



DE LA RECHERCHE A L'INDUSTRIE



GÉNIE DES PROCÉDÉS

POUDRES : PROCÉDÉS DE SYNTHÈSE, BROYAGE, MÉLANGE ET MISE EN ŒUVRE

Guillaume BERNARD-GRANGER– Directeur de Recherche CEA

27 juin 2019

■ Enjeux / Challenges

- ☐ Mise en œuvre des poudres
- ☐ Objectifs et problématiques

■ Focus sur différentes techniques

- ☐ Focus sur les poudres nanométriques
- ☐ Focus sur la technologie Cryo
- ☐ Intérêt de la voie Cryo

■ Bénéfices et avantages concurrentiels apportés

■ Offres de services et de partenariat CEA

- La **mise en œuvre des poudres** indexe un vaste champ de domaines:
 - ❑ **Elaboration de matériaux aux propriétés spécifiques optimisées et/ou à géométrie complexe** (nano matériaux pulvérulents, composites inorganiques nanostructurés, matériaux à porosité contrôlée, polycristaux denses à taille de grains submicronique...)
 - ❑ **Impliquée dans de nombreux procédés industriels** (métallurgie des poudres métalliques, céramiques techniques et traditionnelles, pharmacie, agro-alimentaire, cosmétique, pyrotechnique, matériaux énergétiques, matériaux pour l'énergie...)
 - ❑ **Passage pertinent aux milieux granulaires dans les procédés d'extraction, de recyclage, de traitement de surface, de réalisation de mélanges homogènes...**

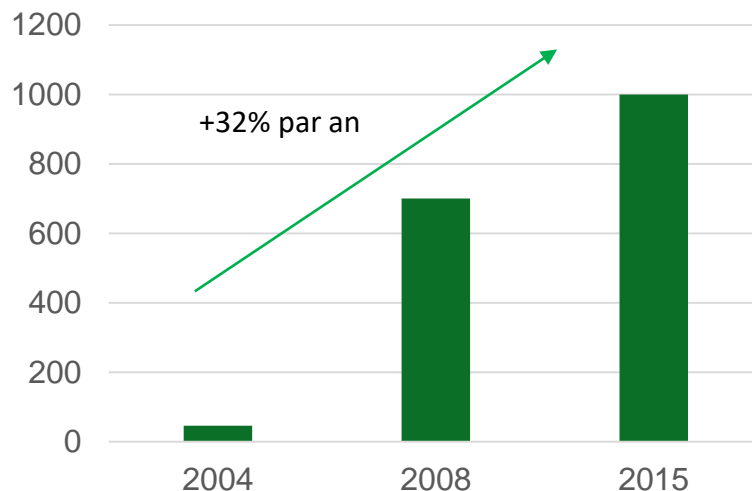
Parmi les problématiques poudres, la production de poudres nanométriques et leur **formulation par mélange** peuvent-être source de valeur ajoutée :

■ Pourquoi ?

Les nanopoudres procurent notamment aux matériaux les intégrants, où élaborés avec, des propriétés d'usage améliorées (mécanique, électrique, optique, chimique, thermique...)

■ Enjeux des nanopoudres : un marché en pleine croissance (source Mines et NSF)

Marché mondial des nanopoudres en milliards de dollars



– Quelques objectifs à atteindre / Problèmes à résoudre :

- ☐ **Homogénéisation/broyages/mélanges rapide** (même avec des poudres cohésives qui s'écoulent mal, comme c'est le cas pour les nanopoudres)
- ☐ **Minimiser la dépense énergétique pour obtenir une distribution granulométrique donnée** (principaux grief du broyage standard)
- ☐ **Conservation des propriétés d'intérêt des poudres** mises en œuvres par mélanges/broyage
- ☐ **Maîtrise de la dissémination des poudres** : propreté et sécurité
- ☐ **Minimiser les pertes de matière** (colmatage, volume mort dans les équipements...)
- ☐ **Intérêt de pouvoir contrôler en continue et en ligne des opérations** parfois réputées peu aisées à piloter
- ☐ **Minimiser la pollution des poudres** lors d'opération de broyage (même en présence de poudres abrasives)
- ☐ **Maîtrise de la réactivité de certaines poudres** (pyrophoriques, instables, volatiles...)
- ☐ Avoir des poudres **granulées** qui s'écoulent **rapidement**, de manière **robuste** et qui se mettent **facilement** en forme (pressage uniaxial automatique, par exemple)

4 brevets :

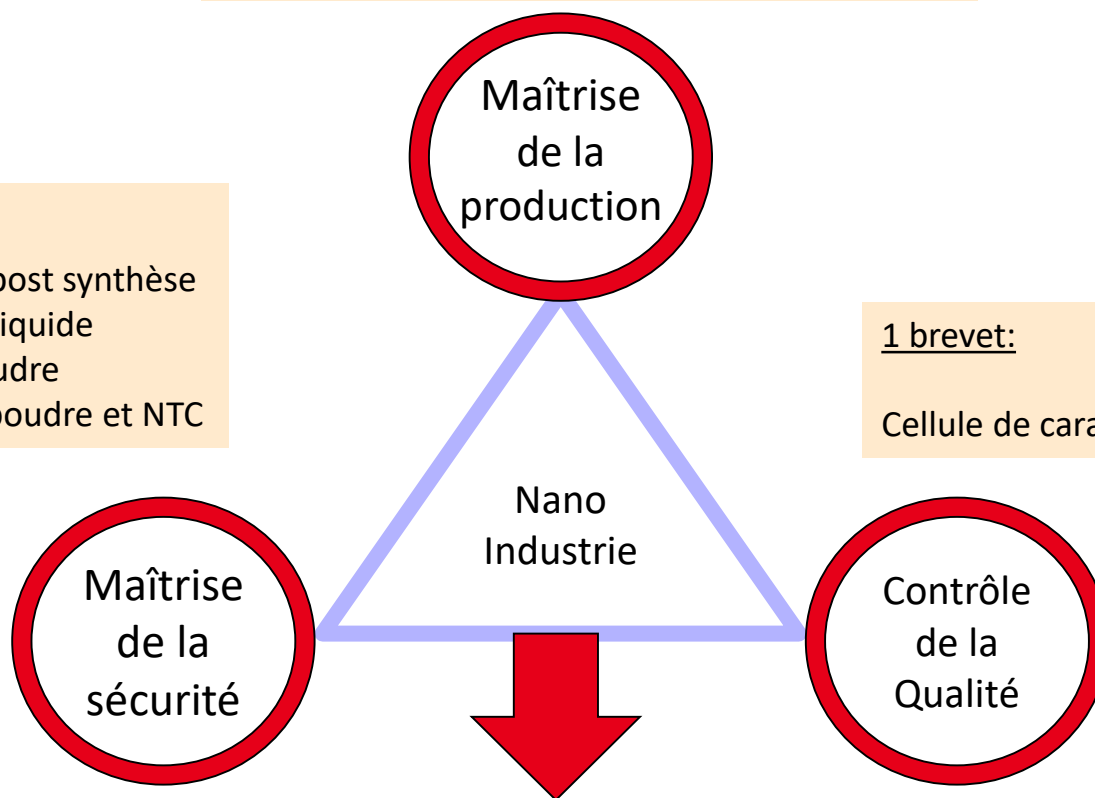
Synthèse de nano-composites Si/C/B
Synthèse de nano-SiC à l'aide d'une buse SiC/SiC
Fabrication d'une buse en SiC/SiC
Synthèse de nano-SiC de composition maîtrisée

4 brevets :

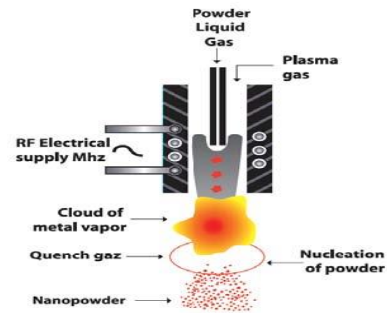
Collecte en voie liquide post synthèse
Collecte directe en voie liquide
Granulation de nano-poudre
Co-granulation de nanopoudre et NTC

1 brevet:

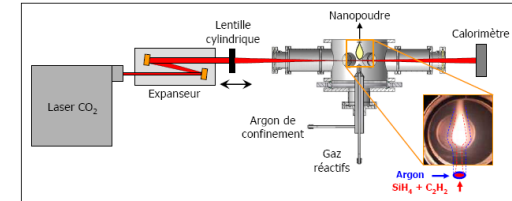
Cellule de caractérisation LIBS



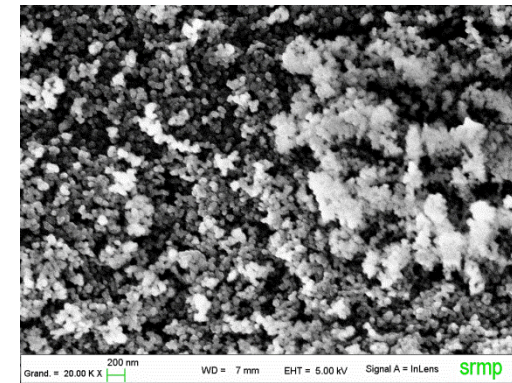
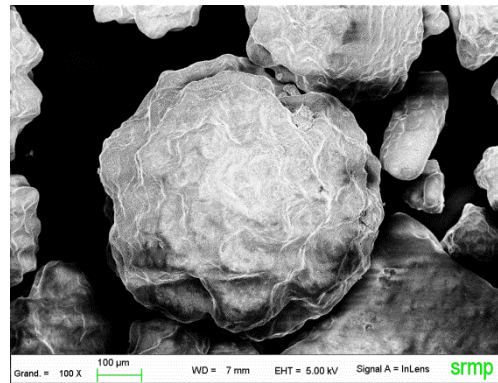
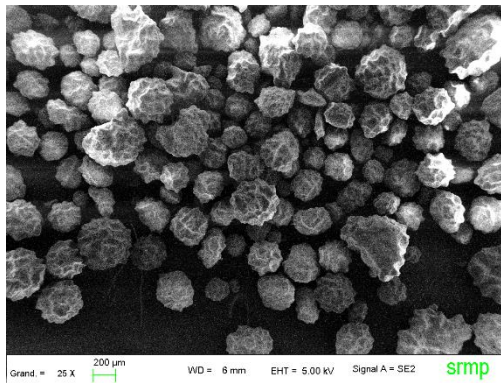
Transfert Technologique



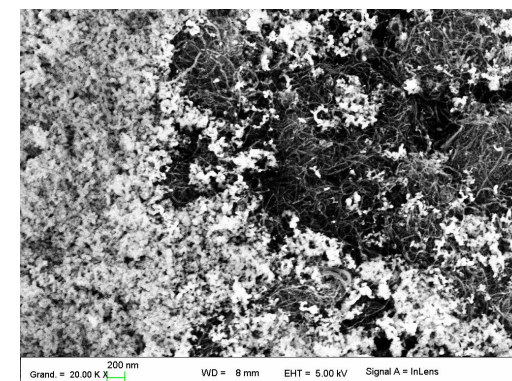
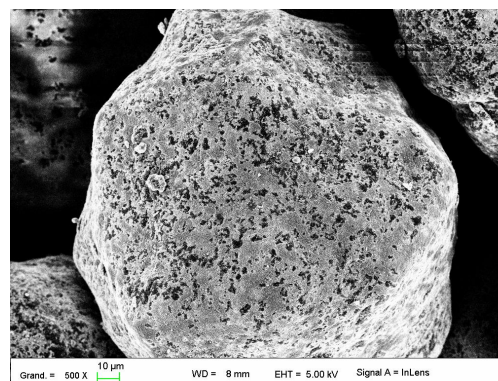
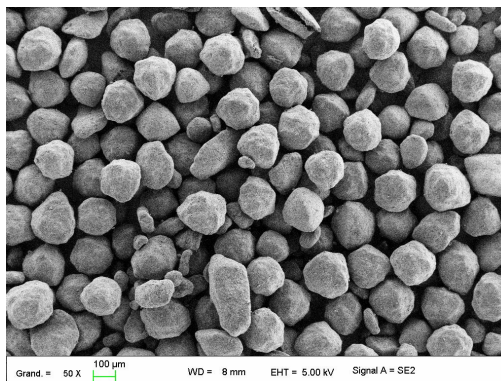
Exemples de granulés



Nano-SiC



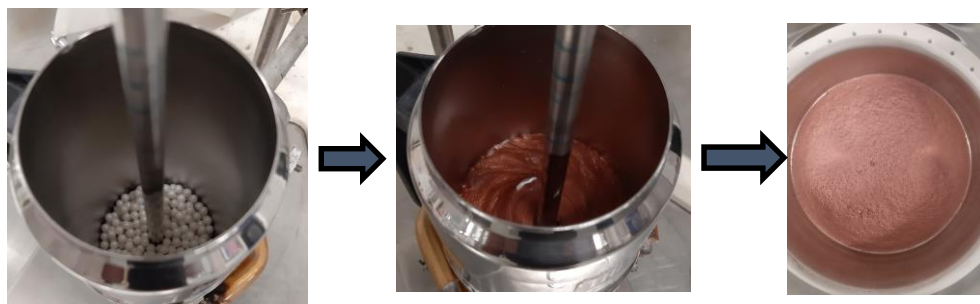
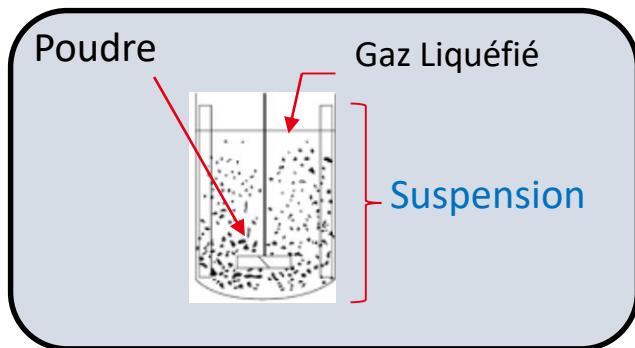
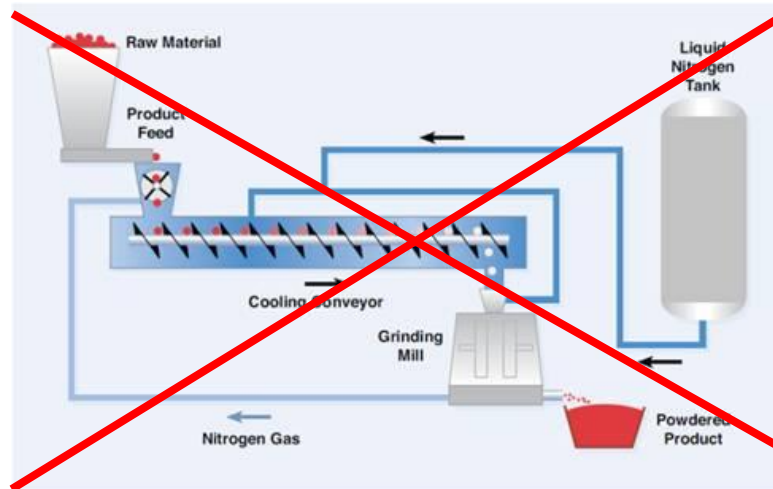
Nano-SiC/NTC
(80/20)



■ Ce que ce n'est pas :

Cryo-broyage classique

■ Ce que c'est :

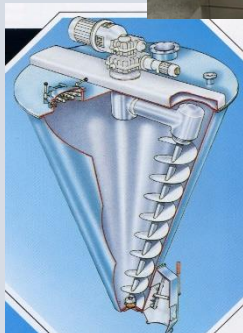


Selon le domaine « énergie apportée au système/taux de charge » visé, il est proposé deux grandes familles de dispositifs où la phase de gaz liquéfié permet une amélioration **substantielle des phénomènes de broyage/mélange/désagglomération**.

■ **6 brevets selon l'énergie à appliquer (broyage/mélange) et le concept de l'équipement utilisé :**

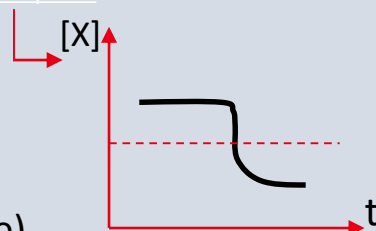
Technologie	Brevets	Propriété	TRL
Technologie de broyage/mélange mettant en œuvre des fluides cryogéniques	Dispositif de mélange de poudres par fluide cryogénique: FR3042985(A1)–2017-05-05	100% CEA	TRL: 3-4 Existence de maquettes de laboratoire Prototype évolué en cours de construction
	Dispositif de mélange de poudres par fluide cryogénique et génération de vibrations: FR3042986(A1)–2017-05-05	100% CEA	
	Dispositif de granulation de poudres par atomisation cryogénique: FR3042987(A1)–2017-05-05	100% CEA	
	Trois demandes sont en cours d'instruction	100% CEA	

Voie sèche



<https://www.exapro.fr>

- Opération souvent longue
- De type Batch (discontinue)
- Variation d'homogénéité en cours de procédé
- Problématique vidange/voute/colmatage



versus

Voie liquide cryogénique

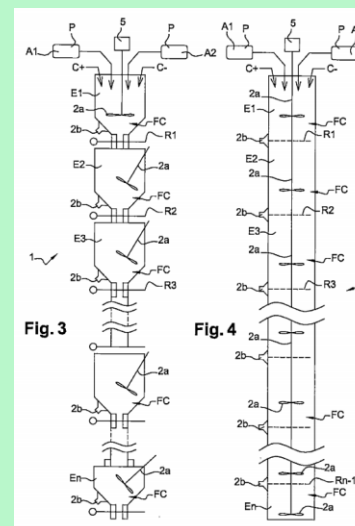
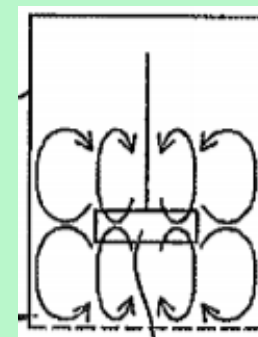
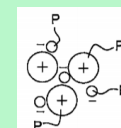


Fig. 3

Fig. 4



Stabilité électrostatique possible des suspensions (utilisation de poudres électro-chargées en amont)

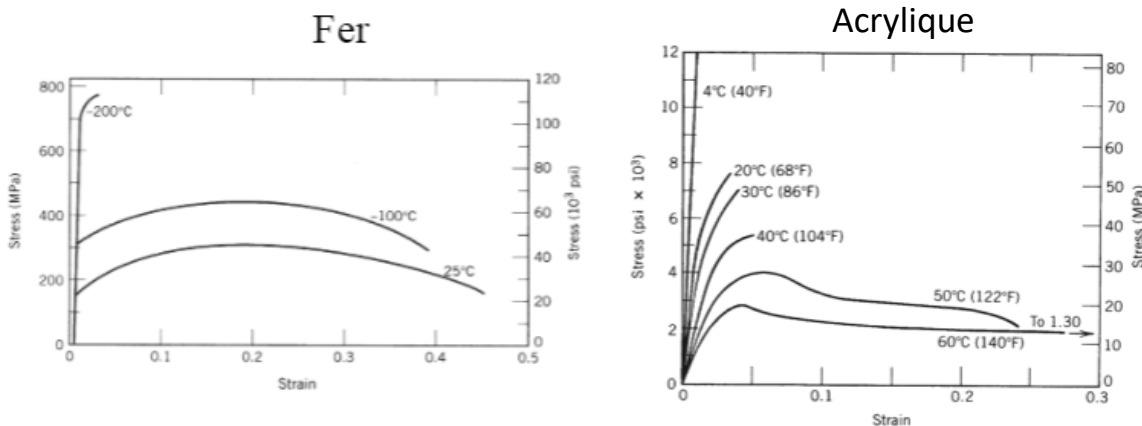


- Opération courte (quelque minutes)
- Opération potentiellement continue
- Mélange potentiellement plus homogènes
- Peu d'effluents (comparativement à d'autres voies liquides), mais gestion pression gazeuse

Nano-broyage ou broyage de matières spécifiques

■ Fragilisation des matériaux :

Passage du domaine ductile au domaine fragile



Dimension minimale post-broyage

Energie propagation fissure

$$\delta = 0.4 \frac{W E_b}{\sigma_y^2}$$

Module de Young

Contrainte seuil

Schonert, 1988 (matériaux fragiles)

Matériaux	Tg(°C)
acryle/butadiene rubber	-80 to -100
nitrile/butadiene rubber	-80 to -100
styrene/butadiene rubber	-80 to -100
butadiene rubber	-90 to -110
isobutene/isoprene rubber	-100 to -120
natural rubber	-110 to -130
acrylic rubber	-20 to -50
silicone rubber	-130 to -150
polyurethane	-100 to -120
used tyres	-80 to -100
polyethylen	-60 to -100
PVC wire coating	-40 to -60
neoprene wire coating	-40 to -60
cast zinc alloys	-30 to -40
carbon steel	-100 to -120

$\delta \sim$ quelque nm à dizaines de nm

■ Minimisation de l'énergie dépensée lors du broyage:

- Broyage en milieu liquide => diminution de l'énergie nécessaire pour une même performance de broyage
- Effort plus important au points de contacts entre les particules

	N_{\max}	N_{moy}	T_{\max}	T_{moy}	\mathcal{P}	n_c
Broyage à sec	73,77	1,18	6,56	0,09	11,51	2307
Broyage avec fluide	98	1,5	8,99	0,12	9,39	1694

R. Laniel, 2011

TABLE 1 – Composantes normales et tangentielles des efforts de contact [N], densité volumique de puissance [$\text{mW} \cdot \text{mm}^{-3}$] et nombre de contacts, moyennés sur l'essai dans sa partie stationnaire.

■ Désagglomération:

- Faible viscosité des suspensions
- Faible tension surface (9 mN/m à -196 °C/1 atm, 72 mN/m à 20 °C/1 atm pour H_2O)
- Le fluide peut s'introduire plus facilement dans des pores/fissures
- L'énergie apportée au système ne sert pas à casser les agglomérats mais à les séparer les uns des autres

**Bénéfices
de la
technologie
cryo**

Rendement énergétique et matière plus important

Opérations plus rapides avec homogénéité accrue

Moins d'effluents à retraiter, ceux-ci sont principalement gazeux

Absence de pollution des poudres

Travail possible sur matières thermosensibles (principes actifs médicaments, produits instables, volatiles...

Travail en toute propreté et sécurité car peu de dissémination

Stabilisation des suspensions « non chimique »

Domaines d'application: industries pharmaceutique, cosmétique, agroalimentaire, céramiques techniques, matériaux énergétiques, micro/nano électronique...

■ Procédé de préparation d'un matériau granulaire de type céramique oxyde en mettant en œuvre des résines échangeuses d'ions

- ❑ Chargement de perles de résine échangeuse d'ions en cations métalliques ou complexes métalliques
- ❑ Minéralisation de la charge organique en oxyde métallique avec conservation de la forme et création de porosité ouverte
- ❑ Obtention de microsphères d'oxydes de taille submillimétrique de porosité structurée (macro et microporosités)

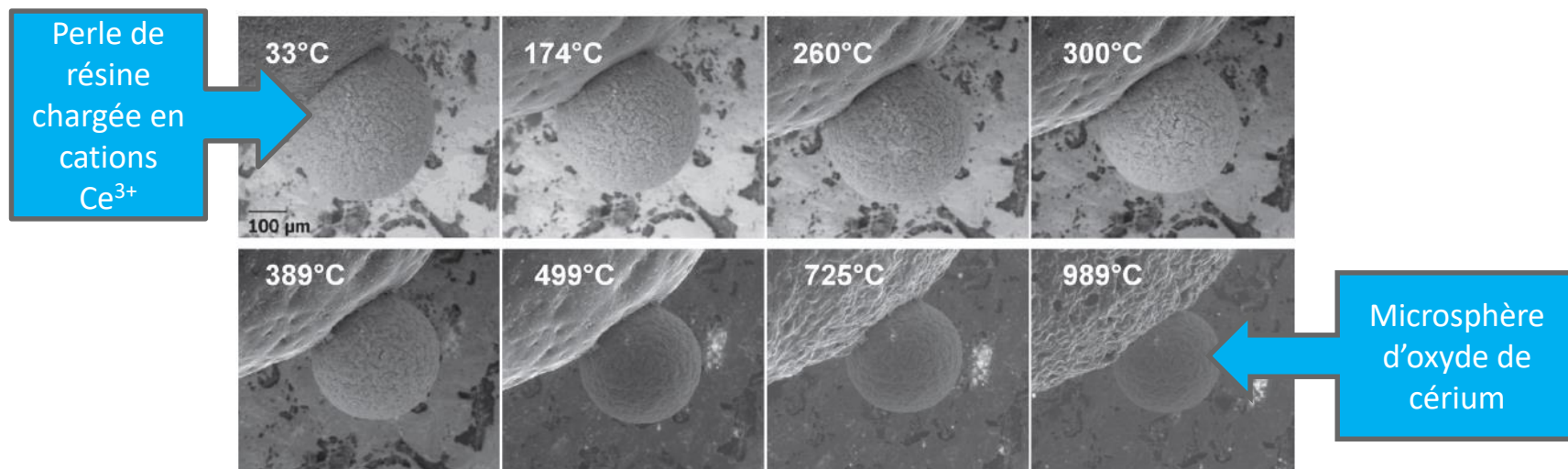


Fig. 3. Evolution by HT-ESEM of one loaded resin bead during calcination.

Catalyse

- ❑ Développements de supports en oxyde de cérium dédiés à la catalyse
- ❑ Exemple : synthèse de microsphères d'oxydes de cérium gadoliniées intégrant des nanoparticules de nickel (composite type CERMET, brevet EP3034209)

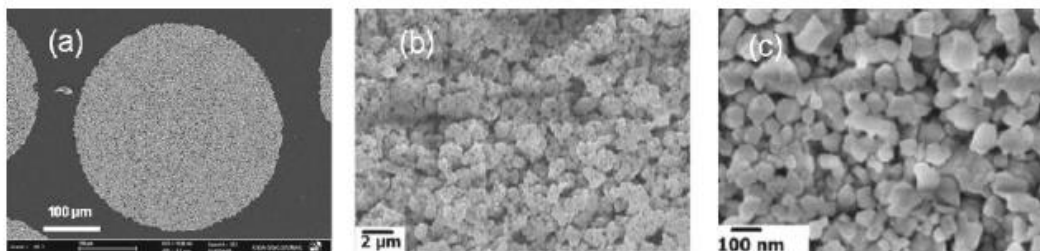


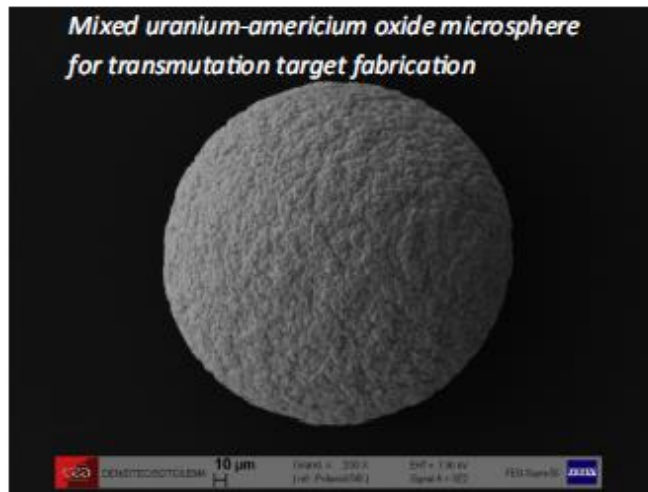
Fig. 6. FEG-SEM observations of a cross-cut of a cerium oxide microsphere obtained at 800 °C and looked at different scale: (a) view of a cut of a microsphere; (b) view of micronic aggregates; (c) view of nanometric grains.

Précurseurs céramiques oxydes complexes à forte valeur ajoutée

- ❑ Pour la production de céramiques de type oxydes mixtes avec une forte contrainte d'homogénéité chimique et de porosité (brevet EP3034483)
- ❑ Exemple 1 : combustible nucléaire ou cibles d'irradiation à base d'uranium et d'américium → céramique oxyde à porosité contrôlée intégrant un radionucléide fortement irradiant
- ❑ Exemple 2 : céramiques transparentes dans le visible et l'IR pour l'optique laser

■ **Avantage et bénéfices du procédé**

- ❑ Production de microsphères de sphéricité quasi-parfaite, de très bonne coulabilité et facilement compactables
- ❑ Possibilité d'obtention d'un mélange homogène d'une phase métallique dans la microsphère d'oxyde final
- ❑ Autre possibilité → préparation de précurseurs de carbures métalliques à partir de mélanges homogène de carbone amorphe et d'oxyde(s) métallique(s)



- **Concession de licences d'exploitation ou de savoir faire en lien avec les brevets CEA obtenus**
- **Accord de collaboration pour industrialiser la technologie ou l'évaluer pour une application spécifique. Apports CEA possibles :**
 - ☐ Conception de dispositifs mécaniques de broyage/mélange cryogénique
 - ☐ Elaboration/caractérisation des poudres/mélanges de poudres (voire de nanopoudres) et de matériaux pulvérulents/massifs post-traitement thermique (calcination & frittage, par exemple)
 - ☐ Capacité de réaliser des tests sur dispositifs à une échelle réduite
 - ☐ Analyse de marché et des coûts
- **Réalisation de prestations sur les thématiques en lien avec: 1) la fabrication des nanopoudres, 2) le broyage/mélange mettant en œuvre l'utilisation de fluides cryogéniques chargés en phase solide, 3) la granulation en passant par la voie des résines échangeuses d'ions**



DE LA RECHERCHE A L'INDUSTRIE

Contact :

Guillaume BERNARD-GRANGER

Directeur de Recherche

CEA Marcoule DEN

Tél. : 04 66 39 74 66

Email : guillaume.bernard-granger@cea.fr

