HAL
open science

Etude de l'influence de la température sur la compressibilité et la résistance à la rupture de matériaux granulaires

Hélène Goubier, Emilie Rouèche, Eric Serris, Gérard Thomas, Laurent Périer-Camby

To cite this version:

Hélène Goubier, Emilie Rouèche, Eric Serris, Gérard Thomas, Laurent Périer-Camby. Etude de l'influence de la température sur la compressibilité et la résistance à la rupture de matériaux granulaires. Science et Technologie des Poudres, 4 au 6 mai 2004, May 2004, Compiègne, France. hal-00124953

HAL Id: hal-00124953

https://hal.science/hal-00124953v1

Submitted on 17 Jan 2007

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 DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA COMPRESSIBILITE ET LA RESISTANCE A LA RUPTURE DE MATERIAUX GRANULAIRES

Hélène Goubier[1], Emilie Rouèche[1*], Eric Serris[1], Gérard Thomas[1], Laurent Périer-Camby[1]

1- Centre SPIN –LPMG (UMR CNRS 5148) – FR MATS.P.U.2145 - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 158 cours Fauriel, 42100 Saint-Etienne
** roueche@emse.fr*

Résumé. Les poudres sont couramment utilisées sous forme de comprimés. Le comportement de ces poudres est sensible à différents paramètres tels que la température et l'humidité. La plupart des études de comportement ont porté sur l'influence des paramètres contrôlant la compression mais très rarement sur l'influence des paramètres extérieurs. Aussi avons nous choisi d'étudier l'influence de la température au cours du cycle de compression sur la compressibilité et sur les caractéristiques finales des comprimés obtenus à partir d'un composé organique fixé. Des expériences ont été réalisées avec une presse uniaxiale LLOYDS. Un système de chauffage et de régulation en température a été adapté sur des matrices de compression uniaxiale. Un suivi de la porosité et des émissions acoustiques en cours de compression a été réalisé. Les relations de ces caractéristiques avec les mesures de la résistance à la rupture et l'évolution des microstructures des comprimés obtenus sont discutées.

INTRODUCTION

Les propriétés des poudres utilisées en pharmacie ou en chimie varient sensiblement en fonction de la température. Or les différences de température peuvent atteindre 30 à 40 °C entre le lieu de stockage d'une poudre et l'intérieur de la comprimeuse industrielle.

Le paramètre température est très peu pris en compte et a fortiori étudié par les utilisateurs de tels dispositifs [1, 2]. Cela peut se justifier dans le cas des composés minéraux à haut point de fusion ou sublimation, car la mobilité des atomes est alors très faible à la température usuelle de 25 °C. Les phénomènes de fragmentation, plasticité ou viscosité des grains ne seront alors pratiquement pas modifiés par une élévation de température de quelques dizaines de degrés. Pourtant il faut tout de même considérer que les frottements inter-granulaires sont tributaires des états de surface des grains, eux mêmes fortement liés à l'adsorption d'espèces variées à la surface des grains, ou de frottements antérieurs. Les coefficients de frottements dépendent aussi de façon non négligeable de la température par le jeu des modifications de compressibilité dues aux mouvements de grains facilités par une modification de la plasticité.

Par contre, certains composés organiques des industries chimiques ou pharmaceutiques présentent des points de fusion relativement proches de la température d'utilisation des comprimeuses. Les phénomènes plastiques ou visqueux peuvent alors subir des modifications très importantes lors d'une augmentation de la température de quelques degrés.

Le but de ce travail est d'examiner l'influence de la température sur la compressibilité d'un matériau organique analogue à ceux couramment utilisés dans l'industrie pharmaceutique, comme l'amidon ou l'aspirine. Les conséquences sur certaines propriétés mécaniques ou structurales ont également été étudiées.

EXPERIMENTATION

Dans un premier temps, un système de chauffage et de régulation de la température d'une matrice dans laquelle doivent être effectués les comprimés a été mis au point. Un protocole expérimental a ensuite été établi pour réaliser des comprimés. Puis différentes études ont été menées sur les comprimés pour caractériser la résistance à la rupture, l'évolution de la porosité en fonction des paramètres du cycle de compression, l'évolution de l'aspect des

grains et de la texture après fracture des comprimés en fonction de la température. Les résultats obtenus sont confrontés avec ceux déduits de l'émission acoustique produite en cours de compression et enregistrées grâce au dispositif expérimental.

1. Le dispositif de compression uniaxiale

Pour réaliser les comprimés, une presse uniaxiale LLOYDS de force maximale 50 kN a été utilisée. Les matrices sont percées de six orifices disposés symétriquement autour du trou central permettant l'insertion de six carottes chauffantes (photo 1). Les carottes chauffantes sont des résistances cylindriques d'une puissance de 250 W chacune possédant une alimentation sur deux fils et munies d'un thermocouple J permettant de contrôler leur température. Pour alimenter et réguler la température des carottes chauffantes, un contrôleur de température et de gaz TGC 2000 de SETARAM a été utilisé. La puissance maximale délivrée par le TGC-2000 de SETARAM est de 2000 W sous 220 V. Le régulateur a été étalonné avant d'écrire les programmes de régulation de température. Le temps de stabilisation de la matrice à une température donnée est assez long. Un minimum d'une heure est nécessaire pour les températures inférieures à 50 °C. Un temps de pré-chauffage systématique de trois heures a été utilisé avant de mettre le produit en matrice, qui est resté lui-même 15 minutes dans la matrice avant compression, afin de s'assurer de la bonne homogénéité de la température.

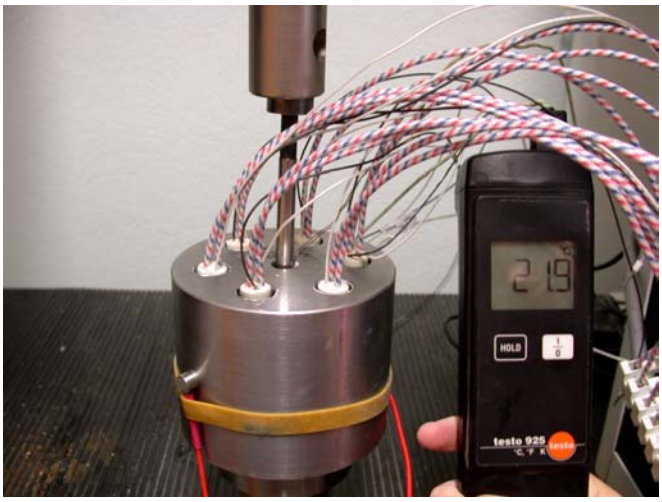

Photo 1. Matrice uniaxiale avec 6 trous cylindriques pour introduire les 6 carottes constituant le dispositif de chauffage. Un capteur piezo-électrique pour l'émission acoustique est visible sur la gauche.

Le produit subit un cycle de pression dans des conditions isothermes jusqu'à obtention d'un comprimé dont les propriétés sont ensuite déterminées. Le cycle de compression se divise en plusieurs étapes (figure 1). La première consiste en une montée en pression à la vitesse V_m jusqu'à la pression P_{max}. Cette pression est maintenue pendant une durée t_p qui constitue le palier isobare. Puis la pression diminue jusqu'à sa valeur initiale à une vitesse de descente V_d. t_d est le temps pendant lequel le comprimé reste dans la matrice avant démoulage et t_r le temps de repos après démoulage, avant caractérisation.

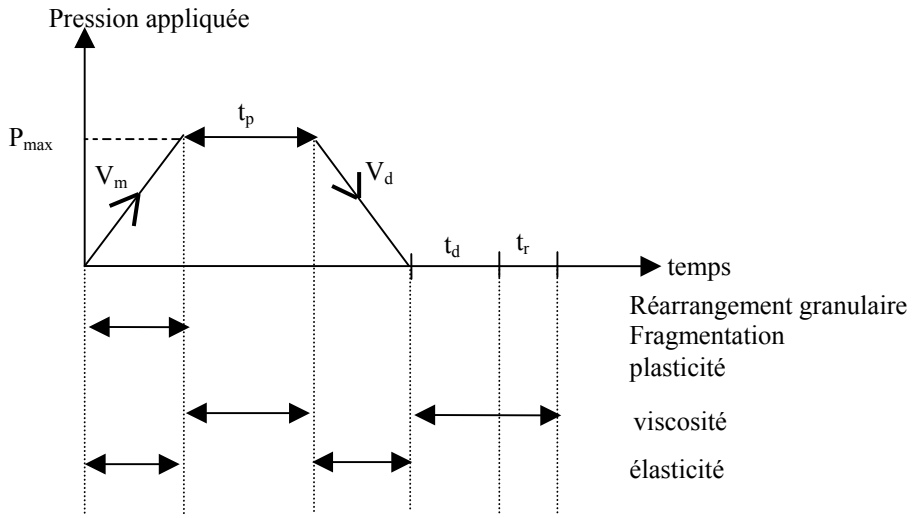

Figure 1. Cycle de compression.

2. Analyses

2.1. Suivi de la porosité

La compressibilité de la poudre est étudiée en suivant l'évolution de la porosité en fonction de la pression appliquée sur la poudre. La porosité sous pression (n) s'exprime par la relation 1.

$$n = \frac{Vp}{Vapp} = \frac{Vapp - Vs}{Vapp} = 1 - \frac{m_S}{2\pi \times r^2 \times \rho_S \times \Delta l} \qquad (1)$$

avec V_p le volume poreux, V_{app} le volume apparent, V_s le volume solide, m_s la masse de solide, r le rayon intérieur de la matrice, ρ_s la masse volumique du solide et Δl la hauteur du lit de poudre

2.2. Suivi de l'émission acoustique

Lors de la réalisation des comprimés, différents phénomènes se produisent dans le milieu granulaire : réarrangements des grains, fragmentation, déformations par viscosité, élasticité, ou plasticité du milieu. Des phénomènes comme la fragmentation engendrent des émissions d'ondes acoustiques (EA) à la suite de la relaxation du milieu après la rupture. Le domaine des fréquences de ces ondes est très large : de 10 à 120 kHz. Après détection et enregistrement, l'analyse des EA permet de mieux comprendre les phénomènes qui se produisent dans la poudre au cours du cycle de compression [3-6].

Pour cela, deux capteurs piézo-électriques sensibles aux EA sont positionnés de part et d'autre de la paroi externe de la matrice, au niveau de la poudre (photo 1 et figure 2).

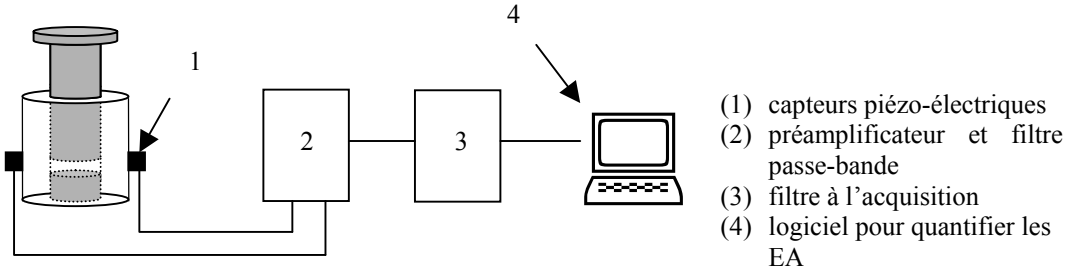

Figure 2. Acquisition des signaux caractéristiques d'émissions acoustiques.

Le logiciel «Mistras», développé par Euro Physical Acoutics, permet l'acquisition et le traitement des signaux d'émissions acoustiques. Il permet de visualiser et d'analyser en temps réel les caractéristiques des salves (amplitude, énergie, durée, le nombre de coups). Un coup représente un évènement acoustique. Il est comptabilisé lorsque son amplitude dépasse une valeur seuil, préalablement définie comme la valeur limite supérieure du bruit de fond (seuil de déclenchement 40 dB). Le graphique du nombre de coups cumulés dans le temps, superposé à l'évolution de la pression au cours du cycle de compression, permet d'identifier le moment où les phénomènes acoustiques se produisent.

2.3. Résistance à la rupture

Un test de compression diamétrale à l'aide d'un duromètre Vanderkamp permet d'estimer la résistance à la rupture des comprimés. Le comprimé est placé horizontalement contre une partie fixe pendant qu'une partie mobile se rapproche jusqu'au contact. Une force croissante est alors appliquée sur le comprimé jusqu'à la rupture de ce dernier. La force nécessaire à la rupture permet d'en déduire la résistance à la rupture, R, du comprimé grâce à la relation de Fell et Newton [7] :

$$R=\frac{2F}{\pi\times D\times e} \qquad (2)$$

avec F la force nécessaire à la rupture du comprimé, D et e respectivement le diamètre et l'épaisseur du comprimé.

2.4. Analyse par diffraction de rayons X (DRX) en température

Des analyses DRX ont été effectuées sur certains comprimés avec un diffractomètre Bruker « D8 Advance » équipé d'une chambre haute température Anton Paar à barreau chauffant. Le protocole mis en place consiste à effectuer une première analyse à température ambiante, puis une montée en température jusqu'à 140 °C avec des analyses intermédiaires à 60, 100 et 140 °C. Puis la température est ramenée à 30 °C pour une dernière analyse.

3. Produit étudié

Le produit utilisé pour cette étude est nommé "produit A". Il présente un comportement visqueux et sa température de fusion est supérieure à 150 °C. Ce produit se présente sous forme d'une poudre blanche de granulomètrie moyenne 300 µm, et de masse volumique ρ voisine de 1,40 $g.cm^{-3}$.

4. Protocole expérimental

Le but de l'étude est de connaître l'influence de la température sur la compression du produit A. Le protocole utilisé est résumé dans le tableau 1.

Tableau 1. protocole expérimental

	PROTOCOLE
température	25 °C, 60 °C et 140 °C
$\mathbf{V_m}$	10 $mm.min^{-1}$
$\mathbf{P_{max}}$	50 MPa
$\mathbf{t_p}$	30 min
$\mathbf{V_d}$	10 $mm.min^{-1}$
$\mathbf{t_d}$	0 min
$\mathbf{t_r}$	0 min et 24 h

D'autres études ont porté sur l'évolution de la porosité pendant la montée en pression, n(P), l'évolution de la porosité pendant le palier isobare, $n(t_p)$, l'évolution de la résistance à la rupture en fonction de la température, R(T). L'évolution de l'aspect des grains au niveau des comprimés, comparaison de photos MEB. L'évolution de la structure de la poudre, et des comprimés a été obtenue par des expériences de diffraction X dans une chambre chauffante à l'ambiante et à 140 °C.

RESULTATS

1. Effets des paramètres du cycle de pression

Au début de la montée en pression, les grains se réarrangent sans déformation appréciable (tassement simple). En effet, dans le lit de poudre initial assez aéré, les grains peuvent se déplacer sous l'effet des contraintes locales pour atteindre un état de compaction plus élevé (poudre tassée, bloquée) que l'on peut caractériser par un nombre élevé de contacts par grain. Lorsque cet état est atteint et que la pression continue d'augmenter, les grains se déforment (de façon élastique ou plastique) et/ou se fragmentent. Lors du palier isobare, les grains continuent de se déformer de façon visqueuse et subissent des réarrangements qui conduisent à de fortes compacités. Ces phénomènes visqueux irréversibles, relativement lents, sont induit par les contraintes de cisaillement (ils correspondent à de la viscosité, s'ils étaient instantanés il s'agirait de plasticité). Ils permettent généralement un gain de cohésion entre les grains. Lors de la descente en pression, (remontée du piston), nous observons surtout un phénomène d'élasticité au niveau des grains, ne permettant pas l'augmentation de la cohésion. Si cette élasticité est très marquée, des effets de pertes de cohésion du comprimé peuvent être observées.

A la fin du cycle de compression, avant ou après le démoulage, des réarrangements peuvent encore se produire dans le milieu compacté. Le volume apparent du comprimé a alors plutôt tendance à augmenter, il s'agit de relaxations élastiques ou visqueuses.

1.1.Evolution de la porosité pendant la montée en pression

Nous pouvons remarquer l'effet de la température sur le produit A lors de la montée en pression (figure 3). Pour des températures inférieures à 100 °C, le réseau de courbes est assez resserré : la température a peu d'influence sur la montée en pression. Le mode de réarrangement est donc le même quel que soit la température. Par contre pour des températures supérieures à 100 °C, l'allure des courbes diffère. Cela paraît dû à une modification du processus de réarrangement granulaire.

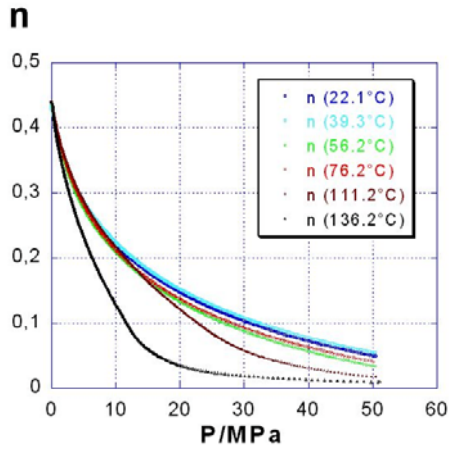

Figure 3. Evolution de la porosité du produit A au cours de la montée en pression pour différentes températures.

1.2. Evolution de la porosité pendant le palier isobare

L'influence de la température sur l'évolution de la porosité pendant le palier isobare est marquée (figure 4). La porosité tend à diminuer quand la température augmente, pour des températures allant de l'ambiante à 80 °C. Pour des températures supérieures à 100 °C, les courbes de porosité ont une allure nettement différente.

L'explication envisagée est lié à un comportement différent de la poudre car la température est proche du changement d'état de la poudre. La porosité est calculée grâce à la relation (1) avec la masse volumique du produit A pur. Or à partir de 100 °C, la température du produit A est assez proche de la température de changement d'état, ce qui s'accompagne d'une variation de la masse volumique. En conséquence le calcul de la porosité pour les températures supérieures à 100 °C est faux car effectué avec la valeur fixe de 1,40 g.cm^{-3} pour la masse volumique.

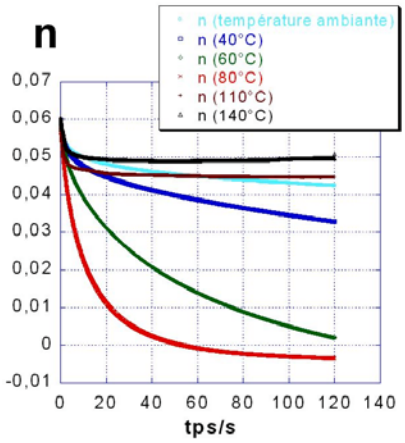

Figure. 4. Evolution de la porosité du produit A pendant le palier isobare pour différentes températures.

2. Influence de la température sur l'EA

Pour exploiter les résultats obtenus selon le protocole établi, les courbes de données issues des capteurs de force et de déplacement de la presse ainsi que celles des capteurs piézo-électriques de l'EA ont été superposées. Les courbes représentant la pression appliquée sur la poudre en fonction du temps et le nombre de coups (EA) en fonction du temps sont présentées figure 5, pour le produit A à deux températures.

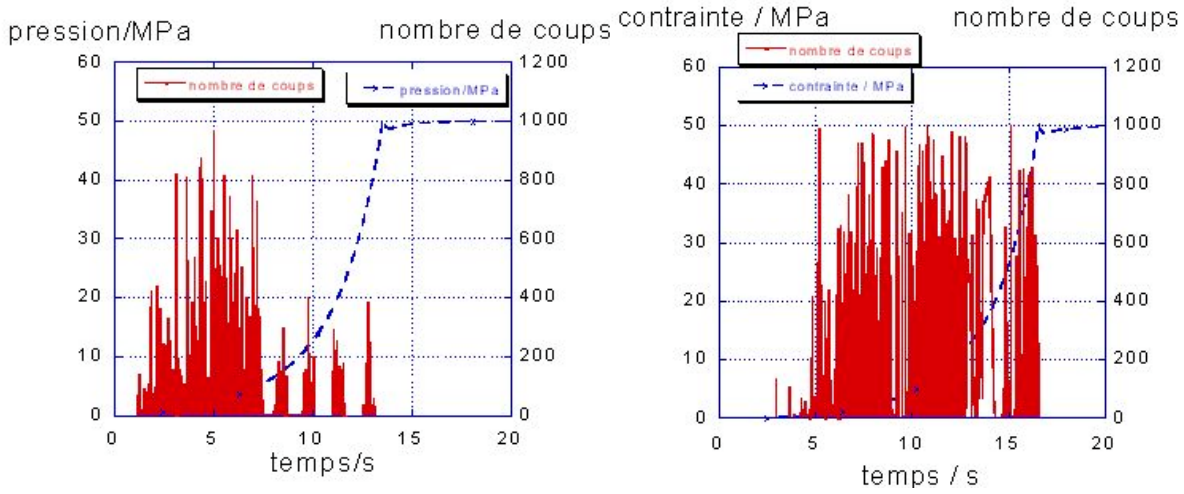

Figure 5. Courbes de pression et d'EA en fonction du temps pour le produit A à 25°C (gauche) et à 40°C (droite).

Nous avons constaté une augmentation des EA avec l'augmentation de la température. Cette observation indique sûrement une augmentation du nombre de fragmentations de grains.

3. Influence de la température sur la résistance à la rupture

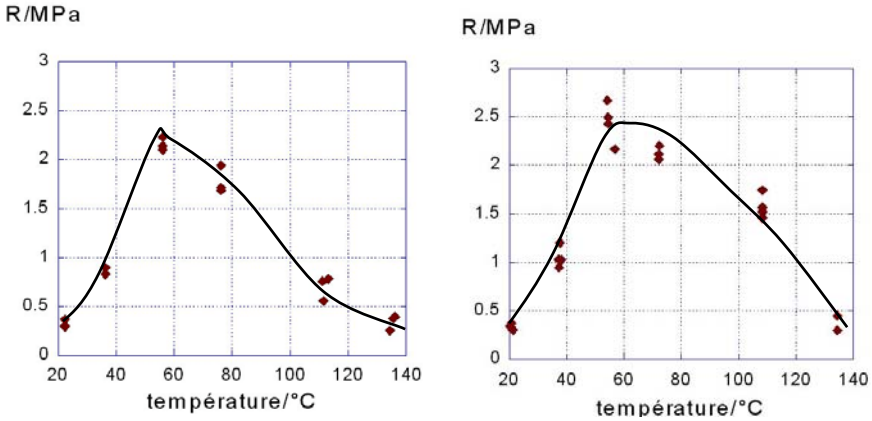

Figure 6. Résistance à la rupture après un temps de repos nul (gauche), après un temps de repos de 24 h (droite) avant réalisation du test de compression diamétrale.

Nous pouvons remarquer sur la figure 6 que la température influence fortement la résistance à la rupture des comprimés, et ce, quel que soit le temps de repos entre l'étape de démoulage et le test de compression diamétrale. De plus la résistance semble être maximale autour de 60 °C dans les deux cas.

Entre 20 et 80°C, les courbes d'évolution de la porosité sous pression en fonction de la pression (figure 3) sont identiques tandis que la résistance à la rupture augmente (figure 6), ainsi que l'EA (figure 5) qui peut être attribuée à de la fragmentation. Cela prouverait que l'augmentation de la fragmentation a permis de créer un nombre et des aires de contact plus importants entre les grains, ce qui entraîne une hausse de la résistance à la rupture. Une relaxation de 24 h des comprimés a aussi un effet bénéfique sur la résistance quelle que soit la température.

4. Evolution de l'aspect des comprimés

Les faciès de rupture réalisés précédemment ont été ensuite analysés par MEB. La photo 2a montre que les grains de produit A sont bien visibles au niveau du faciès de rupture lorsque la compression a été réalisée à température ambiante. Il y a donc eu rupture intergranulaire. Au niveau des joints de grains, nous pouvons constater que les grains ne sont pas complètement collés (porosité assez élevée) et que ceux-ci sont formés d'accolement de cristallites de 10 µm environ (photo 2b).

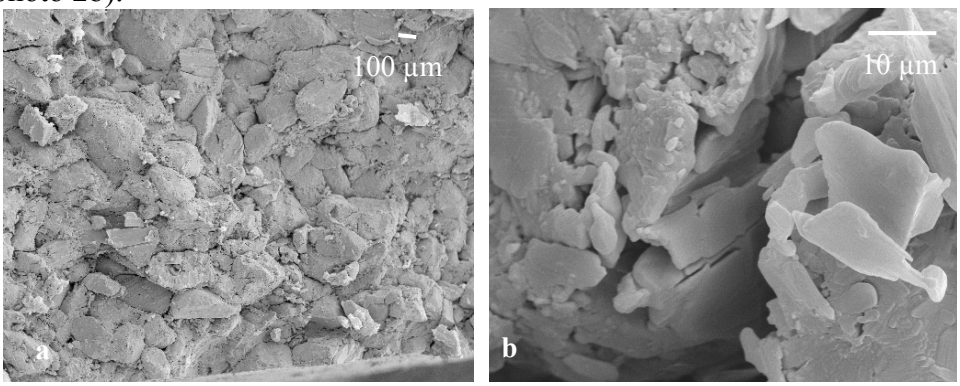

Photo 2. Faciès de rupture de comprimés réalisés à température ambiante.

Pour les comprimés réalisés à 60 °C, les grains sont moins individualisés (photo 3a). La rupture s'est produite à l'intérieur des grains (transgranulaire), au niveau de plans cristallins. Cette observation est confirmée par la photo des joints de grains (photo 3b) où des stries sont visibles. L'élévation de température a favorisé la cohésion entre les grains, ce qui peut expliquer que la fragmentation se soit faite dans les grains et non aux joints de grains. Ceci expliquerait aussi l'augmentation de la résistance à la rupture de ces comprimés.

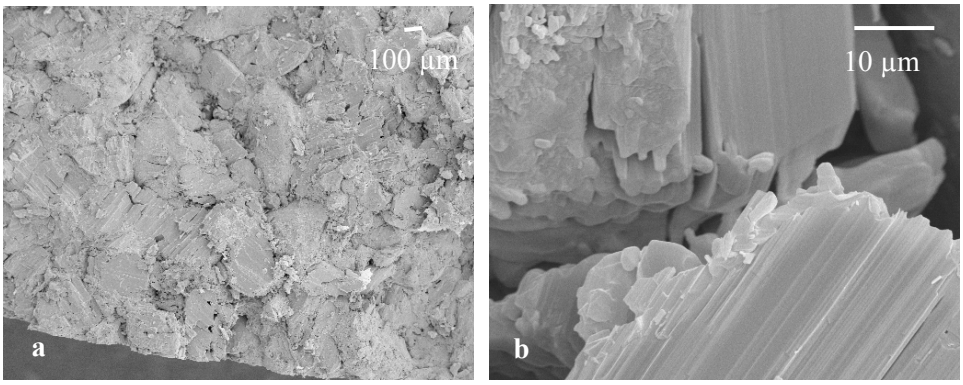

Photo 3. Faciès de rupture de comprimés réalisés à 60 °C.

Pour les comprimés réalisés à 140 °C, il est devenu difficile de distinguer clairement les grains (photo 4a). Il n'y a plus d'espace entre les grains, et la porosité est devenue très faible. La rupture est maintenant complètement transgranulaire et présente des facettes. L'augmentation de la cohésion due à l'augmentation de la température a transformé l'ensemble des grains en un continuum de matière solide. Mais lors du refroidissement du comprimé, il est possible que des fissures soient apparues et se sont propagées à travers le comprimé, ce qui le fragilise, d'où une résistance à la rupture plus faible. La photo 4b permet d'observer effectivement des fissures dans le matériau. L'origine de ces fissures pourrait être attribuée à la relaxation de contraintes liées au gradient thermique dans le matériau.

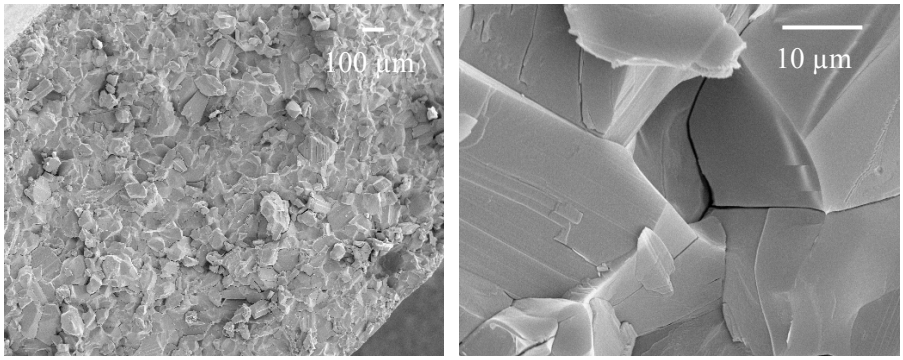

Photo 4. Faciès de rupture de comprimés réalisés à 140 °C.

5. Evolution de la structure

Les diffractogrammes des comprimés de produit A réalisés à température ambiante et à 140°C sont similaires. En effet les raies sont superposables, seules leurs intensités sont modifiées. Lors des DRX en température nous constatons une variation des intensités des raies (orientation préférentielle) ainsi que de petits décalages de celles-ci lors de la montée puis de la descente en température. Ces décalages sont attribués à de légères modifications des paramètres du réseau cristallin dus à la dilatation de la maille. Aucun changement de structure

polymorphique n'intervient dans le domaine de température envisagé : on ne peut donc expliquer le maximum de résistance observé à un tel changement.

CONCLUSION

Différentes observations ont été faites lors de l'étude de la compression en température du produit A. Tout d'abord la compression de la poudre de produit A génère plus d'émissions acoustiques à 40 °C qu'à température ambiante. Ce phénomène pourrait être attribué à des fragmentations plus marquées à 40 °C.

Ensuite l'étude de l'étape de montée en pression du cycle de compression a permis de montrer une diminution de la porosité n des comprimés à partir de 100 °C. Tandis que le test de compression diamétrale montre un maximum de la résistance des comprimés vers 60 °C. De plus l'évolution de la porosité en fonction du temps de palier isobare dépend aussi largement de la température.

Enfin l'étude au MEB des faciès de rupture montre la disparition des grains au profit d'un continuum de matière quand la température de la compression augmente. Nous observons également le passage d'une rupture de type intergranulaire à basse température à une rupture de type intragranulaire à plus haute température. Cet effet a tendance à faire augmenter la résistance mécanique des comprimés grâce à une plus grande plasticité du matériau à haute température. Par contre lors du refroidissement des fissures dues à des contraintes thermiques génèrent des dégradations des résistances mécaniques. Ces deux effets antagonistes peuvent expliquer le maximum de cohésion des comprimés observé à 60 °C environ.

REFERENCES

[1] Masteau, J.C., Thomas, G., Evolution and modelling of compacted binary mixture porosity. Application to pharmaceutical tablets, *J. Chim. Phys.*, 96 (1999), 1245-1268

[2] Saint-Raymond, O., Etude de l'influence de la texture et de la structure des produits pharmaceutiques sur leur comprimabilité, *Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*, (1995)

[3] Waring, M.J., Rubenstein, M.H., Howard, J.R., Acoustic emission of pharmaceutical materials during compression, *International Journal of Pharmaceutics*, 36 (1987), 26-29

[4] Serris, E., Perier-Camby, L., Thomas, G., Desfontaines, M., Fantozzi, G., Acoustic emission of pharmaceutical powders during compaction, Powder Technology, 128 (2002), 296-299

[5] Pollock, A.A., History of acoustic emission, *Non Destructive Testing Handbook*, 3(8) (2001), 593-597

[6] Serris, E., Influence des conditions de compression sur les propriétés physico-chimiques des comprimés issus de poudres organiques, *Thèse Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne*, (2002)

[7] Fell, J.T., Newton, J.M., Determination of tablet strength by the diametral-compression test, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 59(5) (1970), 688-691