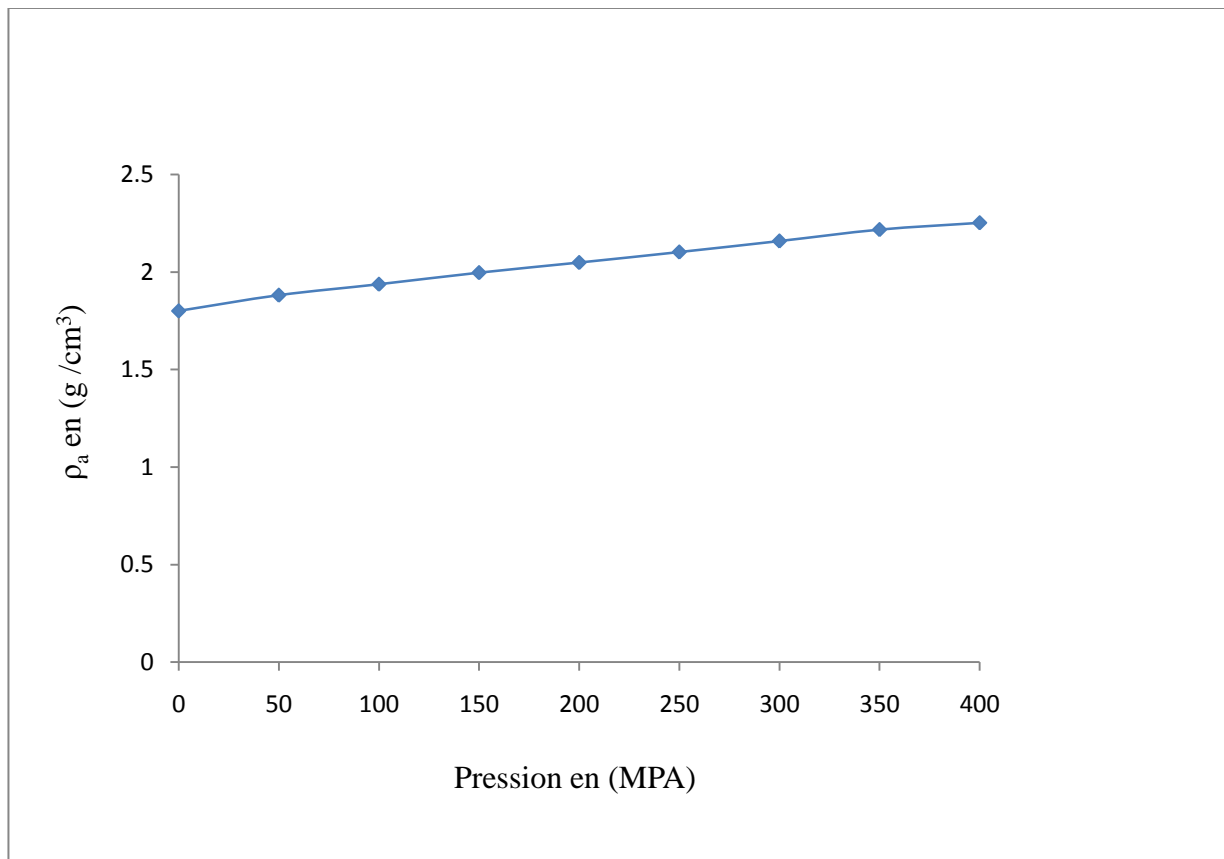


Fig. IV.5.2 : Mélange (Bronze 25%, Verre 75 %)

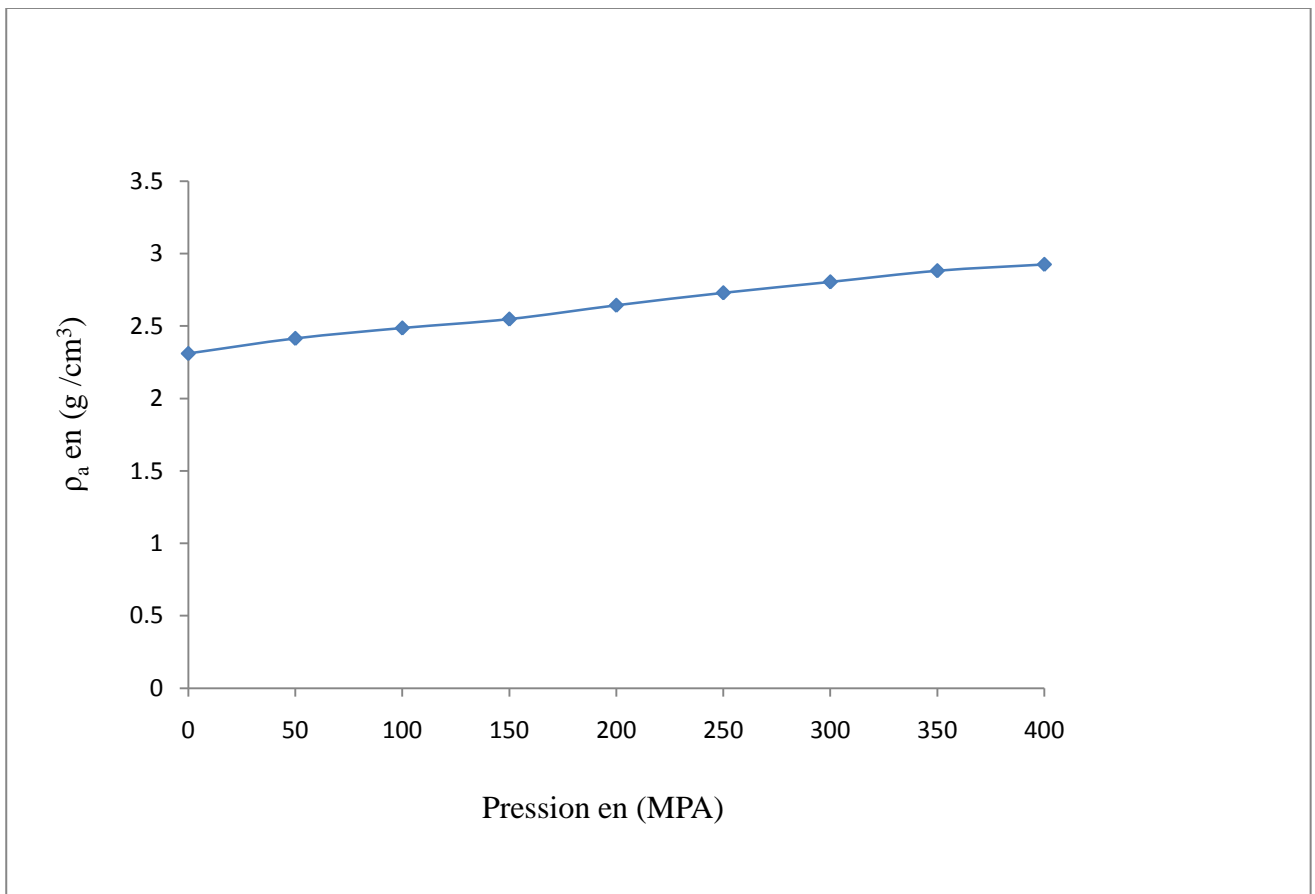


Fig. IV.5.3 : Mélange (Bronze 50 %, Verre 50 %)

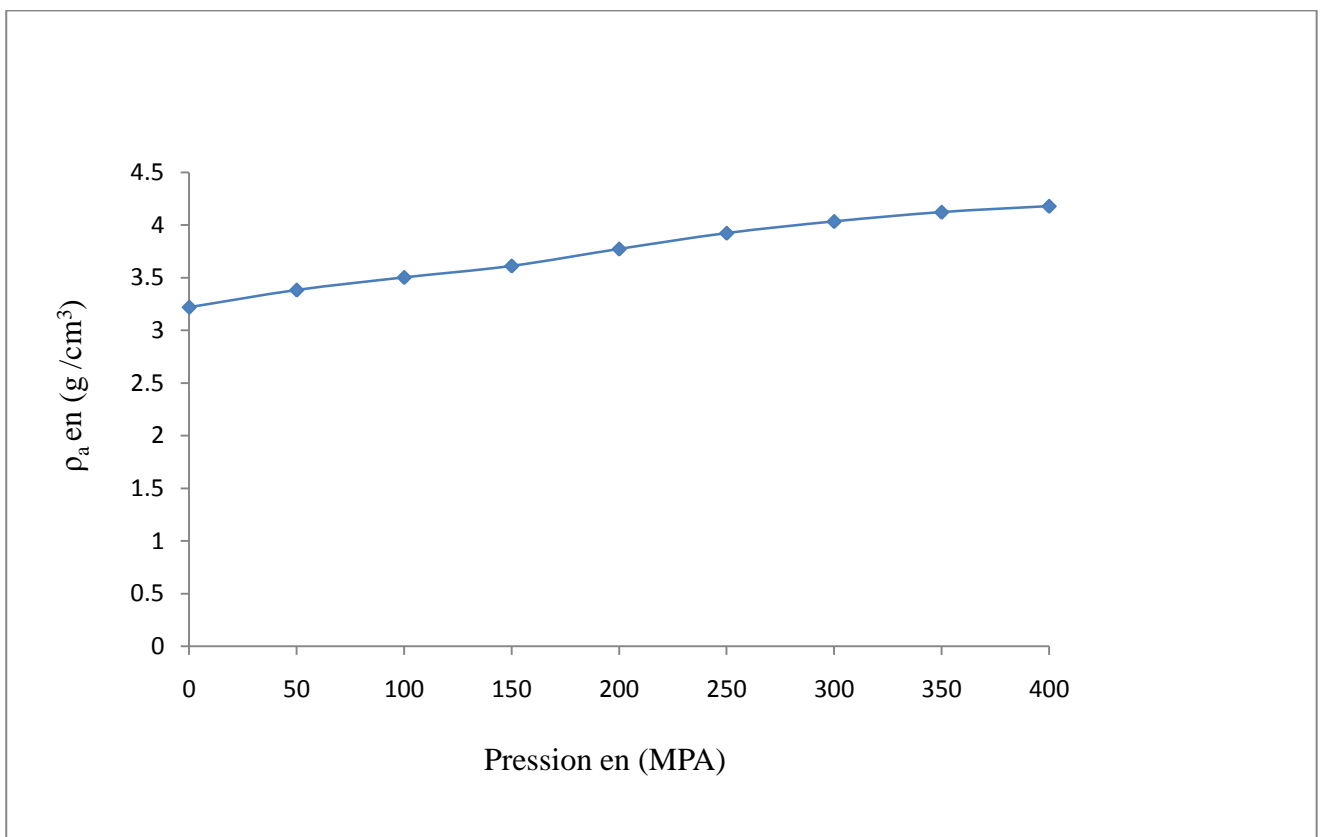


Fig. IV.5.4 : Mélange (Bronze 75 %, Verre 25 %)

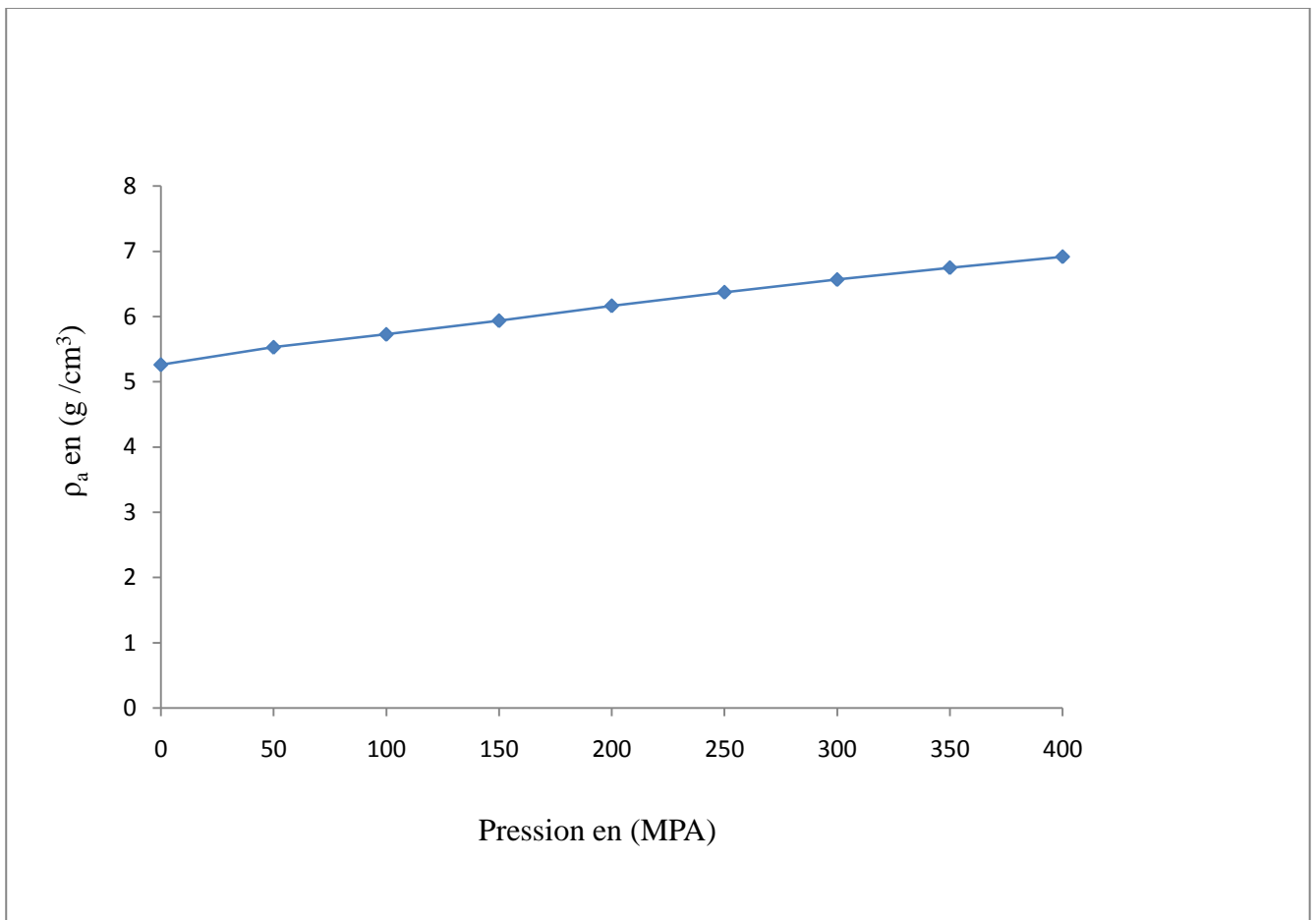


Fig. IV.5.5 : Poudre de Bronze (100%)

Initialement, la densité à vert augmente rapidement avec la pression de compactage, ceci peut correspondre au stade de réarrangement des grains sphériques du bronze et du verre. De ce stade, la compressibilité ($d\rho_a/dp$) diminue et les courbes expérimentales peuvent être assimilées à des droites.

Sur la figure IV5.1 (poudre de verre 100%) on constate des ruptures de pentes dues problèmes aux fragmentations des grains de verre qui sont très fragiles.

D'autres études ont montré que dans les poudres comprimées, les grains de bronze se déforment et les grains de verre se fragmentent. Les différents grains restent indépendants les uns des autres lors du compactage.

Les poudres comprimées ont été observées au MEB (Figure.III.4.6). On constate que les grains de bronze se déforment et les grains de verre se fragmentent.

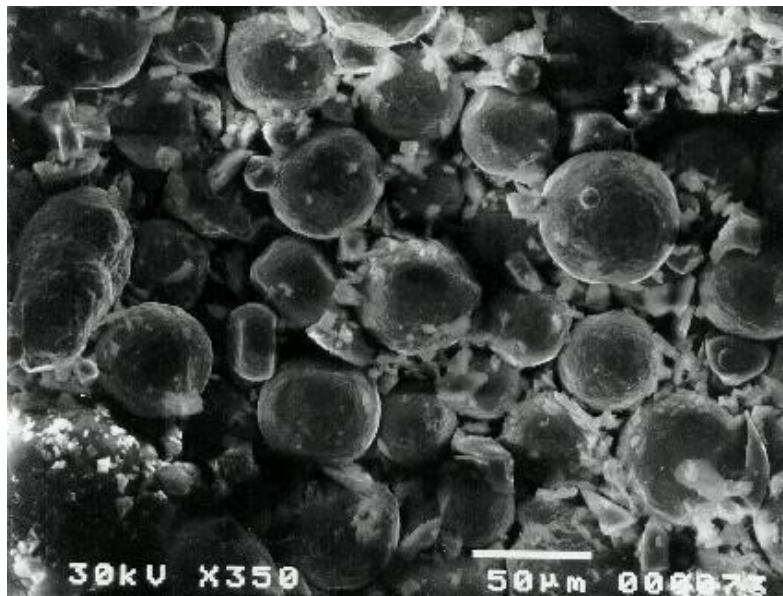


Fig.III.5.6: (Micrographie) : Observation microstructurale au M.E.B.
Mélange Bronze/Verre compacté sous P = 450 MPa [6]

b- Système Cuivre-SiC.

Les résultats expérimentaux sur le mélange Cuivre-SiC sont représentés par les figures IV5.7 ; 8, 9, 10, 11

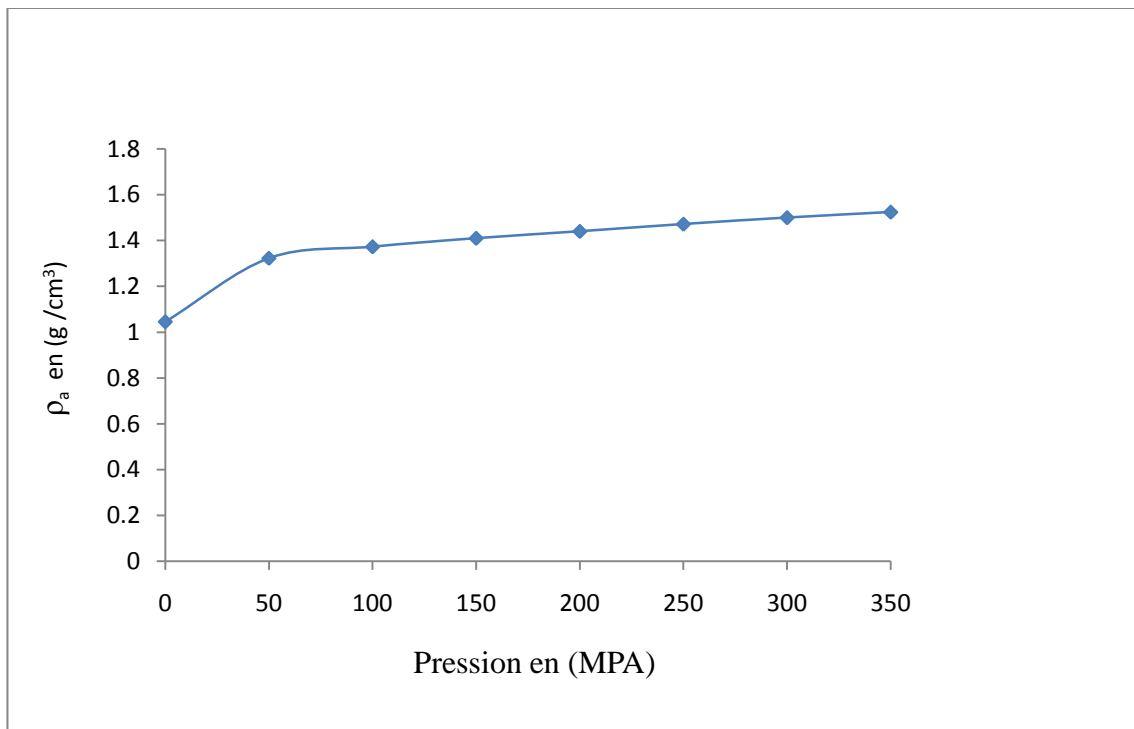


Fig. IV.5.7 : Poudre de SiC (100%)

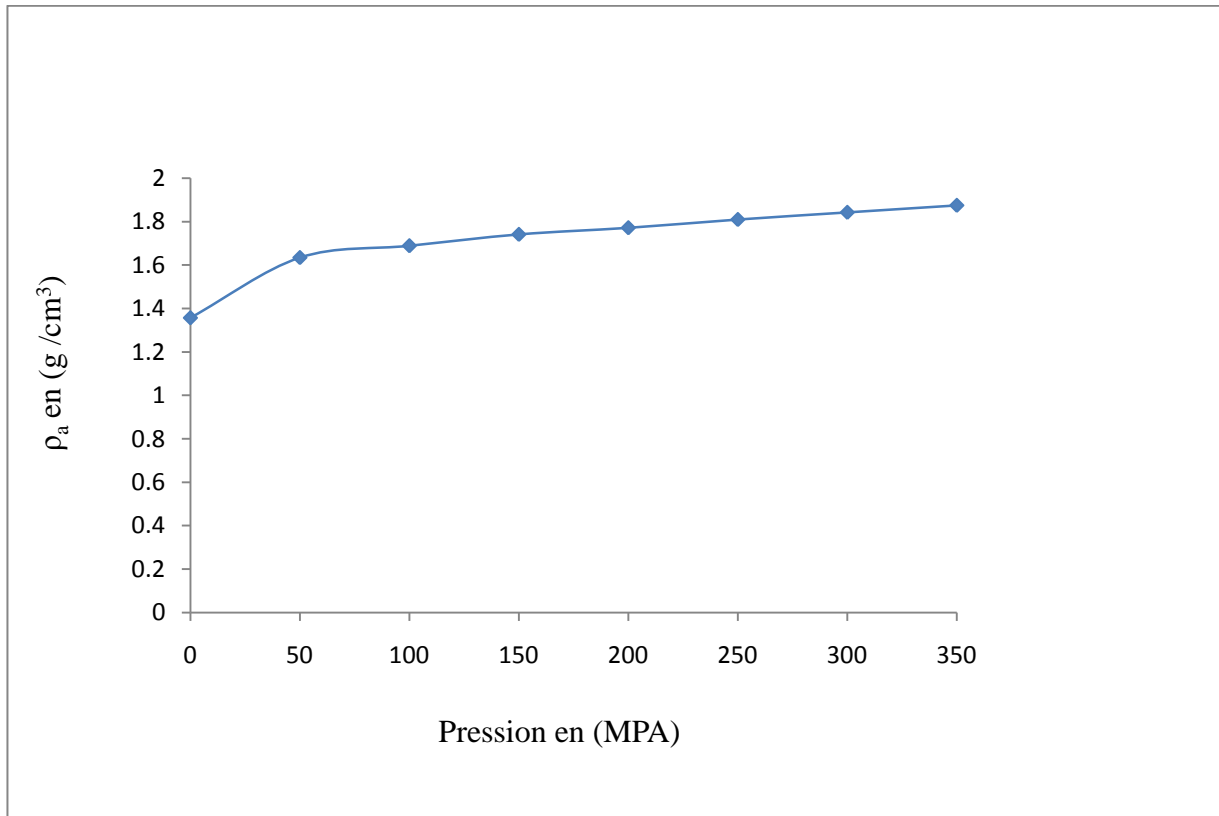


Fig. IV.5.8 : Mélange (Cuivre 25% ,SiC 75 %)

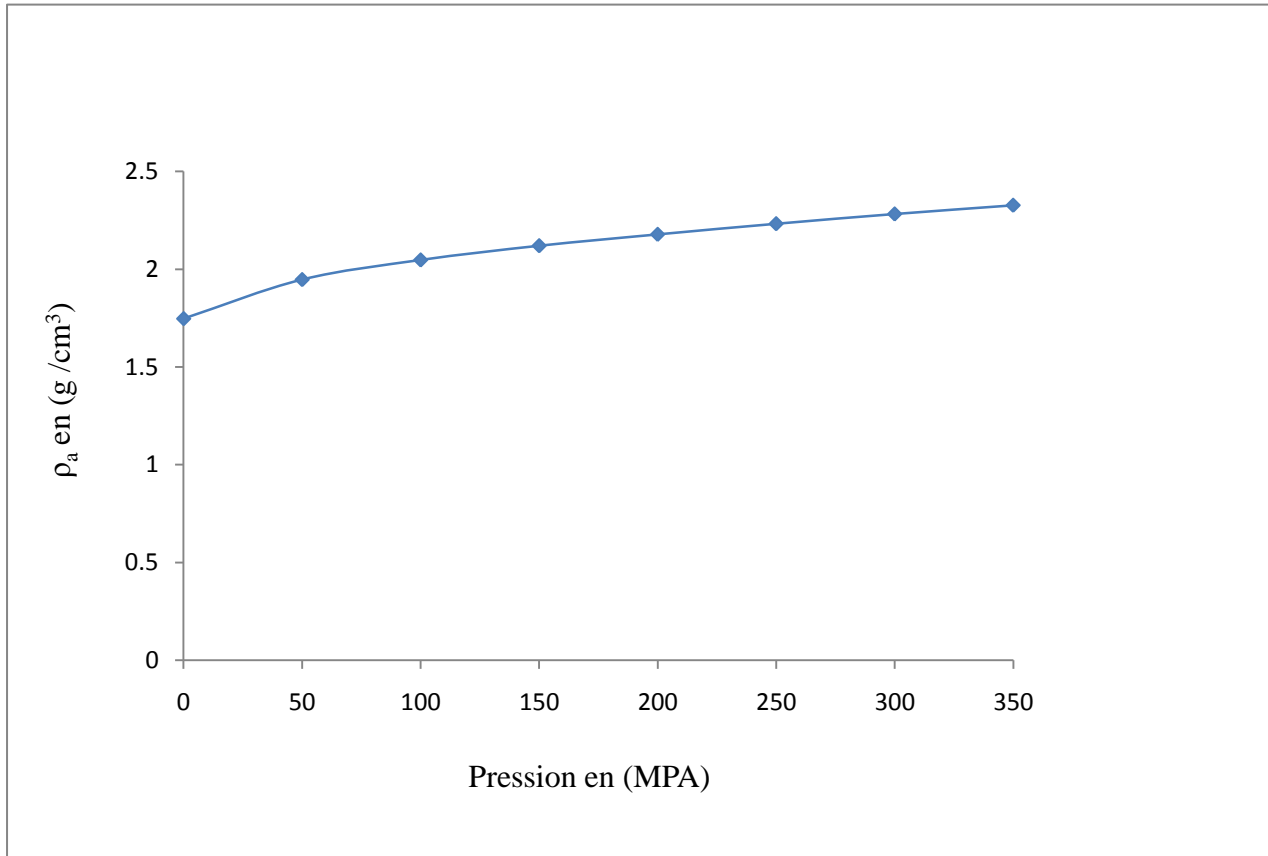


Fig. IV.5.9 : Mélange (Cuivre 50 %, SiC 50 %)

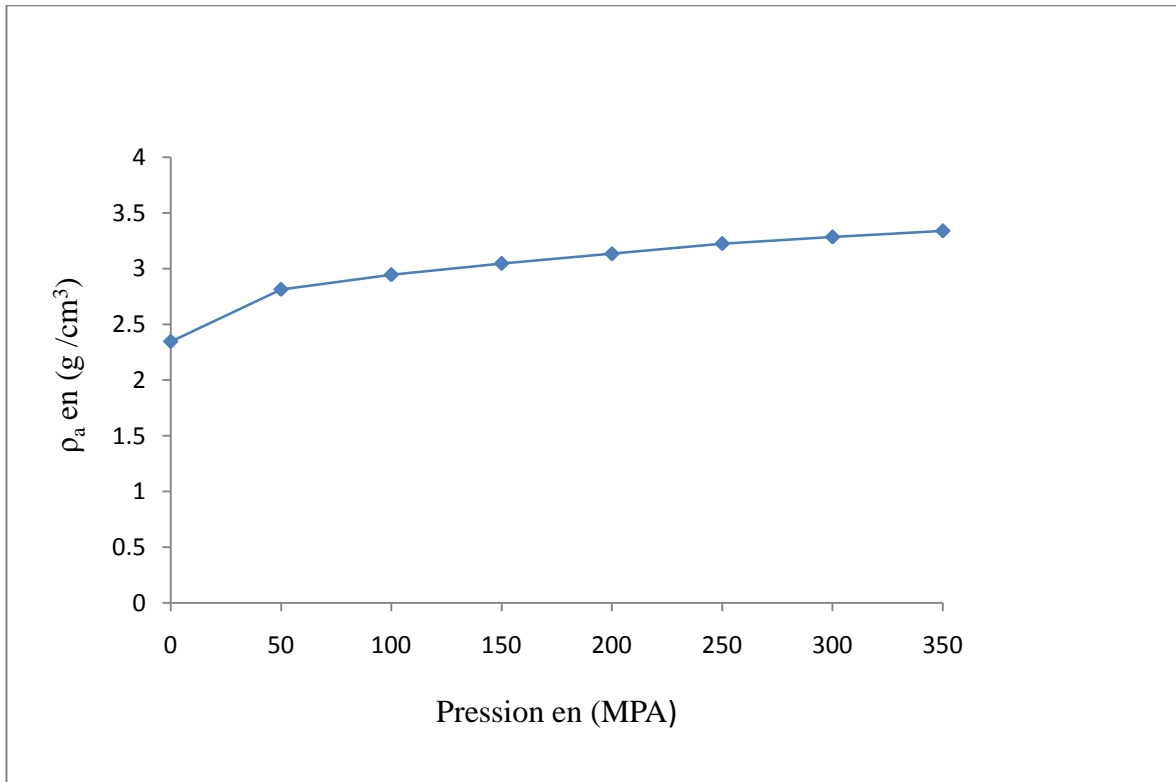


Fig. IV.5.10 : Mélange (Cuivre 75 %, SiC 25 %)

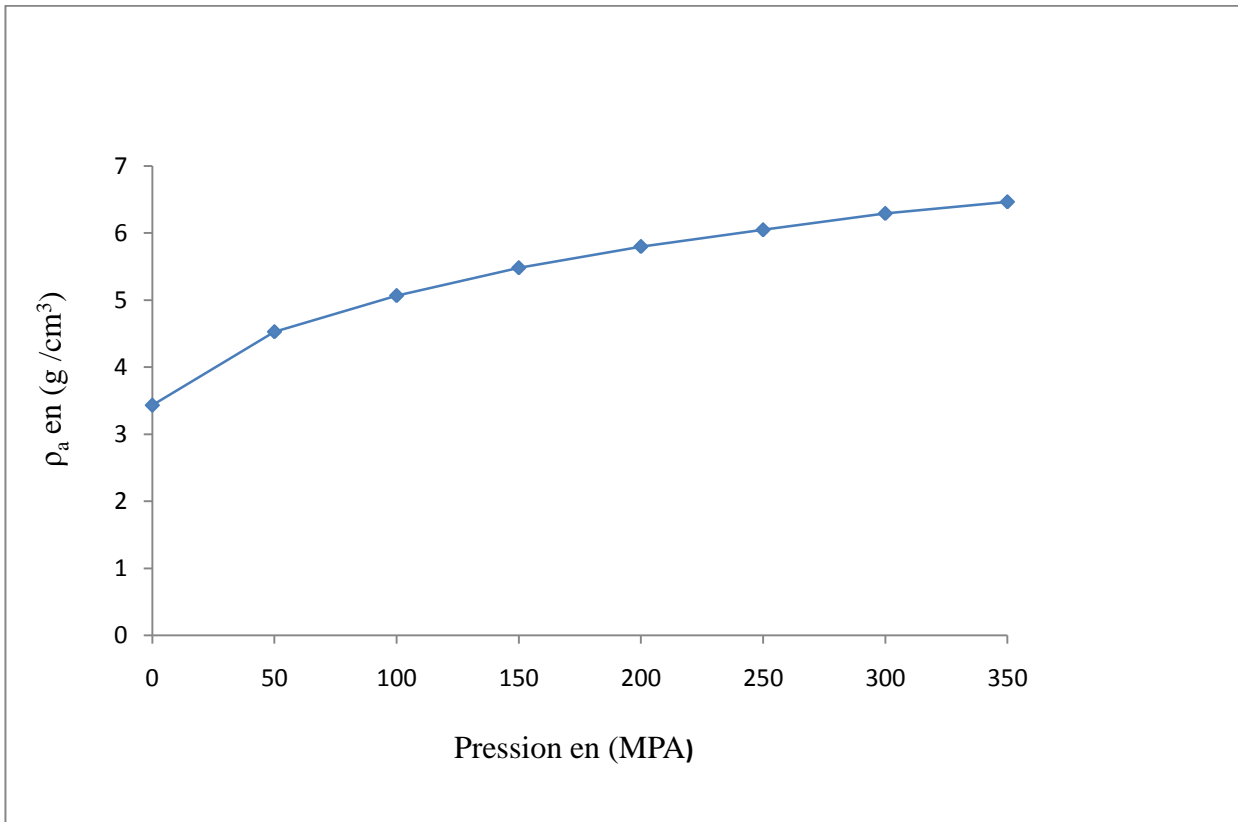


Fig. IV.5.11 : Poudre de Cuivre (100%)

Dans les premiers stades de la compression, on constate une augmentation brusque et très rapide de la vitesse de compressibilité $d\rho_a/dP$.

Cette augmentation brusque de la densité à verre pouvant être due à un effet de réarrangement très important des grains qui ont ici une forme irrégulière.

Chaque courbe peut être divisée en deux domaines très distincts. Le premier domaine correspondrait donc au réarrangement des grains et le deuxième est relatif à la déformation des grains de cuivre.

Comme dans le premier système, On peut dire que les courbes présentent deux domaines liés à la déformation des grains sphériques du cuivre. Les courbes de ce domaine présentent des allures comparables au premier mélange étudié (Bronze-Verre) mais avec des pertes de compressibilité plus faibles

Les observations microstructurales au microscope optique et au microscope électronique à balayage montrent les grains de SiC partiellement fragmentés. L'effet de la compaction sur les grains de cuivre est moins visible du fait de leur taille (8 micromètres) figure IV.5.12.

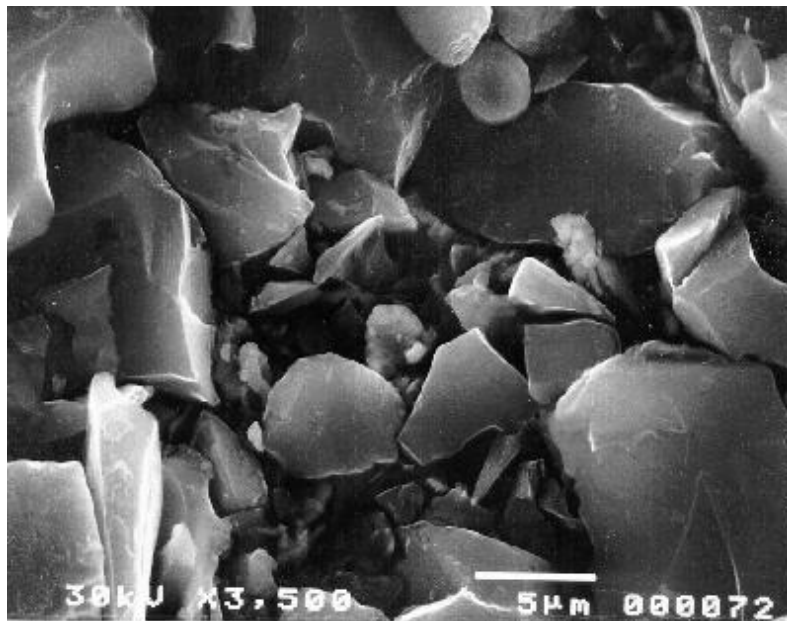


Fig.III.5.12 : (Micrographie) : Mélange Cu/SiC compacté sous $P = 450$ MPa [6]

IV.6 Evolution de la densité relative des composites.

Les courbes des figures IV.6.1 et IV.6.2 représentent l'évolution de la densité relative en fonction de la pression pour des concentrations massiques constantes de céramique.

Système Bronze-Verre

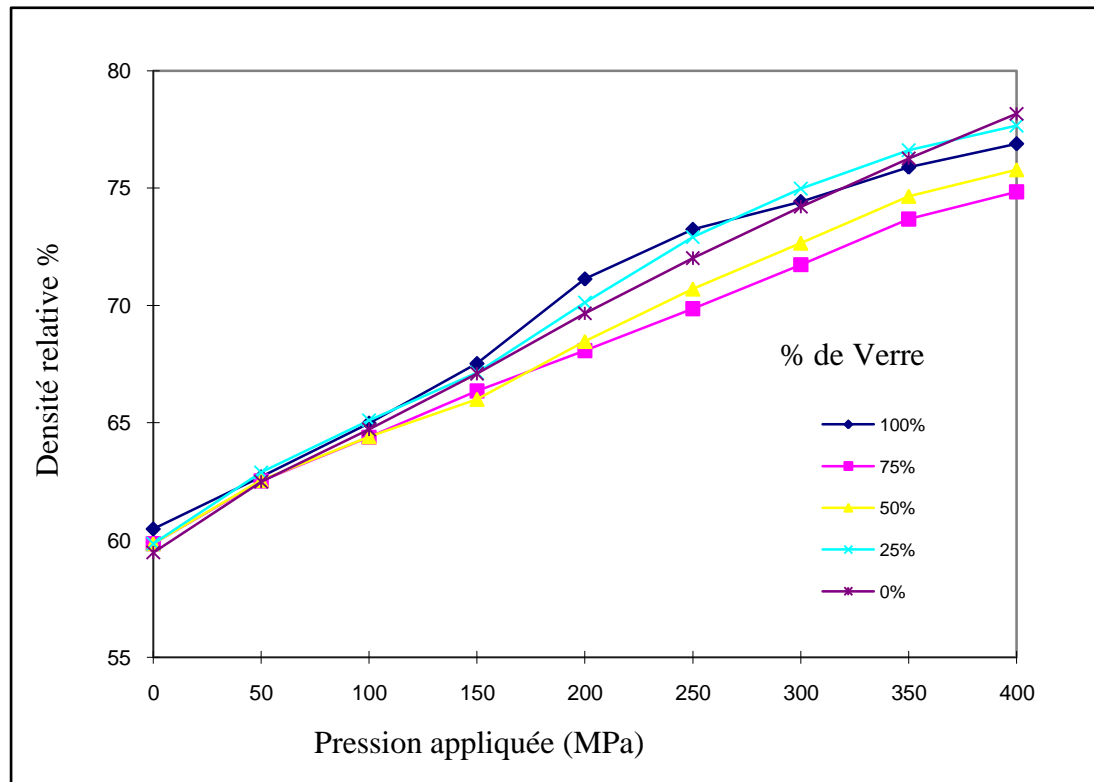


Fig. IV.6.1 : Influence de la composition sur la compressibilité des mélanges de Bronze-Verre

Système Cuivre-SiC

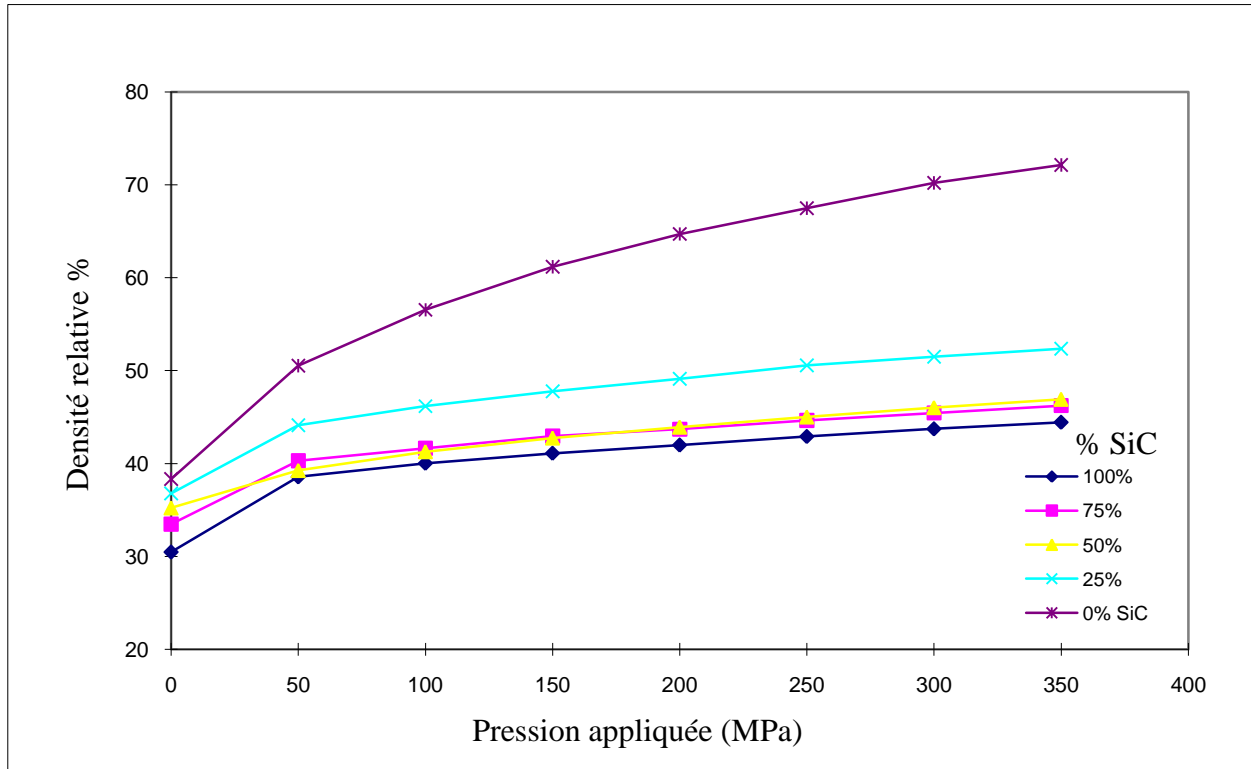


Fig. IV.6.2 : Influence de la composition sur la compressibilité des mélanges de Cuivre-SiC

Les courbes de la figure IV.6.1 relatives au système Bronze- Verre se chevauchent car certaines d'entre elles comprennent des ruptures de pente accentuées.

Ces ruptures pourraient être dues aux fragmentations des grains de verre. Les courbes traduisent également les compressibilités des différentes poudres.

On constate que la poudre de bronze (100%) est relativement très compressible, et le mélange correspondant à la concentration massique de 25% de verre est plus résistant à l'effet de la pression de compactage.

Les courbes de la figure IV.6.2 correspondant au système Cuivre-SiC traduisent la compressibilité facile de la poudre de cuivre (100%) et la résistance à la compression de la poudre de SiC (100%) qui, à la différence du verre, ne se fragmente pratiquement pas.

Les mélanges correspondant aux concentrations massiques de 25% de SiC sont ici encore les plus résistants au compactage.

CONCLUSION GENERAL

Dans ce travail, nous avons montré dans la partie bibliographique que les mélanges de poudre métallique et/ou céramique est une opération clé pour de nombreux domaines industriels (pharmacie, agro-alimentaire, ciments, matériaux plastiques ...).

Quant on parle de "mélange" de poudre, on parle évidemment de "mobilité" des particules. Cette mobilité plus ou moins grande des particules dépend de leurs très nombreuses propriétés. Il est donc important, avant de chercher à mettre au point un procédé de mélange, de quantifier les propriétés des solides divisés utilisés.

La taille des particules et la granulométrie ont un effet important sur le comportement des poudres métalliques et/ou céramiques au cours de transformation, donc dans une large mesure, elles régissent les propriétés des produits finis fabriqués à partir des poudres.

Dans notre cas, plusieurs paramètres de poudres utilisés ont été mesurés ou calculés.

Nous avons aussi montré que pour un mélange homogène, la durée du mélange doit être comprise entre 15 et 60 min maximum pour éviter certains phénomènes tels que la ségrégation.

La métallurgie des poudres fait aussi appel aux procédés de compactage ou de compression des poudres qui utilisent plusieurs méthodes qui vont de la haute pression de compactage à la basse pression en passant par le compactage à froid et à chaud.

Dans toutes les méthodes, le but essentiel est de consolider les particules de poudre entre elles dans des formes utiles.

Nous avons montré sur les systèmes étudiés que la composition des échantillons sur la compressibilité est différente d'un système à l'autre et que l'opération de mélange et le degré d'homogénéité que l'on peut atteindre dépendent des effets de charges électrostatiques qui sont très probablement à l'origine de la perte de la coulabilité observée dans le système Bronze-Verre.

Aussi simple que cela semble, l'élaboration et le choix d'une forme ou d'une méthode de consolidation dépend de nombreux paramètres. Il serait très intéressant d'intégrer dans les études futures d'autres types de poudres (type éponge, flocon ...), de s'intéresser à la chimie de la poudre (c'est-à-dire allié, mélange élémentaire, partiellement allié ...) et pour faciliter la mobilité des grains, l'usage d'un lubrifiant par exemple.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. ALLEN "Particle Size Measurement" 5th edition, Chapman and Hall, New York, (1990).
- [2] H.M. Rex, R.A. Peck, J. Public Roads, Vol.29, (1956).
- [3] É. Guyon et J.-P. Troadec, Du sac de billes au tas de sable, Odile Jacob, Paris, (1995).
- [4] J.F. Jerier, " Modélisation de la Compression Haute Densité des Poudres métalliques ductiles par la Méthodes Des Eléments Discrets, thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, (2009).
- [5] M. Filali, "Conductivité Thermique Apparente des Milieux Granulaires Soumis à des Contraintes Mécaniques : Modélisation et mesures", thèse de Doctorat N°2326, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2006).
- [6] B.Abdelkader "Structure Rhéologie et Compressibilité de mélanges de poudres métalliques et céramiques & analyse structurale d'Empilement 2D de Sphère Dures Mono et polydisperses", thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France, (1995).
- [7] S. MASSOL-CHAUDEUR. Caractérisation de l'état de mélange de poudres -cas des mélanges faiblement dosés-. Thèse de Doctorat, INPL, (2000).
- [8] J.A. HERSEY. Ordered mixing : A new concept in powder mixing practice. Powder Technology, 11(1975) 41-44.
- [9] J.N. STANFORTH & J.E. RESS. Electrostatic charge interactions in ordered powder mixes. J.Pharm. Pharmacol., 34(1982) 69-76.
- [10] H. RUMPF. Agglomeration . Wiley, New York, (1962) 379.
- [11] C. GATUMEL, M. LALLIÉ & J. REVEL. An experimental study of the triboelectrification of polyethylene particles. In STP 4 (2004).
- [12] P.M.C. LACEY. Developments in the theory of particule mixing. J. of Appl. Chem., 4 (1954) 527-268.
- [13] C. SCHOFIELD. Assessing mixtures by autocorrélation. Trans. Instn. Chem. Engrs., 48(1970) 28-34.
- [14] Moritz, Techn. Ing. (1989) 2-1840.
- [15] Y.L. DING, R.N. FORSTER, J.P.K. SEVILLE & D.J. PARKER. Scaling relationships for rotating drums. Chemical engineering science, 56(2001)3737-3750.
- [16] P. V DANCKWERTS, Recherche, 6(1953) 355.
- [17] J. C. WILLIAMS and M. I. KHAN, Chem. Eng., 269(1973) 19.
- [18] J. R. Too, L. T. Fan, Powder Technology, (1984) 712.

- [19] A. W. NIENOW, M. F. EDWARDS and N.HARNBY & co., *Mixing in the Process Industries*, Butterworths, London. (1985) 1.
- [20] N. HARNBY, M.F. EDWARDS & A.W. NIENOW, coord. *Mixing in the process industries*. Butterworth/Heinemann, 2 (1985).
- [21] L.T. FAN, Y.M. CHEN & F.S. LAI. Recent developments in solidsmixing. *Powder Technology*, 61 (1990) 255-287.
- [22] P.V. DANCKWERTS. The definition and measurement of some characteristics of mixtures. *Appl. sci. Res.*, Section A, vol 3 (1952)279-296.
- [23] C. SCHOFIELD. Assessing mixtures by autocorrélation. *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, 48:T28–T34, 1970
- [24] F. MUZZIO, Priscilla ROBINSON, Carolyn WIGHTMAN & Deane BRONE. Sampling practices in powder blending. *International journal of pharmaceutics*, 155 (1992) 153-178, 1997.
- [25] FORRATECHNIC. *Rapport Technique*, Le Bourget du Lac, France.
- [26] N. EHRHARDT, H. BERTHIAUX, C. GATUMEL & B. D.DUBRUJEAUD. Algorithme pour la mesure capacitive en ligne de la qualité de mélange de poudres en écoulement. In 9ème congrès français de génie des procédés à Saint Nazaire, septembre 2003.
- [27] D. STEINMETZ, B. HOCINE, M. POUX & C. LAGUERIE. Analyse du mélange de poudres en fluidisation gazeuse à l'aide de la méthode de fluidisation et par capteur à fibre optique. *Powder Technology*, 89(2) (1996) 139-147.
- [28] M. POUX, D. STEINMETZ, J. BERTRAND & M. LESCURE. Optical sensors for the characterization of powder mixtures. *Sensors and Actuators A : Physical*, 47(1995)494-496.
- [29] A. REALPE & C. VELAZQUEZ. Image processing and analysis for determination of concentrations of powder mixtures. *Powder Technology*, 134 (2003) 193–200,.