

## **4. caractérisation des poudres**

### **4.1 INTRODUCTION**

Les céramiques sont préparées à partir de matières premières inorganiques sous forme de grains de poudre. Pendant le frittage, suite à l'action des mécanismes de diffusion de la matière en voie solide, les grains se soudent, la porosité entre grains s'élimine et le matériau se densifie. Les matières premières vont donc avoir une influence directe sur les propriétés finales des céramiques et afin d'adapter ces propriétés, il faudra être capable soit de sélectionner des matières premières aux caractéristiques désirées, soit de les adapter afin de disposer de poudres avec de bonnes caractéristiques.

Les poudres utilisées pour la fabrication des céramiques techniques doivent :

- Présenter une pureté chimique connue et contrôlée, en limitant les pollutions engendrées par les procédés d'adaptation, notamment le broyage.
- être fines, plus la poudre sera fine et plus les distances de diffusion seront réduites lors du frittage, ce qui pourra permettre de diminuer la température et le temps de frittage ;
- être homogènes.

Une première grande étape dans la fabrication d'une céramique est une étape de mélangeage et broyage des matières premières, afin d'adapter les poudres aux caractéristiques voulues.

Pour bien maîtriser cette étape, des notions sont essentielles à acquérir, tel que les caractéristiques principales des poudres et les méthodes de caractérisation associées.

### **4.2. Caractérisation des poudres**

Les caractéristiques des poudres mises en œuvre participent à la définition de plusieurs paramètres technologiques de la fabrication des céramiques et ont une influence directe sur les propriétés finales. On peut les regrouper en trois groupes :

- la composition chimique, structurale et la pureté qui vont déterminer les propriétés intrinsèques de la céramique que l'on veut synthétiser ;
- les caractéristiques physiques individuelles des particules où l'on retrouvera notamment la granulométrie et la surface des grains.
- les caractéristiques d'ensemble des particules qui vont influencer la coulabilité et la compressibilité, paramètres essentiels lors du remplissage des moules et la fabrication de pièces crues.

#### 4.2.1. Taille des particules

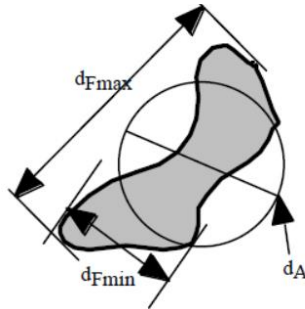
La taille d'une particule peut être définie de diverses manières. Dans le cas d'une sphère, il existe une définition non ambiguë du diamètre et il en est de même pour l'arête d'un cube. La plupart des particules utilisées dans l'industrie et la vie quotidienne sont, malheureusement, rarement sphériques ou cubiques et ainsi plus d'une dimension est nécessaire pour décrire la forme d'une particule. Le tableau 4.1 énumère une liste de définitions de diamètres de particules et certaines de celles-ci sont illustrées dans la figure 4.1. La plupart de ces diamètres sont propres à la technique de caractérisation.

Diamètre	Symbole	Définition
Diamètre de Stokes	$d_{st}$	Diamètre d'une sphère chutant librement à la même vitesse que la particule dans un fluide donné
Diamètre du tamis	$d_T$	Ouverture carrée minimale à travers laquelle la particule peut passer
Diamètre en volume	$d_v$	Diamètre d'une sphère de même volume que la particule
Diamètre en surface spécifique	$D_S$	Diamètre de la sphère qui a la même surface spécifique que la particule
Diamètre de l'air projetée	$d_A$	Diamètre du cercle possédant la même surface projetée que la particule
Diamètre de Féret	$d_F$	Distance entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de la particule
Diamètre de Féret moyen	$d_{Fav}$	Moyenne des diamètres de Féret mesurés selon des angles compris entre 0 et 180°
Diamètre de Féret maximal	$d_{Fmax}$	Distance maximale entre deux tangentes parallèles sur des côtés opposés de la particule.
Diamètre de Féret minimal	$d_{Fmin}$	Distance minimale entre deux tangentes parallèles à des côtés opposés de la particule.

**Tab.1.** Différentes définitions de diamètres de particule

Les diamètres les plus utilisés sont les diamètres de sphères équivalentes et particulièrement le diamètre en volume,  $d_v$ , qui est le diamètre de la sphère possédant le même volume que la particule. Chaque technique de détermination mesure un certain diamètre et, pour une géométrie sphérique, ceci devrait donner un résultat identique. Pour des particules de forme

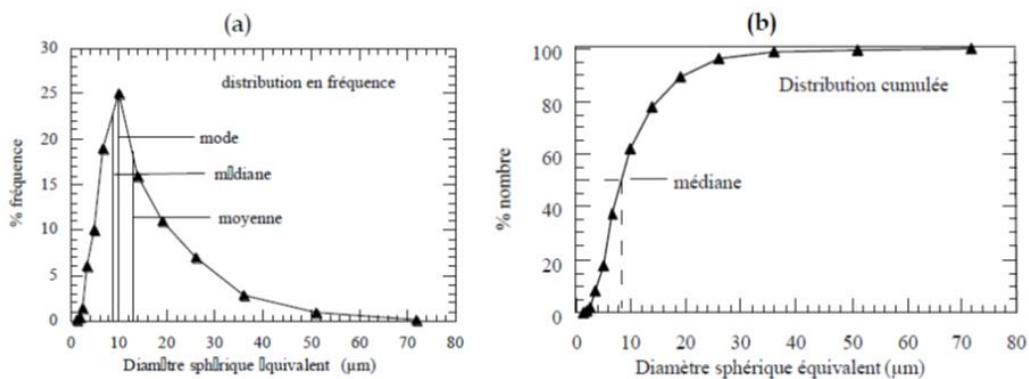
irrégulière, il y a cependant une influence de la taille attribuée avec chaque méthode de mesure et ceci devrait être toujours pris en compte lors du choix de la méthode d'analyse. Le diamètre du tamis, par exemple, est la taille d'ouverture minimale permettant de passer des particules à travers l'ouverture carrée. Pour des particules de taille irrégulière, la valeur ne sera pas nécessairement la même que celle du diamètre de Stokes mesuré par une technique de sédimentation. Des particules irrégulières de formes différentes peuvent avoir le même diamètre en volume.



**Fig.4.1.** Exemples de quelques diamètres pour une particule non sphérique

#### 4.2.2. Distributions et diamètres moyens :

Les poudres mises en œuvre par les céramistes sont rarement de taille unique ou monodisperses. Les particules peuvent être classifiées selon une distribution de taille avec diverses fréquences pour chaque diamètre. Il faut choisir comment représenter cette distribution de manière concise et précise. La distribution peut être représentée soit comme une distribution en fréquence (fig.4.2(a)), soit cumulée (fig.4.2(b)). Chacune a son utilité selon l'information qu'on désire obtenir d'une représentation graphique.



**Fig.4.2.** Exemple de (a) distribution en fréquence, (b) distribution cumulée

En générale on représente, une fréquence d'apparition d'une population de grains en fonction de classes de diamètres. Les classes de diamètres sont réparties le plus souvent selon une échelle logarithmique et les fréquences peuvent être exprimées soit en nombre, en surface ou

en volume. Certaines techniques de mesure donnent directement une distribution basée sur le nombre (microscopie), sur la masse (tamisage) ou sur volume (granulomètres Laser).

La moyenne d'une distribution est une mesure de la tendance centrale. Il y a plusieurs tendances centrales, dont les plus utilisées on trouve ainsi le mode, la médiane et la moyenne ; illustrées dans la figure 4.2(a).

- Le mode est le diamètre le plus fréquent dans une distribution et qui est le maximum de la courbe de fréquence.
- La médiane est la valeur centrale d'une distribution où la fréquence totale des valeurs au-dessus et au-dessous est identique (autrement dit, on trouve le même nombre ou volume total de particules au-dessous de la médiane, qu'au-dessus), (figure 4.2(b)).
- La moyenne doit être calculée (tableau.4.2) et elle détermine le point où les moments de la distribution sont égaux.

Diamètre	Définition
Nombre - longueur	$d_{nl} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$
Nombre - Surface	$d_{ns} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}}$
Nombre - Volume	$d_{nv} = \sqrt[3]{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}}$
Longueur - Surface	$d_{ls} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^n d_i N_i}$
Surface - volume	$d_{sv} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^n d_i^2 N_i}$
Volume - moment (poids - moment)	$d_v = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^4 N_i}{\sum_{i=1}^n d_i^3 N_i}$
Surface spécifique	$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} [\mu m]$

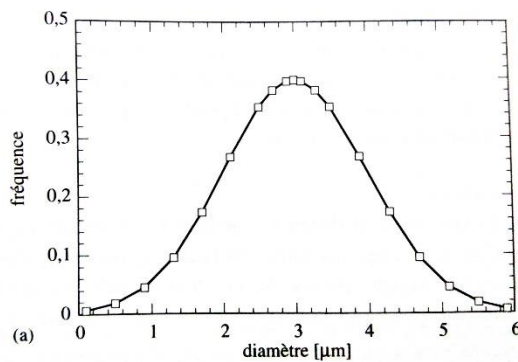
**Tableau 4.2.** Quelques exemples de différents diamètres moyens et leur représentation mathématique.  $i$  = classe des particules,  $N_i$  = nombre ou pourcentage des particules dans la classe  $i$ ,  $S_{BET}$  = surface spécifique [ $m^2/g$ ] et  $\rho$  = masse volumique de la poudre [ $g/cm^3$ ].

Les distributions peuvent être souvent représentées par des expressions mathématiques qui décrivent l'ensemble de la distribution à partir de deux paramètres ; la tendance centrale (la moyenne) et l'écart type. Les trois distributions suivantes sont souvent utilisées.

### a. Distribution normale

Beaucoup de données suivent une courbe de Gauss en forme de cloche (fig.4.3) traduisant la loi normale. Cette distribution est symétrique par rapport à sa moyenne. Elle est définie par la fonction de densité de probabilité pour la variable aléatoire  $x$  :

$$y = f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x - \bar{x})^2}{2\sigma^2}\right]$$



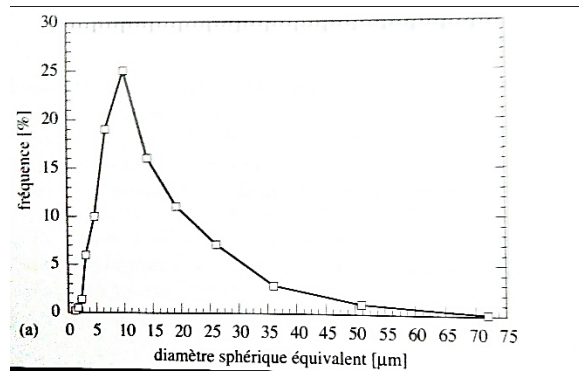
**Fig.4.3.** Distribution normale

### b. Distribution log-normale

En pratique, les distributions dépendent de la méthode de fabrication de la poudre et sont souvent asymétriques (décalées vers la gauche ou vers la droite). Ces distributions sont ainsi représentées par une loi dite log-normale (fig.4.4). Elle est obtenue en substituant  $x$  dans la loi normale par son logarithme ( $\ln x$ ):

$$y = f(x) = \frac{dF}{d(\ln x)} = \frac{1}{\ln\sigma_g\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln x - \overline{\ln x}_g)^2}{2\ln\sigma_g^2}\right]$$

Les poudres céramiques suivent souvent une loi type log-normale.



**Fig.4.4.** Distribution Log-normale

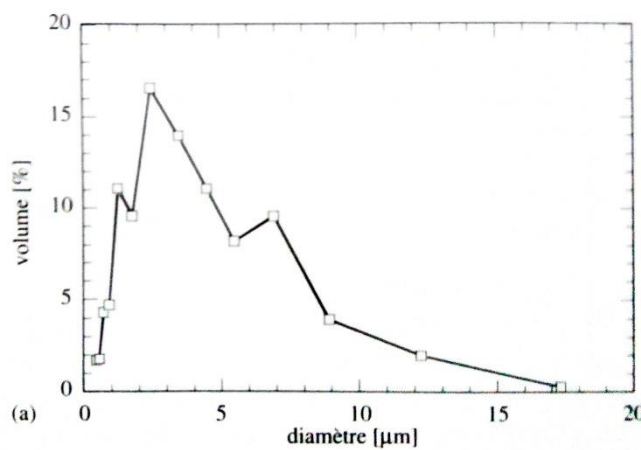
### c. Distribution Rosin-Rammler

La distribution de Rosin-Rammler est largement utilisée afin de représenter la distribution de taille des particules de produits issus de broyage ou concassage qui ont des distributions très asymétriques (fig.4.5). Elle est de type:

$$y = \frac{f(x)}{dx} = 100nbx^{n-1}exp[-bx^n]$$

Où n et b des constantes ; b représente la largeur de la distribution et n est une caractéristique de la matière.

Cette loi est souvent utilisée pour des poudres relativement grossières dont la mesure de la taille est effectuée par tamisage.



**Fig.4.5.** Distribution de Rosin-Rammler

### 4.2.3. Forme des particules

La géométrie sphérique fréquemment supposée pour les mesures de la distribution de taille des particules n'est souvent pas le cas pour les poudres réelles qui sont généralement irrégulières

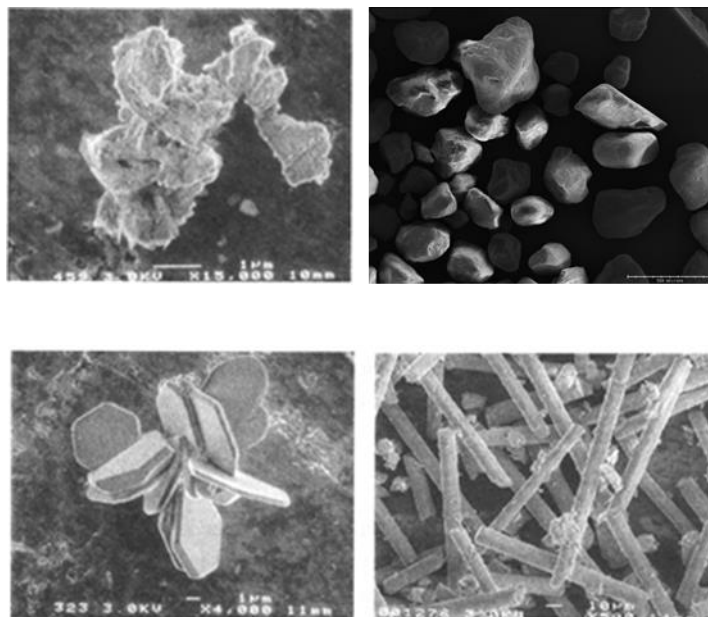
(fig. 4.6). La microscopie est une méthode très utilisée pour l'analyse de la morphologie car elle permet d'identifier la forme des particules individuelles et autorise le calcul d'un coefficient de forme.

Avec l'augmentation de la puissance des ordinateurs, les programmes d'analyse d'images sont devenus très puissants et d'importantes quantités de données peuvent être obtenues à partir d'observations microscopiques.

Il y a diverses façons de décrire la forme, autres que de simples images des grains, on peut définir deux concepts simples :

- le facteur de forme défini comme le rapport entre les diamètres de Férét maximum et minimum ( $d_{Fmax}/d_{Fmin}$ ). Il donne une bonne indication de l'allongement de la particule.
- le facteur de sphéricité défini comme le rapport entre la surface de la sphère  $d$  de rayon  $d_v$  et la surface spécifique réelle de la poudre.

$$W_w = \frac{\text{surface spécifique d'une sphère possédant le même volume que la particule}}{\text{surface spécifique de la particule}}$$



**Figure 4.6** : MEB de quelques particules de céramiques : (a) MgO broyé ; (b) grains de sable ; (c) plaquettes d'Alumine ; (d) fibres de verre.

#### 4.3. Les techniques de mesure de taille et distribution granulométrique

Il existe un nombre important de méthodes et de fabricants d'équipements d'analyse de taille de particules. Les plus fréquemment utilisés pour l'analyse des matières premières céramiques sont décrits dans le tableau 4.3.

Méthode	Milieu	Gamme de taille [ $\mu\text{m}$ ]	Echantillon [g]	Temps d'analyse	Diamètre mesuré
Microscopie <ul style="list-style-type: none"> <li>• Optique</li> <li>• Électronique</li> </ul>	Liquide/gaz	400-0,5	< 1	C-L	La section projetée Féréty
	Vide	400-0,001	< 0,1	C-L	
Tamisage	Air	8000-37	50	M	Selon tamis utilisés
	Liquide	5000-5	5-20	L	
Sédimentation <ul style="list-style-type: none"> <li>• Gravitation</li> <li>• Centrifugation</li> </ul>	Liquide	100-0,5	< 5	M-L	Loi de Stokes
	Liquide	300-0,02	0,01-2	C-M	Masse La section projetée
Diffusion de la lumière <ul style="list-style-type: none"> <li>• Diffraction</li> <li>• Diffusion dynamique</li> </ul>	Liquide/gaz	1800-0,05	< 2	C	Volume hydroynamique
	Liquide	0,5-0,002	< 1	C	
Adsorption de gaz ( $d_{\text{BET}}$ )	Gaz/vide	5-0,005	< 5	L	Surface-Volume

Temps d'analyse: C=court (<20 min); M=moyen (20-60 min); L=long (>60 min)

**Tableau.4.3.** Caractéristiques de différentes méthodes de détermination de la taille des particules.

### La microscopie et l'analyse d'image

La microscopie possède des avantages évidents puisqu'elle peut fournir facilement des informations sur la morphologie, la taille et la distribution de taille des particules. En fonction de la technique utilisée, microscope optique, MEB ou MET, on couvre quasiment toutes les tailles. La préparation des échantillons est très importante en microscopie. Il faut éviter que les particules se touchent et faire attention aux possibles erreurs d'échantillonnage, par exemple relatives à la ségrégation de la taille dans le lot de matières premières ou encore lorsque le nombre de particules comptées est trop faible pour être statistiquement représentatif. Ces limitations peuvent être minimisées en échantillonnant la totalité de la surface d'observation préparée et non seulement une aire centrale. Avec la possibilité d'automatiser certaines analyses en utilisant les logiciels d'analyse d'images, le nombre des particules comptées peut atteindre quelques milliers et l'erreur statistique devient acceptable.



Pour des échantillons de poudres au-dessous du micromètre, la préparation est encore plus difficile.

### **Tamisage**

Le tamisage est une méthode très simple, bon marché et fiable. La méthode consiste à faire passer la poudre à sec ou en milieu humide à travers une tour constituée d'un empilement de tamis que l'on fait vibrer. Il n'y a pas vraiment de limite supérieure à la taille des grains qu'il permet de caractériser. Par contre, au-dessous de 50  $\mu\text{m}$ , le tamisage à sec devient difficile. Cependant, avec une poudre en suspension, une limite inférieure de 5  $\mu\text{m}$  peut être atteinte bien que la méthode ne soit pas toujours facile à mettre en œuvre. Si les particules ne sont pas sphériques, la maille du tamis ne correspondra pas au diamètre réel. Pour des raisons de précision, des précautions doivent être prises lors du nettoyage et de la manipulation des tamis avec des ouvertures inférieures à 250  $\mu\text{m}$ . Le tamisage est souvent utilisé avec les poudres granulées préparées par atomisation destinées au pressage à sec (50-500  $\mu\text{m}$ ). Il est aussi particulièrement utilisé pour la classification de poudres et l'élimination d'agglomérats de grande taille ou de particules fines non souhaitées.

### **Sédimentation**

La sédimentation, que ce soit en utilisant la gravité naturelle ou une force centrifuge, est une technique d'analyse très utilisée. La limite inférieure de l'analyse peut atteindre 10-20 nm. L'hypothèse principale faite ici concerne la forme des particules que l'on assimile à des sphères lorsque l'on applique la loi de Stokes décrivant leur déplacement dans le milieu suspensif. La méthode de détection concrètement utilisée peut également conduire à des limitations. Certains instruments utilisent l'absorption de la lumière pour estimer la vitesse de sédimentation des particules. Il faut alors tenir compte du fait que, lorsque la taille des grains est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière utilisée, les phénomènes de diffraction deviennent importants. L'utilisation de rayons X simplifie le problème, mais il est nécessaire alors que le matériau analysé absorbe les rayons X à un taux de dilution qui évite des problèmes d'interactions entre les particules pendant la sédimentation (< 2% en volume). Pour la plupart des poudres céramiques, l'utilisation des rayons X est une très bonne méthode de détection. Les granulomètres comportant une centrifugeuse à disque associée à une détection par les rayons X sont probablement le matériel le plus adapté pour obtenir à la fois précision et vitesse d'analyse des matières premières.

## Diffraction et diffusion de la lumière

Les analyseurs de granulométrie par diffusion de la lumière peuvent être classés en deux catégories principales en fonction de la technique mise en œuvre:

- la diffraction par laser, qui permet de mesurer des tailles de poudres allant de 3000  $\mu\text{m}$  à environ 0,1  $\mu\text{m}$ ;
- la diffusion dynamique de la lumière, qui permet de mesurer des diamètres entre 500 nm et 2 nm environ.

Les principales limitations de ces techniques sont relatives à l'analyse de poudres formées de grains non sphériques et également lorsque leurs propriétés optiques ne sont pas connues. Cependant, ces méthodes sont très rapides et les résultats sont reproductibles.

La diffraction laser mesure les distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs. Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction et ceci grâce à la théorie de Mie. La taille des particules représentée par le diamètre de la sphère équivalente, ayant même volume que la particule.

### Diamètre BET

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Si on considère une poudre monodisperse et sphérique, un diamètre moyen  $d_{BET}$  de particule possédant la même surface que la poudre analysée peut être calculé (Tab. 4.2).

$$d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} [\mu\text{m}]$$

$$S_{BET} = \frac{N_A V_m A_N}{V_0}$$

$N_A$  : nombre d'avogadro [ $\text{mol}^{-1}$ ]

$V_m$  : volume d'une simple couche de molécules adsorbées sur la surface de la poudre ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )

$A_N$  : aire d'occupation pour la molécule d'azote (généralement  $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ )

$V_0$  : volume molaire du gaz à température et pression normale ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

#### 4.4. Masse volumique

La mesure de la **masse volumique absolue** (masse/volume) d'une poudre est généralement effectuée par pycnométrie, à gaz (hélium) ou à liquide. Dans ce cas, une chambre calibrée est remplie avec un fluide et sa masse ou sa pression est mesurée afin de déterminer le volume. Un échantillon sec, de masse connue, est ensuite placé dans la chambre calibrée et le changement de masse ou de pression est utilisé pour calculer le volume de l'échantillon, ce qui permet de calculer sa masse volumique. Cette masse volumique peut ensuite être comparée à la masse volumique théorique obtenue à partir du calcul du volume et de la masse de la maille cristalline du matériau utilisé. Pour des matériaux purs non poreux, ces valeurs devraient être les mêmes. Si l'on est en présence de particules consistant en des agrégats possédant uniquement de la porosité ouverte (impliquant que l'apport du fluide utilisé lors de la pycnométrie remplit toute la porosité ouverte), le résultat de la mesure de la masse volumique donnera encore la masse volumique absolue. S'il y a des pores fermés, la valeur de la masse volumique mesurée par pycnomètre à hélium va être plus petite que la masse volumique absolue (fig.4.7).

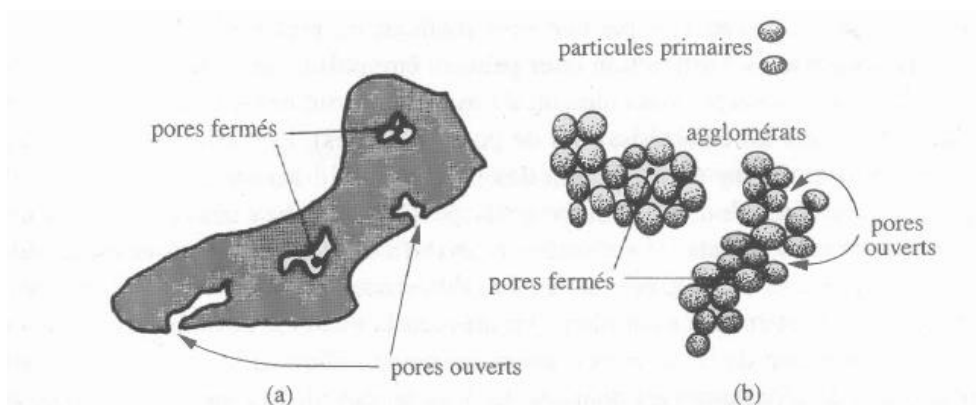


Fig. 4.7. Représentation schématique de pores : (a) dans une poudre polycristalline; (b) dans une structure d'agrégats

La **masse volumique apparente** d'une poudre est la masse par unité de volume des particules incluant la porosité interstitielle. La masse volumique apparente dépend du volume de la poudre (poudre mise en vrac, tassée ou soumise à vibrations). Il existe des méthodes standard pour la mesure des masses volumiques de poudres tassées ( $\rho_{bt}$ ) et mises en vrac ( $\rho_{bp}$ ) et leur rapport est connu comme le rapport de Hausner.

$$H_r = \frac{\rho_{bt}}{\rho_{bp}}$$

Ce rapport indique la propension d'une poudre à former des agrégats et la facilité avec laquelle elle va couler. Lorsque  $H_r > 1,4$ , les poudres ont tendance à être cohésives et coulent difficilement. Lorsque  $H_r < 1,2$ , les poudres ont tendance à couler facilement et n'ont pas une grande tendance à s'agglomérer.

Cette notion est particulièrement intéressante lors de la manipulation de poudres sèches comme les poudres granulées et leur comportement pendant le remplissage d'une matrice pour le pressage à sec.

#### **4. 5. Porosité**

La microstructure interne d'une particule ou d'un agrégat peut être observée en coupe par microscopie. Ceci donne une idée générale de la microstructure interne. Si le matériau contient une quantité non négligeable de porosité, il est très difficile de la quantifier par analyse d'image. Afin d'obtenir des informations supplémentaires, deux méthodes sont couramment appliquées aux poudres céramiques ; la porosité au mercure et les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote.

#### **4.6. Caractérisation chimique**

La composition chimique est naturellement une donnée très importante lors de la description des caractéristiques d'une poudre. Il y a différents niveaux d'importance dans la caractérisation chimique. La composition totale de l'ensemble définit les propriétés intrinsèques du matériau. L'addition d'éléments mineurs (dopants) est souvent utilisée (à raison de 0,1 à 5%) dans le but de modifier les propriétés chimiques et physiques de la poudre ou de la céramique finale. L'homogénéité ou la dispersion des dopants est également importante. Il existe toujours une certaine teneur en éléments que l'on peut qualifier de traces (parties par million) d'impuretés qui restent dans une poudre. La quantité de ces traces dépend de la méthode de synthèse et de la pureté/composition des matériaux de départ.