



Etude expérimentale de l'agrégation de microparticules dans un métal liquide

Sylvain Tabone, Alain Lallemand, Frédéric Gruy

► To cite this version:

Sylvain Tabone, Alain Lallemand, Frédéric Gruy. Etude expérimentale de l'agrégation de microparticules dans un métal liquide. Nicolas Roche. XII Congrès de la Société Française de Génie des Procédés Pour relever les défis industriels du XXI siècle A la croisée des Sciences et des Cultures, Oct 2009, Marseille, France. Société Française de Génie des Procédés, 98, 7p., 2009, Récents Progrès en Génie des Procédés. <hal-00460297>

HAL Id: hal-00460297

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00460297>

Submitted on 26 Feb 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Etude expérimentale de l'agrégation de microparticules dans un métal liquide

TABONE Sylvain, LALLEMAND Alain, GRUY Frédéric*

*Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Centre SPIN – Département
GENERIC ; LPMG -UMR CNRS 5148, 158 Cours Fauriel - 42023 Saint-Étienne Cedex 2,
France*

Résumé :

L'agrégation de petites particules dans un métal liquide est un phénomène gênant et mal connu, qui se produit dans les réacteurs sidérurgiques. La difficulté d'effectuer des expériences réalistes permettant de le quantifier se traduit par une absence de données expérimentales. Nous avons dimensionné et construit un réacteur de laboratoire compatible avec un métal liquide et adapté à l'étude de l'agrégation. Différents modes opératoires seront décrits et quelques résultats expérimentaux relatifs à l'état d'agrégation des particules seront présentés.

Descripteurs:

métaux liquides ; oxydes ; agrégation ; mouillage

I. Introduction

L'industrie sidérurgique est confrontée au challenge de la production d'acier propre, c'est-à-dire contenant très peu d'inclusions. Ces inclusions se présentent sous la forme d'agrégats constitués de particules primaires (microparticules de diamètre 1-5 μ m). Ces microparticules sont le plus souvent des oxydes métalliques, tels l'alumine, la silice ou la magnésie. Elles se sont formées lors de l'ajout de métaux, tels l'aluminium, le silicium ou le magnésium, nécessaire à la désoxydation de l'acier liquide. De façon générale, les oxydes métalliques, le plus souvent réfractaires, ne sont pas mouillés par les métaux liquides. L'objectif de ce travail est de quantifier l'agrégation de ces microparticules en tenant compte du contexte sidérurgique : cuve agitée contenant le métal liquide, non-mouillabilité des particules par le métal, température élevée favorisant un frittage des microparticules dans l'agrégat.

La littérature contient très peu de travail expérimental sur l'agrégation de microparticules dans un métal liquide. On retiendra cependant les travaux de (Tanigushi *et al.*, 2003), qui a étudié l'agrégation de carbure de silicium dans l'aluminium liquide dans un réacteur agité mécaniquement. L'état d'agrégation a été quantifié à partir de micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage sur des échantillons solidifiés. Malgré des observations démontrant l'état d'agrégation et une tentative de quantification faisant appel au modèle d'agrégation de (Higashitani *et al.*, 1982), ce travail n'a été ni poursuivi et étendu, ni exploité par d'autres auteurs.

La difficulté expérimentale peut être partiellement surmontée en étudiant des systèmes expérimentaux analogues ou en faisant appel à une modélisation physique du phénomène.

Une première étude expérimentale d'agrégation en milieu non mouillant basée sur un système modèle (froid) composé de particules de silice (rendues hydrophobes) dans une solution aqueuse d'éthanol (Gruy *et al.*, 2005) a montré que la non mouillabilité conduisait à des agrégats beaucoup plus gros et plus compacts que ceux formés lors de l'agrégation de silice hydrophile dans l'eau dans les mêmes conditions. Il apparaît, cependant, que les agrégats dans le système réel, observés après solidification et coupe des échantillons solides,

* Auteur à qui la correspondance devait être adressée : gruy@emse.fr

sont beaucoup plus poreux que dans le système analogue. De plus, le système silice-eau ne permet pas de prendre en considération le frittage des particules primaires, dans la mesure où seules des interactions physiques entrent en jeu dans ce système. On peut s'attendre à ce que, en présence de frittage, les agrégats fraîchement formés se rigidifient avant de se compacter, conduisant à des agrégats plus ramifiés et poreux.

Quant à elle, la modélisation physique (Cournil *et al.*, 2006) a permis d'évaluer les forces d'interaction entre microparticules dans un contexte de non mouillabilité et de quantifier leur effet sur la cinétique d'agrégation et de fragmentation.

Les limites de ces deux approches nous ont conduits à développer un programme expérimental, qui est une partie de l'ANR intitulée CIREM. Il convient dans un premier temps d'en préciser les attendus. Les réacteurs ou poches sidérurgiques contiennent de l'acier liquide à 1600°C, lequel est mis en mouvement par un bullage d'argon. L'écoulement y est faiblement ou moyennement turbulent. Les microparticules individuelles (1-5µm) sont donc plus petites que l'échelle de Kolmogorov. Il est alors bien connu que leur agrégation a lieu dans les plus petits tourbillons dans lesquels l'écoulement est laminaire. C'est le cisaillement qui est la cause des collisions et donc de l'agrégation. Il faut souligner que, les microparticules ayant un diamètre supérieur à 1µm, le mouvement Brownien ne peut être qu'une cause minoritaire de collision. Il faut aussi noter que la cinétique d'agrégation est déterminée par la collision à l'intérieur des plus petits tourbillons que si la fraction volumique en particule est suffisamment élevée. L'étude expérimentale envisagée devra donc se faire dans un réacteur où le cisaillement est bien contrôlé et où la valeur de celui-ci est dans l'intervalle de valeurs rencontré en réacteur industriel.

II. Montage expérimental

II.1. Choix du réacteur

Le réacteur expérimental choisi est un réacteur de Couette (Voir Figure 1). Des études de la dynamique de l'agrégation dans un réacteur de Couette ont déjà été réalisées par d'autres auteurs. On retiendra en particulier les travaux de (Oles, 1992) et (Krutzer *et al.*, 1995), qui ont mesuré la vitesse d'agrégation de microsphères de polystyrène dans l'eau.

Le réacteur de Couette (Figure 1) est constitué de deux cylindres coaxiaux, dont l'entrefer contient le métal liquide. Le cylindre extérieur, de rayon R_e , est fixe, le cylindre intérieur, de rayon R_i , tourne à une vitesse angulaire Ω . Le cylindre extérieur contient des carottes chauffantes qui permettent de maintenir le liquide à une température donnée T . Le métal liquide, en fait la suspension contenant le métal liquide et les inclusions, est introduit par un orifice dans la partie supérieure et est vidangé par le bas en fin d'expérience. Les critères qui ont amené aux dimensions du réacteur de Couette sont les suivants :

- ❖ cisaillement pur avec vitesse de cisaillement réaliste
- ❖ pas de turbulence
- ❖ pas de rouleaux de Taylor
- ❖ masse de métal liquide rendant manipulable ce dernier dans un laboratoire

Compte tenu de la vitesse de dissipation d'énergie turbulente dans le réacteur industriel, la vitesse de cisaillement est dans l'intervalle de valeurs de $X \ 20 < \dot{\gamma} < 200s^{-1}$. Le cisaillement est relié à la vitesse de rotation par la relation :

$$\dot{\gamma} = \Omega R_i / (R_e - R_i) \quad (R_e - R_i) \ll R_e \quad (1)$$

Les trois premiers critères sont respectés si le nombre de Taylor Ta ne dépasse pas une valeur critique Ta_c (Macias *et al.*, 2001) :

$$Ta = \Omega^2 (R_e - R_i)^3 R_e / \nu^2 < Ta_c = 1708 \quad (2)$$

Compte tenu des équations précédentes, les dimensions du réacteur de Couette sont les suivantes :

$$H=100\text{mm} ; R_e=50\text{mm} ; R_e-R_i=1\text{mm}$$

H est la hauteur (suivant l'axe) du réacteur de Couette. ν est la viscosité cinématique. La vitesse de rotation du cylindre intérieur sera toujours inférieure à 100 T/min.

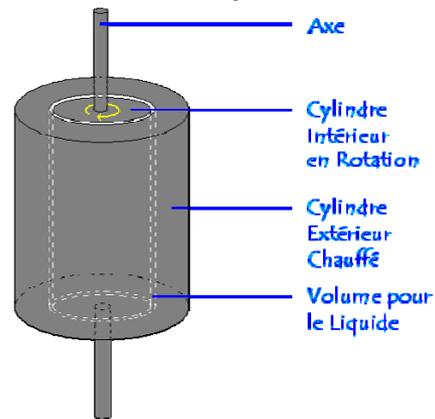


Figure 1 : Schéma de principe du réacteur de Couette-Taylor

II.2. Choix de la suspension

II.2.1. Choix du métal

Le réacteur contient des éléments mobiles en contact avec des éléments fixes. La jonction et le mouvement se font au travers de l'utilisation de roulements à billes et de joints qui limitent la température de travail à 400°C. Le métal doit donc posséder un bas point de fusion. Deux métaux ou alliages ont été utilisés : l'étain pur et un alliage étain/bismuth. Le premier a un point de fusion de 230°C, tandis que le second, sous forme d'un eutectique (57% massique en bismuth), fond à 139°C.

II.2.2. Choix de l'inclusion

Le composé correspondant ne doit pas être mouillé par un métal liquide. Il doit pouvoir conduire aussi, à la température de travail choisie, c'est-à-dire autour de 300°C, à un frittage de l'agrégat qui consolidera la liaison entre particules primaires. Une condition, issue de la science des matériaux et due à Tamman, stipule que le composé doit avoir une température de fusion inférieure à deux fois celle du liquide (température exprimée en K) ; cela garantit la mobilité des atomes et ions à la surface des microparticules à la température de travail. Notre choix s'est donc porté sur l'oxyde d'antimoine Sb_2O_3 , dont le point de fusion est 656°C. Deux poudres ont été utilisées :

- ❖ une poudre commerciale (Sigma-Aldrich, 99%), qui est polydisperse [0,3-2 μm],
- ❖ une poudre monodisperse obtenue au laboratoire par voie hydrothermale (Ma *et al.*, 2004) et qui se présente sous la forme de cristaux octaédriques (5 μm).

II.2.3 Choix de la fraction volumique en inclusion

La fraction volumique en inclusion dans le réacteur industriel est très faible ($\phi < 10^{-6}$). La quantité correspondante est trop faible pour pouvoir conduire à des observations reproductibles et des conclusions sûres lors d'expériences de laboratoire. Notre choix sera guidé par les temps caractéristiques des différents phénomènes mis en jeu. Pour une agrégation sous cisaillement, en milieu mouillant et efficace (la collision conduisant systématiquement à l'agrégation), le temps caractéristique d'agrégation est :

$$t_{ag} = (\phi \dot{\gamma})^{-1} \quad (3)$$

Ce temps est comparé au temps de sédimentation (la masse volumique de l'oxyde d'antimoine étant plus faible que celle de l'alliage ou du métal, les microparticules remontent à la surface). Le temps de sédimentation, obtenu en régime de Stokes (ce qui est le cas), obéit à l'équation :

$$t_{sed} = 18H\mu / (\Delta\rho gd^2) \quad (4)$$

μ est la viscosité dynamique, d est le diamètre de la particule.

Pour que l'observation de l'agrégation ne soit pas gênée par la remontée à la surface, la condition suivante doit être respectée, si possible :

$$t_{ag} \ll t_{sed} \quad (5)$$

La taille de la particule primaire étant comprise entre 0,5 μ m et 5 μ m, la fraction volumique doit être supérieure à $2 \cdot 10^{-5}$ (le temps de sédimentation est alors égal à 42 min).

Pour des raisons pratiques, les premiers essais ont été réalisés avec une fraction volumique en inclusions nettement supérieure (0,01).

III. Mode opératoire

Le mode opératoire comporte un certain nombre d'opérations :

- ❖ mélangeage du métal et de l'oxyde métallique
- ❖ introduction du mélange fondu dans le réacteur de Couette
- ❖ rotation du cylindre intérieur pour modifier l'état d'agrégation pendant une durée fixée
- ❖ vidange du mélange
- ❖ analyse des échantillons

Seules les opérations de mélangeage, vidange et analyse seront abordées.

III.1. Mélangeage

Il s'agit de l'opération la plus délicate. Ceci est dû au caractère même du phénomène étudié : la non mouillabilité entraîne de fait un mélangeage difficile, voire impossible. Il faut rappeler que, dans le système industriel, les inclusions d'oxyde, sont formées in situ par oxydation du métal correspondant et précipitation. Différentes procédures ont été testées.

III.1.1. Utilisation d'un co-solvant

Dans le cas de la silice hydrophobe dans l'eau, (Gruy *et al.*, 2005) mélangeait préalablement la silice hydrophobe dans une petite quantité d'éthanol (lequel mouille la silice hydrophobe), puis introduisait cette suspension dans un réacteur rempli d'eau et agité vigoureusement. Il avait été vérifié que la présence d'une petite quantité d'éthanol dans l'eau ne changeait pas le phénomène étudié. Cette procédure a été transposée sans succès au système étain/oxyde d'antimoine.

III.1.2. Mélangeage de poudres

L'alliage ou l'étain en lingot est transformé en poudre. La poudre obtenue est mélangée à la poudre (commerciale) d'oxyde d'antimoine. Le mélange obtenu, placé dans un creuset, est fondu et calciné deux heures dans un four de fusion à atmosphère contrôlée (N₂). Ces essais avaient pour but non seulement de tester le mélangeage, mais aussi d'estimer la réactivité éventuelle du métal liquide vis-à-vis de l'oxyde d'antimoine. Le tableau 1 représente les différents modes granulométriques (déterminés par diffraction de Fraunhofer, Malvern MasterSizer 2000) d'échantillons obtenus après calcination de mélanges à différentes fractions volumiques en Sb₂O₃ et à différentes températures.

Le métal pulvérulent est caractérisé par le mode granulométrique [75-95 μ m]. Il est peu sensible à la température. Le mode granulométrique [0-10 μ m] correspond à l'oxyde d'antimoine. On observe un fort grossissement des particules quand la température de calcination augmente. Ce grossissement nécessite le contact entre grains comme l'atteste

l'absence de grossissement à faible fraction volumique. Ce grossissement est associé à un facettage des particules (observation par microscopie électronique à balayage). Les échantillons gardent, en très grande partie, un caractère pulvérulent après calcination et refroidissement : les grains d'étain s'oxydent même en l'absence supposée d'oxygène.

Le composé obtenu est SnO et non SnO₂ (observation par diffraction de rayons X). L'examen des tables thermodynamiques confirme l'oxydation possible de l'étain et du bismuth par l'oxygène, mais pas par l'oxyde d'antimoine. On conclut de ces expériences que le mélange pulvérulent s'oxyde, que les grains d'oxyde d'antimoine grossissent et que le métal ne semble pas modifier le grossissement. L'expérience a été réalisée également sous atmosphère réductrice (Argon + 10% H₂) avec le résultat suivant : conservation du caractère pulvérulent mais pas d'oxydation.

Tableau 1 : Système Sb₂O₃/Sn-Bi. Modes granulométriques (en μm)

<i>T(°C)</i>	25	250	350	450
<i>f</i>				
1	0.3-1.9			0.3-6.7
0.5		0.3-2.7	0.3-5.3	0.3-7
		75	90	95
0.2	0.3-1.3	0.3-1.7		0.3-2.1-5.3
	130	75		95
0.05	1.7			0.3
	75			80

III.1.3. Méthode de dépôt mouillant

La poudre est placée à l'intérieur d'un évaporateur sous vide (BAL-TEC MED-020) permettant de déposer une couche de métal sur un substrat, ici les grains de la poudre. La vitesse de dépôt (en nm/min) est contrôlée. Nous avons ainsi déposé une couche d'étain de faible épaisseur (de l'ordre de 100nm) sur les grains d'oxyde d'antimoine. La poudre traitée est ensuite introduite dans le bain liquide. Le mélangeage se fait de façon naturelle entre métal liquide et grains recouverts de métal. La couche fond rapidement. C'est finalement ce procédé de mélangeage qui a été retenu.

III.2. Vidange

En fin de manipulation, le contenu du réacteur est vidé via un bouchon de vidange situé en bas du cylindre, et en dessous duquel se trouve une petite lingotière en acier que l'on chauffe préalablement de façon à éviter un refroidissement brutal de l'étain. Le lingot obtenu possède (au maximum) les dimensions suivantes : 200x27x5 mm.

III.3. Analyse

Après solidification, une partie du lingotin est prélevée (à une distance variable du début de la coulée). L'échantillon est poli et observé au Microscope Electronique à Balayage dans le but d'identifier des agrégats.

Jusqu'à présent, aucun véritable agrégat n'a été observé, ce qui s'en approcherait le plus est montré ci-dessous dans la figure 2. Ce sont des amas ou des regroupements de petites particules.

Les images obtenues à ce stade sont ensuite traitées par analyse d'images (logiciel libre ImageJ) de façon à obtenir un profil granulométrique que l'on pourra alors comparer avec celui de la population initiale. La figure 3 illustre cette procédure.

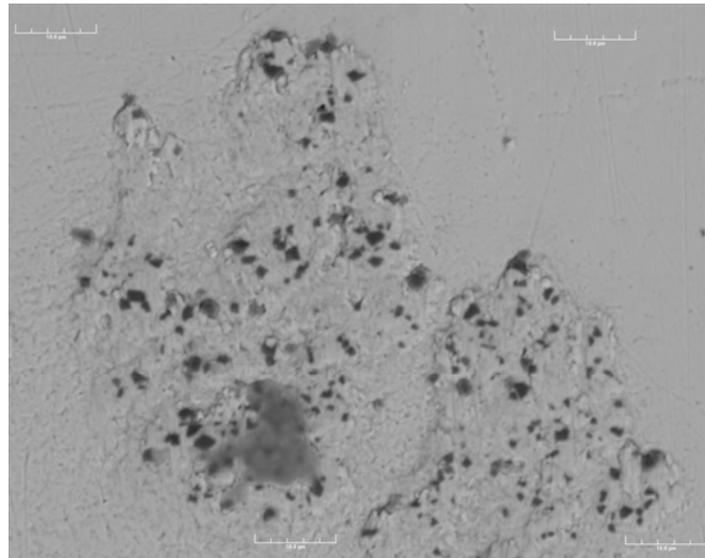


Figure 2 : « Regroupement » de particules observé au MEB

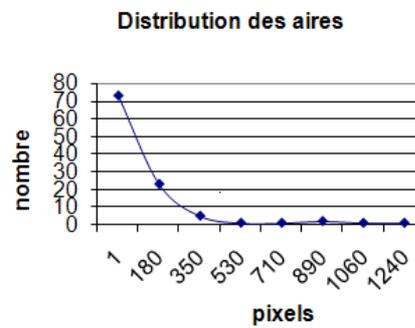
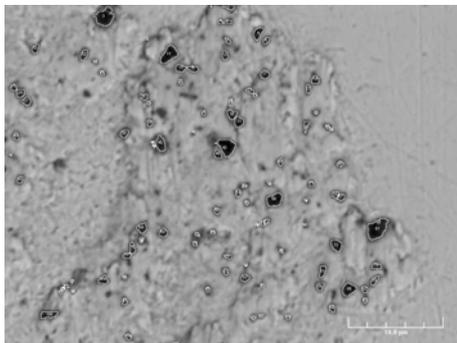


Figure 3 : Exemple de détection des inclusions et de leur distribution de taille par analyse d'image. L'aire est proportionnelle au nombre de pixels.

IV. Conclusion et perspectives

L'agrégation bien maîtrisée d'inclusions dans un métal liquide est beaucoup plus délicate à réaliser que l'agrégation des mêmes inclusions dans l'eau. Les causes en sont l'oxydation du métal et le difficile mélangeage des constituants. Ces difficultés, quasiment surmontées, permettent de commencer l'étude paramétrique de l'agrégation. Les paramètres qui seront explorés sont la vitesse de rotation du cylindre (Ω), la température (T) et la fraction volumique en oxyde d'antimoine (ϕ). Les valeurs choisies sont les suivantes :

Tableau 2 : Champ de l'étude paramétrique

Ω (t/min)	24	32	50	64
T°C	300	340	380	420
f (%)	0,025	0,3	-	-

Références

- Cournil M., F. Gruy, P. Gardin et H. Saint-Raymond, 2006, Chem. Eng. & Processing, 45, 586
 Gruy F., M. Cournil et P. Cugnet, 2005, J. Colloid and Interf. Sci., 284, 548
 Higashitani K., R. Ogawa, G. Hosokawa et Y. Matsuno, 1982, J. Chem. Eng. of Japan 15, 299
 Krutzer L.L.M., A.J.G. Van Diemen et H.N. Stein, 1995, J. Coll. Interf. Sci., 171, 429
 Oles, V., 1992, J. Coll. Interface Sci., 154, 351.

XII ° Congrès de la Société Française de Génie des Procédés Pour relever les défis industriels du XXI^e siècle A la croisée des Sciences et des Cultures, Marseille : France (2009)

Ma,X.C.; Zhang,Z.D.; Li,X.B.; Du,Y.; Xu,F.; Qian,Y.T., 2004, J. Solid State Chem., 177, 10, 3824-29

Macias E. R., A. Gonzalez, O. Manero, R. Gonzales-Nunez, J. F. A. Soltero et P. Attané, 2001, J. Non-Newtonian Fluid Mech. 101,149

Tanigushi, S, T. Nakaoka et K. Matsumoto, 2003, Japan & Korea Iron and Steelmaking Workshop, Japan

Remerciements

Les auteurs remercient l'Agence Nationale de la Recherche pour le financement partiel de cette étude.