

5. TRAITEMENTS DES POUDRES

5.1 Introduction

Les techniques de mise en forme multiples et variées qui sont utilisées dans la fabrication de céramiques font rarement usage de matières premières telles que fournies par les producteurs de poudres, mais le plus souvent après une étape technologique où elles sont au moins partiellement modifiées. La fragmentation, réduction de la taille des particules par concassage ou broyage, est utilisée aussi bien dans le cas de matières premières traditionnelles produites à partir de minéraux que dans celui de poudres céramiques produites par synthèse chimique. Il existe de nombreux types de broyeurs et de concasseurs. Ils sont commodément classés selon les domaines de taille des matériaux entrants et sortants

5.2. Concassage

Le concassage est généralement relatif à des grandes entités qui peuvent atteindre des tailles de plusieurs dizaines de centimètres et les réduits à des dimensions de l'ordre du millimètre ou de quelques centaines de microns.

Les concasseurs (à mâchoires, rotatif, à rouleaux et à marteaux) sont illustrés figure 5.1.

Les concasseurs rotatifs et à mâchoires mettent en œuvre un produit grossier (pouvant avoir plusieurs dizaines de centimètres de «diamètre») et le réduisent par impacts, compression et cisaillement jusqu'à une dimension voisine de 5 mm. Les concasseurs à mâchoires permettent d'obtenir des fragments dont les dimensions linéaires sont approximativement dix fois plus faibles que celles des morceaux à traiter. Les concasseurs rotatifs ne permettent que l'obtention d'un rapport plus faible entre les dimensions des morceaux à broyer et celles des fragments traités (rapport de réduction de 1 à 4). Ces deux types de concasseurs ne produisent que relativement peu de farine (fragments très fins).

Des concasseurs à rouleaux de tailles très différentes peuvent être utilisés pour réduire les dimensions du produit jusqu'à l'obtention d'une taille de grains de l'ordre du millimètre. Ils peuvent également traiter des lots de matières premières de faible importance, en ajustant l'espacement des rouleaux, pour atteindre des tailles de grains de l'ordre du micron. Lorsqu'ils traitent des matières dures, les broyeurs à cylindres sont le plus souvent alimentés par l'intermédiaire de concasseurs à mâchoires qui peuvent être éventuellement montés sur le même bâti.

Les concasseurs à marteaux sont d'usages polyvalents. Ils sont essentiellement constitués de pièces percutantes, tournant rapidement dans de robustes carters. Les matières à broyer, introduites dans ces appareils, sont frappées par les pièces en mouvement et violemment projetées contre les parois.

En variant la taille de l'écran à travers duquel le produit concassé est forcé, la taille des particules peut atteindre des fractions de mm. Ces concasseurs sont utilisés dans les premières étapes de la production de poudres céramiques associées avec l'industrie des minéraux aluminosilicates et ont des capacités de production de l'ordre de la tonne par heure. Ils ont un bon rendement lorsqu'ils sont alimentés par des argiles sèches ou des matières premières peu dures. Ils peuvent être usés assez rapidement par les matières premières dures. Ils ne permettent pas le concassage des argiles humides.

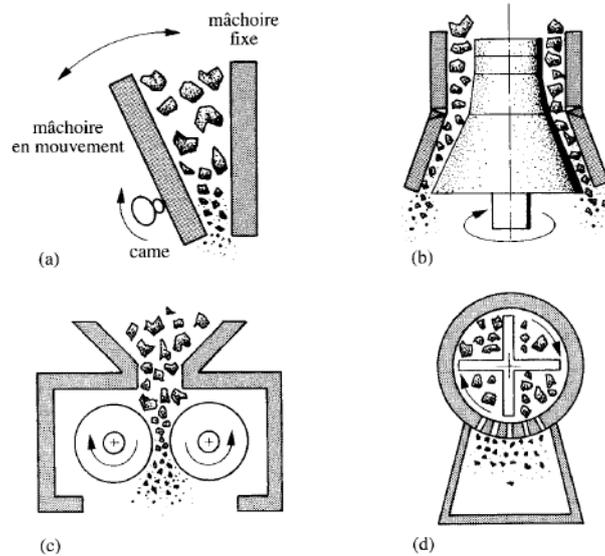


Fig.5.1. Différents types de concasseurs: (a) à mâchoires; (b) rotatif; (c) à rouleaux et (d) à marteaux.

5.3. Broyage et broyage fin

Le broyage réduit les particules obtenues par concassage jusqu'à quelques dizaines de microns, voire moins. Le broyage fin produit des particules submicroniques, dont le «diamètre» est typiquement compris entre 1 et 0,1 micron. Les poudres produites par voie chimique sont souvent soumises, après leur synthèse et avant l'étape de formage, à une modification de leur distribution de tailles par broyage. Cela peut être fait par le fournisseur ou l'utilisateur lui-même (par au moins un léger broyage pour éliminer une petite population d'agglomérats). La plupart de ces modifications incluent une étape de classification en plus de l'étape de réduction de taille. Un inconvénient majeur du broyage des poudres céramiques est la contamination des poudres broyées due à l'usure des corps broy

ants (billes, pots, paliers). Le matériau utilisé dans la fabrication des corps broyants est donc choisi en fonction des poudres à broyer, de sa dureté mais aussi en fonction de l'effet de contamination sur l'échantillon à broyer.

5.3.1. Broyage grossier type Tambours

Il existe plusieurs types de broyeurs permettant de réduire les dimensions des produits «millimétriques» issus des concasseurs jusqu'au micron. Les broyeur à tambour peuvent être de petites tailles, appelés broyeurs rotatifs à billes ou à jarre (volume de quelques litres), ou de grandes tailles (plusieurs m³) ; broyeurs « alsing ». Le schéma de principe est illustré par la figure 5.2.

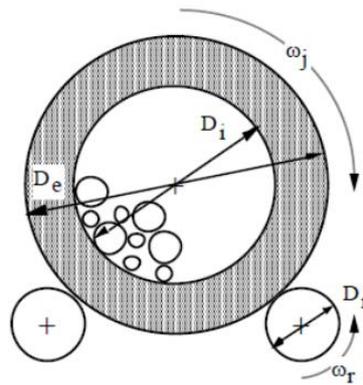


Fig.5.2. principe de fonctionnement du broyeur à jarre (billes);

Ces broyeurs consistent en des cylindres remplis de corps broyants résistant à l'usure (sphères, tiges, galets) qui, par la rotation qu'on leur impose, amènent ces derniers à subir des chutes répétées et donc agissent par percussion sur les corps broyés, créant ainsi des forces de compression et de cisaillement sur les particules subissant les effets de ces impacts.

En pratique, il y a une vitesse de rotation maximale, ω_c , pour laquelle toutes les billes (les boulets) sont maintenues contre la paroi de la jarre par force centrifuge. Cette vitesse critique peut être calculée en utilisant l'équation (5.1).

$$\omega_c = \frac{42.3}{\sqrt{D_i}} \quad (5.1)$$

Où ω_c est la vitesse de rotation critique (rpm)

D_i est le diamètre intérieur de la jarre de broyage (m).

Quand les diamètres externes et internes de la jarre sont connus, cette vitesse peut être réglée d'après la vitesse de rotation des rouleaux, ω_r pour autant qu'il n'y ait pas de glissement de la jarre sur ceux-ci (éq. 5.2).

$$\omega_r = \frac{42.3D_e}{D_r\sqrt{D_i}} \quad (5.2)$$

où D_r est le diamètre des rouleaux.

Si la paroi de la jarre est mince, $D_i \approx D_e$ et l'équation (5.3) peut être utilisée .

$$\omega_r = \frac{42.3D_e}{D_r} \quad (5.3)$$

Les diamètres sont exprimés en mètres et la vitesse de rotation en tours par minute. Une vitesse de 60 à 80% de la vitesse maximale est utilisée habituellement pour maximiser la hauteur à partir de laquelle les corps broyant (billes) chutent et produisent les impacts nécessaires à la réduction de taille.

Lorsque le broyage est effectué «à sec», les boulets (les billes) emplissent entre 45 et 50% de la capacité du broyeur et la quantité de charge à broyer ajoutée est estimée de manière à emplir au moins les vides existant entre les boulets, soit 20 à 25 % du volume du broyeur. La taille des boulets de broyage est choisie classiquement entre 1 cm et 10 cm. Elle doit être approximativement 25 fois plus grande que celle du matériau à broyer pour que le broyage soit efficace. Un mélange de tailles peut être utilisé pour augmenter le nombre de collisions en gardant quelques grosses billes pour produire d'importantes forces d'impact. Cependant, les corps broyants composés de tailles diverses ont tendance à subir une plus grande usure.

Lorsque le broyage est réalisé «en barbotine», on finit le remplissage presque complètement avec de l'eau, réservant un volume de quelques litres d'air pour parer aux effets de dilatation de la charge.

La nature des matériaux pour corps broyants dépend naturellement de celle de la poudre à broyer. Ils requièrent une dureté et une ténacité minimales pour ne pas subir une usure excessive par rapport à l'efficacité du broyage. Plusieurs matériaux sont utilisés pour le broyage des céramiques : les galets de silice, l'acier trempé, l'alumine, la porcelaine et la zircon.

Le broyage en milieu humide peut avoir certains avantages par rapport au broyage à sec, bien que l'usure des billes puisse être nettement supérieure pour un même matériau (jusqu'à un facteur 5). La manipulation et le pompage de barbotines de particules microniques est nettement plus aisé et le broyage en milieu humide requiert environ 30% moins d'énergie que le broyage à sec pour une réduction de taille équivalente. Le broyage à sec est généralement utilisé lorsque les matériaux réagissent avec l'eau et que les autres liquides sont trop coûteux, ou lorsque le matériau doit être utilisé à l'état sec et que l'énergie utilisée pour sécher la suspension broyée ajoute une dépense excessive au procédé global.

5.3.2. Broyage fin

Le broyage fin est généralement associé à un plus grand apport d'énergie par vibration, par cisaillement important comme dans les broyeurs par attrition ou par des vitesses élevées comme dans les broyeurs à impacts (Fig.5.3). Les énergies plus importantes permettent l'obtention de produits plus fins et des particules submicroniques peuvent être obtenues pour autant que les corps broyants soient judicieusement choisis de manière à limiter la contamination.

Une fois encore, il y a plusieurs types de broyeurs, à basse énergie de vibration, à haute énergie de vibration, à mouvement planétaire, à rouleaux, par attrition, ainsi que les broyeurs à impacts, chacun avec sa gamme de produits entrant et sortant. La différence principale de ces broyeurs et le simple broyeur rotatif à jarre ou tambour tient au nombre de collisions par unité de volume et de temps. Les collisions dans un broyeur à tambour se produisent dans un volume restreint proche de l'axe de rotation, alors que les broyeurs à vibration et à attrition ont à tout moment une plus grande proportion de leur volume dans laquelle se produisent les collisions.

a. Broyeurs vibrants

Le broyeur vibrant à billes (fig. 5.3(a)) est un long tube fermé, en plus d'un mouvement transversal, le tube oscille longitudinalement une centaine de fois par minute, ce qui permet d'obtenir des énergies cinétiques relativement importantes. Il peut être rempli de corps broyants sphériques ou cylindriques ; les corps cylindriques accroissent la surface d'impact et sont en général utilisés pour les broyeurs vibrants à basse énergie. La taille des billes sphériques a une influence sur la fréquence des collisions, qui est d'autant plus importante que les tailles sont plus petites. Dans la pratique, les billes les plus petites utilisées ont un diamètre de l'ordre du mm et permettent l'obtention de poudres submicroniques.

Une extrapolation de ce principe de broyage consiste à remplacer les billes ou les corps cylindriques par des barres d'acier de quelques millimètres de diamètre et de longueur juste inférieure à celle du broyeur. Le cylindre de broyage est alors un cylindre étroit de quelques dizaines de centimètres de diamètre et de quelques mètres de long. Compte tenu des pollutions résultant de l'usure des barres, l'application principale de ces broyeurs vibrants à barres est le broyage de chamottes de ferrites.

b. Broyeurs par attrition

Dans le broyeur par attrition (fig.5.3(b)), le matériau entrant présente un diamètre généralement inférieur à 50 μm . La turbulence importante due à l'agitation a pour conséquence l'apparition de contraintes appliquées aux particules importantes en compression et en cisaillement, ainsi que des fréquences de collisions élevées qui mènent à des cinétiques de broyage rapides. Une contrainte

importante est induite lors de la friction des particules entre les billes. Elle a pour conséquence le phénomène d'attrition qui vient en addition des contraintes en compression et en cisaillement résultant des collisions directes. Les billes sont agitées par des pales ou des bras. La viscosité des barbotines, comme l'état de dispersion des particules, sont des facteurs importants dans de tels broyeurs. Ces types de broyeurs peuvent être utilisés en mode continu, par pompage de la barbotine à travers le volume de broyage, les billes étant retenues par un tamis adapté. Les barbotines peuvent être recyclées si un passage unique n'engendre pas la distribution de taille désirée et une étape de classification peut être ajoutée pour retirer les particules les plus fines qui ne changent plus de taille mais occupent inutilement du volume dans la chambre de broyage. Les billes de broyage utilisées dans les broyeurs par attrition sont très dures (le plus souvent en zircone) et bien calibrées. Les diamètres des billes vont de 2 à 4 mm. Le diamètre des billes de broyage a une grande influence sur l'efficacité. En effet, pour un même volume de billes, plus elles sont petites et plus leur nombre est grand et proportionnel au nombre de point de cisaillement entre billes.

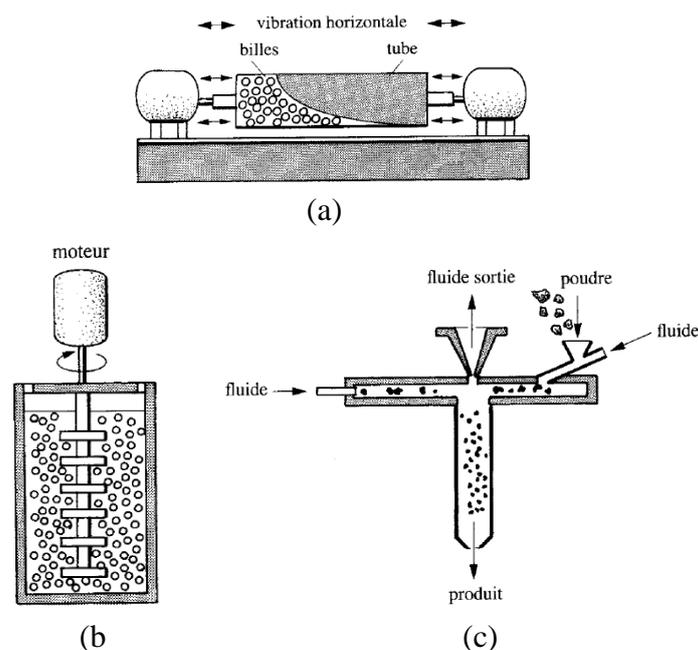


Fig.5.3. Différents types de broyeurs pour broyages fins : (a) broyeur a vibration tubulaire, (b) broyeur par attrition, (c) broyeur à impacts dit « jet mill ».

c. Broyeurs à impacts

Un exemple typique de broyeur à impacts, dit «jet mill», est illustré figure 5.3(c). Les particules sont introduites dans la chambre de broyage où plusieurs jets d'air comprimé les entraînent en un mouvement de translation très rapide avant de les faire de se télescoper avec une très forte énergie cinétique. Les particules sont ainsi brisées par impacts les unes contre les autres. Le fluide peut être de l'air, un gaz inerte voire de la vapeur surchauffée. De tels broyeurs sont avant tout utilisés pour

les produits de haute pureté, puisque pratiquement toute l'énergie de collision est utilisée pour casser les particules. Le revêtement du broyeur doit résister à l'abrasion par le produit, mais l'usure est en générale faible lorsque les paramètres d'utilisation de l'appareil sont correctement déterminés. Ces broyeurs à impacts sont souvent et facilement combinés avec des turbo-classificateurs où le produit suffisamment réduit en diamètre peut être séparé de la fraction non encore suffisamment «broyée» qui retourne dans la chambre de broyage avec le flux entrant de nouveaux produits.

d. Broyeurs planétaire

Le broyeur planétaire doit son nom au mouvement planétaire des bols. En effet, dans ce type de broyeur, les bols contenant les billes sont maintenues sur un disque principal (figure 5.4). Il y a un mouvement de double rotation : la rotation des bols sur leur propre axe et la rotation du disque principal autour de son axe, qui tourne en sens inverse.

Ainsi les forces centrifuges, en présence, agissent dans des directions opposées. Ceci a pour conséquence que les billes roulent le long des parois intérieures et broient les grains de poudre compris entre billes et paroi : c'est l'effet de friction. Sous l'effet de la force centrifuge, les billes sont, ensuite, violemment éjectées sur la paroi opposée et broient ainsi les grains de poudre présents : c'est l'effet d'impact.

Les bols de broyage ont une capacité de 12 à 500 ml, et les billes des diamètres de 5 à 40 mm. Les bols étant fermés et étanches, certains permettent de travailler sous atmosphère contrôlée. Le choix du matériau composant le bol et les billes est très important car lors de l'impact des billes sur la paroi intérieure, des panicules du bol peuvent être éjectées et, par conséquent, incorporées à la poudre. Ceci peut entraîner de la pollution et, ainsi, altérer la composition souhaitée. Il est donc essentiel de choisir un matériau très dur afin de résister à l'abrasion. On les trouve en agate, corindon, nitrure de silicium, oxyde de Zirconium, et aciers... Les billes dont les densités sont élevées sont privilégiées car leurs énergies cinétiques sont plus importantes. La littérature montre qu'un usage de billes de tailles différentes au sein d'un même bol n'est pas une solution satisfaisante car les trajectoires des billes sont modifiées ce qui empêche l'homogénéisation de l'échantillon.

L'efficacité d'un choc mécanique dépend de la densité de la bille et de sa vitesse. Cette dernière dépend de la vitesse de rotation du disque et du bol. En première approximation, il est aisé de penser que plus la vitesse de rotation est élevée, plus la vitesse des billes est importante et que, par conséquent, plus le broyage serait efficace. Ce raisonnement est vrai jusqu'à une certaine vitesse dite critique. En effet, si les vitesses de rotation sont trop importantes, la force centrifuge due au disque-support n'est pas assez grande pour compenser celle due à la rotation de la jarre: ce qui a pour effet que les billes roulent sur la paroi intérieure sans jamais aller «frapper» la paroi opposée.

Alors, il n'y a que des effets de frictions, d'où un broyage peu efficace. C'est pourquoi il est nécessaire de travailler à des vitesses inférieures à la vitesse critique mais suffisamment grande pour assurer l'efficacité du broyage. Il n'existe pas de vitesse référencée car celle-ci dépend de la composition des poudres, de la taille des billes, de la nature des billes et des jarres.

Le broyage peut être pratiqué en voie sèche ou en barbotine. Dans les deux cas le remplissage des bols doit être d'environ 50 % en volume. Ainsi les billes ont suffisamment d'espace pour pouvoir acquérir leur maximum de vitesse. Si le bol est rempli de poudre et de billes alors ces dernières ont une vitesse très faible et l'énergie lors de l'impact avec la poudre est très faible. D'un autre côté, s'il y a très peu de billes et de poudre dans le bol, le rendement est très mauvais.

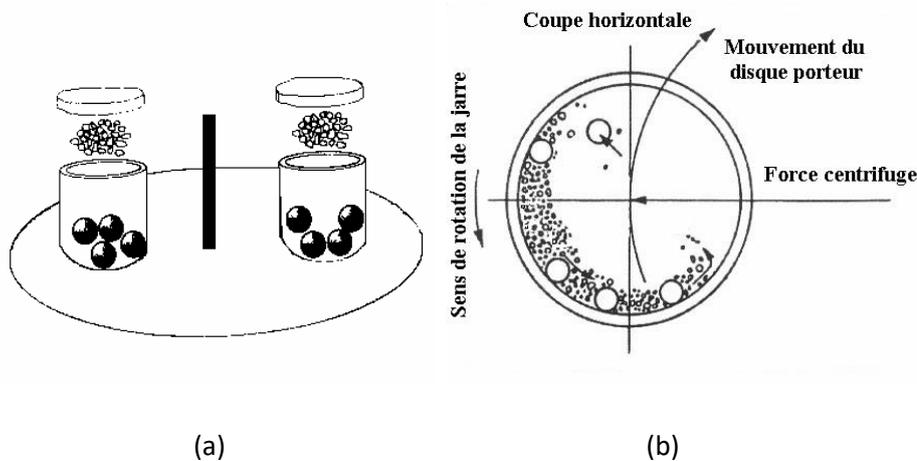


Fig.5.4. (a) Principe du broyeur planétaire (b) et mouvement des billes à l'intérieur des jarres.

5.4. Rupture des particules

Dans les divers broyeurs décrits ci-dessus, les forces de compression, de cisaillement et de friction ont pour conséquence la rupture d'agglomérats, la fracture, le feuilletage, le clivage ou l'écaillage du matériau, avec pour conséquence la réduction de la taille des particules dont il est formé. La nature du mécanisme dominant pendant une étape particulière du broyage ou pour un produit particulier va dépendre de la microstructure des particules, c'est-à-dire du type et de la concentration des défauts dans les monocristaux, des joints de grains dans les matériaux poly-cristallins et de la nature des pontages dans les agglomérats (fig. 5.5).

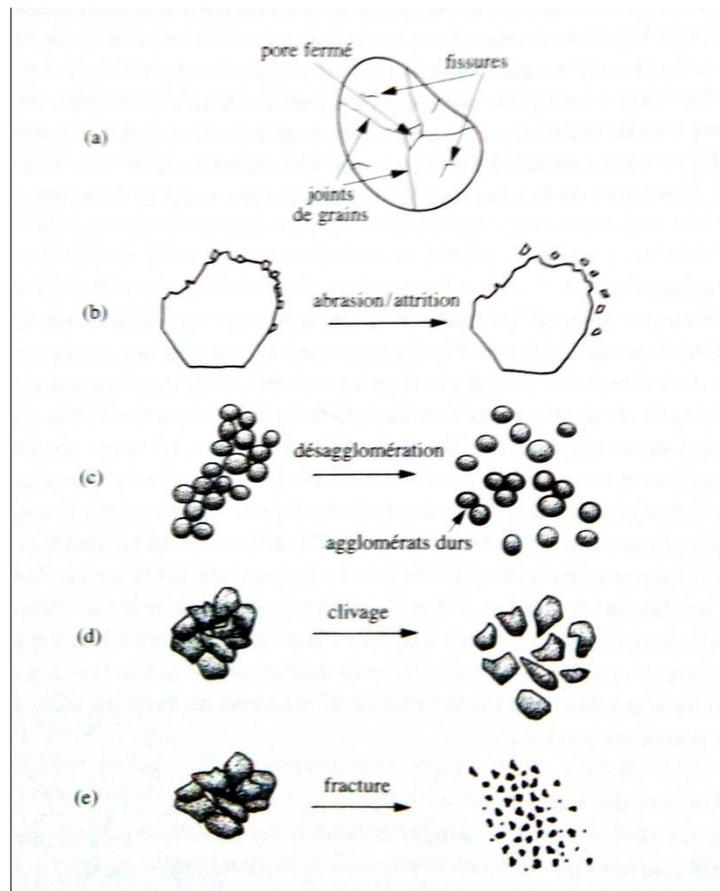


Fig.5.5. Mécanismes de fragmentation des particules

5.5. Classification

Une autre manière de modifier la distribution de taille est de classer les particules en deux ou plusieurs fractions. Comme nous l'avons déjà vu, la classification peut être insérée dans un circuit de broyage pour en augmenter l'efficacité en recyclant seulement les particules les plus grosses dans le circuit. La classification se fait normalement par tailles, mais peut également être basée sur des critères de forme, de densité ou de propriétés magnétiques ou électriques. On peut distinguer :

- a. **Le tamisage** : demeure une méthode très utilisée pour classer une poudre. Il peut être utilisé pour des poudres sèches de dimensions comprises entre 20 cm et environ 30 μm . Dans le cas de poudres en suspension dans des barbotines, la limite inférieure peut atteindre environ 5 μm (limite plus théorique que pratique). Les particules sont séparées selon leur taille avec des écrans dont les mailles sont le plus souvent carrées.
- b. **Classificateurs à air** : Les classificateurs à air sont largement utilisés dans le cas de hauts débits où plusieurs centaines de kg doivent être classifiés. Il existe plusieurs types de classificateurs qui font usage d'air pour d'abord entraîner des particules puis les séparer dans une chambre

d'expansion en y créant un changement de vitesse. Les particules plus grandes possèdent une inertie plus élevée que les petites et sont donc moins facilement déviées de leur trajectoire.

c. La centrifugation

5.5.1. Caractéristiques des classificateurs

La précision de la classification, qu'elle ait été faite par tamisage, dans un classificateur à air ou par centrifugation, peut être quantifiée en mesurant la distribution de taille des fractions de particules respectivement de grande et de petites tailles qui en résultent. La sélectivité S , exprimée comme une fonction de la dimension, peut être définie comme étant le pourcentage cumulé de particules inférieures à une taille donnée qui sont collectées dans l'effluent (grandes ou petites) par rapport au pourcentage de ces mêmes particules dans le flux entrant (ou dans les fractions des petites et des grandes). Si l'on s'intéresse par exemple à la fraction des grandes dimensions, comme par exemple pour l'élimination des fines de granules atomisés, on peut écrire la sélectivité pour un diamètre d comme:

$$S_c(d) = \frac{W_c M_c(d)}{W_c M_c(d) + W_f(d) M_f(d)}$$

Où W_c et W_f ; sont les masses ou débits des fractions collectées, $M_c(d)$ le pourcentage cumulé, en masse, de particules de taille inférieure à d dans la fraction large et $M_f(d)$ le pourcentage cumulé, en masse, de particules de taille supérieure à la taille d dans la fraction fine.

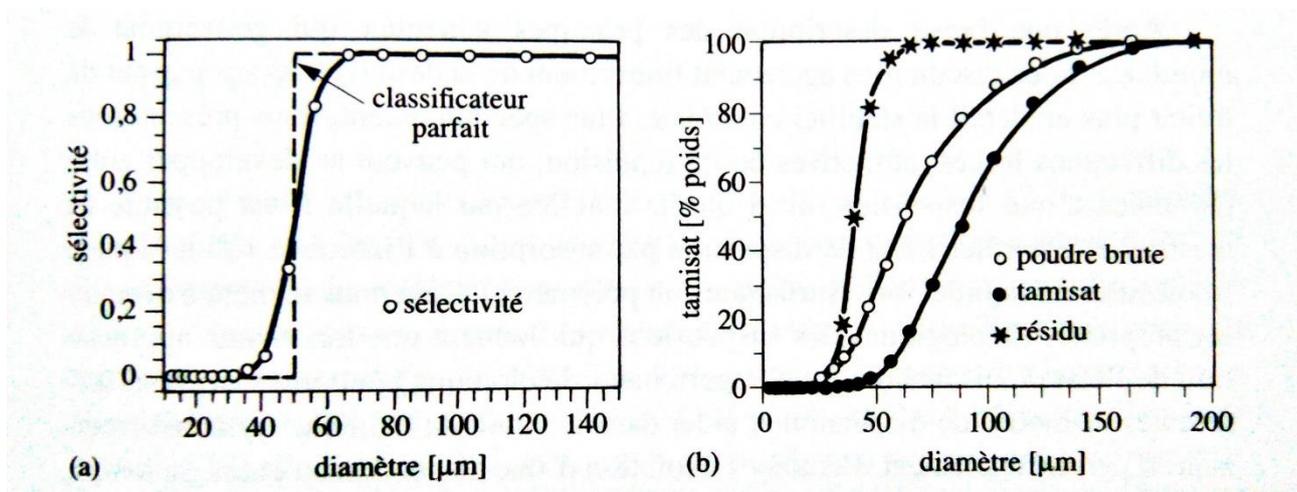


Fig.5.6. Courbe de sélectivité pour une poudre de zircone atomisée et tamisée à 50 µm

5.6. Pâtes et dispersions

Plusieurs méthodes de mise en forme recourent à l'utilisation de pâtes ou de dispersions. Les principaux éléments à considérer lors de la production d'une pâte ou d'une dispersion sont

- le mouillage de la surface de la poudre par le liquide ;
- la dispersion de la poudre dans le volume de ce liquide par mélange ou agitation ;
- la rupture des agglomérats (mous) ou des agrégats (durs) par un traitement aux ultrasons ou par broyage;
- la capacité de maintenir la poudre bien dispersée dans le milieu dispersant et d'éviter la régénération d'agglomérats ou la séparation des phases liquide et solide par sédimentation (stabilisation colloïdale).

5.7. Rhéologie

La rhéologie peut être définie comme la science de l'écoulement et de la déformation de la matière. Elle étudie le comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à des contraintes de déformation.

La viscosité (η) qualifie la résistance d'un fluide susceptible de se déformer sous l'effet d'une contrainte de cisaillement qui lui est appliquée.

$$\eta = \frac{\tau}{D} \text{ (Pa.s)}$$

τ : Contrainte de cisaillement

D : vitesse de cisaillement

Lorsque la viscosité n'est pas constante en fonction du cisaillement, on parle de viscosité apparente. Elle caractérise les propriétés de déformation et d'écoulement d'un fluide pour un gradient de vitesse donné. La viscosité d'une barbotine est fonction de sa concentration et peut varier en fonction du pH. En général, les barbotines possédant les dispersions les plus stables avec le moins d'agglomérats ont des valeurs de viscosités les plus basses.

Le comportement rhéologique d'un fluide est décrit par l'une des courbes (rhéogrammes) :

$$\tau = f(D) \text{ ou } \eta = f(D).$$

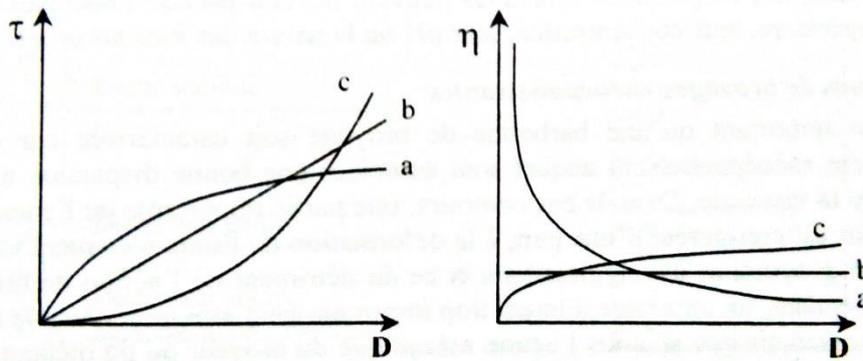


Fig.5.7. Les comportements rhéologiques

L'allure des rhéogrammes, par exemple $\tau = f(D)$ permet de classifier le comportement rhéologique des fluides (figure 5.7).

Les rhéogrammes des liquides **newtoniens** est une droite et la viscosité est constante quel que soit le gradient de déformation. Ce comportement idéal se rencontre dans le cas de l'eau, de la plupart des solvants et des huiles.

Les rhéogrammes dont la concavité est tournée vers le bas sont dits **rhéoluidifiants** ou pseudoplastiques. Le coefficient de viscosité apparente n'est pas constant et diminue avec le cisaillement. Ce comportement est le plus fréquent. Il concerne, entre autres, les dispersions de particules asymétriques, les polymères en solution, les pâtes à papier, les colles, les ciments.

Les rhéogrammes dont la concavité est tournée vers le haut définissent le comportement **rhéoépaississant** ou dilatant. La viscosité apparente augmente alors avec le cisaillement. Ce comportement est moins fréquent que le précédent et est spécifique aux dispersions très concentrées, à certaines huiles polymériques, à des solutions d'amidon....