

## **Ecoulements granulaires : approche rhéologique de l'agglomération des nanoparticules**

François Henry, Jacques Bouillard, Philippe Marchal, Alexis Vignes, Olivier Dufaud, Laurent Perrin

► **To cite this version:**

François Henry, Jacques Bouillard, Philippe Marchal, Alexis Vignes, Olivier Dufaud, et al.. Ecoulements granulaires : approche rhéologique de l'agglomération des nanoparticules. 46. Congrès annuel du Groupe Français de Rhéologie "Rhéologie et génie des procédés et des produits", Oct 2011, Nancy, France. pp.NC, 2011. <ineris-00973650>

**HAL Id: ineris-00973650**

**<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-00973650>**

Submitted on 4 Apr 2014

**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.

# Écoulements granulaires : approche rhéologique de l'agglomération des nanoparticules

F. Henry<sup>a,b</sup>, J.X. Bouillard<sup>a</sup>, Ph. Marchal<sup>b</sup>, A. Vignes<sup>a</sup>, O. Dufaud<sup>b</sup> et L. Perrin<sup>b</sup>

<sup>a</sup> INERIS – Parc Alata, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

<sup>b</sup> LRGP, Nancy-Université, UPR 3349 CNRS 1, ENSIC 1 Rue Grandville, 54000 Nancy, France

**Résumé** : Le suivi au rhéomètre à poudres de la viscosité de différentes poudres nanométriques a permis de montrer que dans la thématique des écoulements granulaires, le comportement des nanoparticules est particulier, de par leur facilité d'agglomération. L'écoulement de nanoparticules suit trois régimes : un newtonien, coulombien et un cinétique dans lequel en estimant la désagglomération est minimale. Une approximation d'un taux maximal de désagglomération peut être inféré de par les signatures des cisaillements rhéologiques des nanopoudres.

**Mots-clé** : Rhéologie, nanoparticules, nanopoudres, agglomération, désagglomération

## 1. Introduction

L'évaluation des risques liés aux nanopoudres est un enjeu important dans le développement industriel des nanomatériaux. Ces risques peuvent être de deux types : chroniques (toxicité) et accidentels (mise en suspension, inflammation/explosion). Dans ces deux types de risques, il apparaît que le niveau d'agglomération joue un rôle significatif, modifiant a priori la dispersibilité et la réactivité (soit toxique ou chimique) des poudres. Les nanomatériaux ont des propriétés particulières, dues à leur grande surface spécifique. Lorsque l'on travaille avec ce type de particules, il est nécessaire de prendre en compte la tendance à l'agglomération des nanoparticules et à la formation de structures fractales de tailles micrométriques. Les agglomérats sont liés entre eux par des forces relativement faibles (forces de Van der Waals), qui deviennent prédominantes pour des agglomérats secs. Une contrainte d'agglomération peut alors être définie, celle-ci dépendant de ces forces mais aussi de la taille des particules, des agglomérats ou encore de la dimension fractale.

Par conséquent, pour disperser totalement un agglomérat (remettre en suspension sous forme de particules primaires), il est évident qu'il faut apporter une énergie au moins équivalente à la contrainte d'agglomération. Mais pour des agglomérats dont la grande stabilité implique des énergies de dispersion très fortes, on peut se demander quel sera leur état de désagglomération en fonction de l'énergie apportée.

Pour répondre à cette question, nous essayerons de désagglomérer les agglomérats par l'application d'une

contrainte énergétique de cisaillement. Celle-ci peut être apportée par différents moyens. Une poudre en suspension diluée dans l'air peut être désagglomérée grâce à l'énergie de cisaillement apportée à la sortie d'une buse de dispersion. Pour des poudres denses, la contrainte de cisaillement peut être appliquée par un rhéomètre à poudres pour induire le même effet.

Cet article se focalisera sur l'approche rhéologique du cisaillement de l'écoulement de poudres denses de nanoparticules. Premièrement, nous présenterons l'appareil utilisé pour notre approche expérimentale. Nous définirons ensuite la contrainte d'agglomération et donnerons une première approximation de celle-ci dans le cas des poudres testées. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus et leur interprétation en termes d'écoulement et de taux de désagglomération.

Dans le cadre de l'étude rhéologique, plusieurs types de nanopoudres ont été testés. Nous nous sommes focalisés ici sur des nanopoudres d'aluminium, avec des diamètres particuliers de 120 et 200 nm et comparées avec des poudres d'aluminium micrométrique de diamètres 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Des noirs de carbone nanométriques ( $d_p$  30 nm et 70 nm) ont aussi été testés en raison de leur facilité à l'agglomération et de la stabilité des groupements qu'ils forment. Enfin, nous avons comparé ces résultats à des essais effectués précédemment au Gemico [1] avec des billes de verre micrométriques, poudres modèles non cohésives.

## 2. Approche expérimentale

Les expériences ont été menées au LRGP - GEMICO, grâce au rhéomètre à poudres, développé par le GEMICO [2,3]



Figure 1. Rhéomètre à poudres

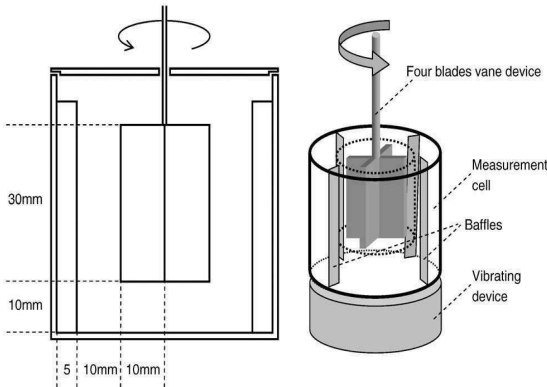


Figure 2. Cellule de mesure

La cellule de mesure permet de générer une agitation granulaire au sein de la poudre. Elle est constituée d'un scissomètre à quatre pales tournant au sein d'une cuve cylindrique munie de chicanes, permettant d'éviter le glissement de la poudre testée sur les parois de la cellule.

La cellule est soumise à des vibrations mécaniques de fréquences et d'amplitudes variables grâce à un mini-vibreux, connecté à un générateur de signaux et un amplificateur, induisant dans la poudre une certaine température cinétique granulaire.

Les vibrations utilisées sont sinusoïdales, d'amplitude  $A$ , de fréquence  $f$ , et d'énergie  $E_v$  :

$$E_v = m(2\pi f)^2 \frac{A^2}{2} \quad (1)$$

où  $m$  est la masse de l'échantillon testé.

Le principe général repose sur l'équation suivante :

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} = \frac{\sigma_0}{1 + \dot{\gamma} / \dot{\gamma}_c} \quad (2)$$

Elle indique que lorsque la vitesse de cisaillement  $\dot{\gamma}$  est très inférieure à la vitesse de cisaillement critique  $\dot{\gamma}_c$ , la viscosité tend vers une valeur constante  $\eta_0$ ; nous sommes en régime newtonien. A hautes vitesses de cisaillement, quand  $\dot{\gamma} \gg \dot{\gamma}_c$ , la contrainte de cisaillement tend vers une valeur constante  $\sigma_0$ . On atteint alors le régime coulombien

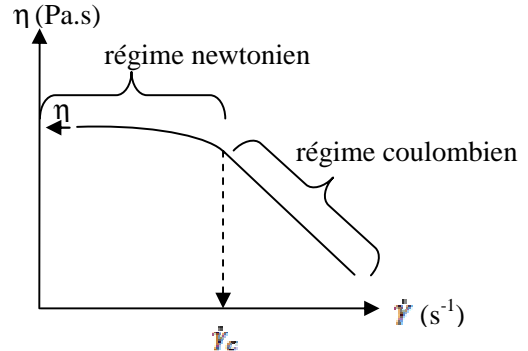


Figure 3. Comportement rhéologique théorique

Quand il s'agit de suivre le comportement de poudres, denses ou non, soumises à un cisaillement, de nombreux auteurs exploitent la théorie cinétique des gaz pour établir une relation simplifiée entre viscosité et vitesse de cisaillement [4,5]:

$$\eta = \frac{\sigma_0 \rho_0 [d_p]^2}{(1 + \epsilon_s)^{1/3} (1/3 - 1) \dot{\gamma}} \quad (3)$$

où  $\epsilon_s$  est la concentration volumique du solide,  $\rho_0$  la masse volumique du matériau et  $d_p$  le diamètre particulaire.

Si on s'intéresse à  $\epsilon_s$ , on peut remarquer sur le graphe suivant une augmentation de celle-ci quand  $d_p$  augmente, jusqu'à une valeur proche de 0,64, qui correspond à l'arrangement dense aléatoire maximum de sphères monodispersées. Cette relation linéaire avait déjà été établie dans le cadre d'études sur les risques d'inflammation et d'explosion des nanoparticules [6].

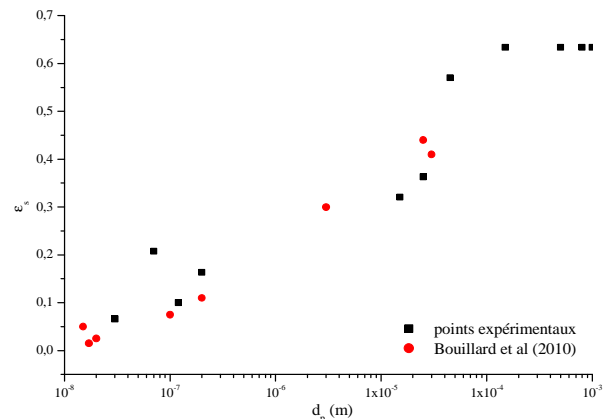


Figure 4. Evolution de la concentration en solide d'un lit de poudres en fonction du diamètre particulaire

A partir de cette relation linéaire entre  $\varepsilon_s$  et  $d_p$ , on peut en déduire que la relation (3) sera de la forme (avec  $\alpha > 2$ ) :

$$(\gamma' = \rho_s \theta [d_p]^{-\alpha}) \quad (4)$$

### 3. Désagglomération des nanoparticules

Nous avons expliqué qu'au moyen du rhéomètre, une contrainte de cisaillement permet de désagglomérer les poudres. Cependant pour estimer l'efficacité de cette énergie sur la dispersion, nous devons connaître la contrainte d'agglomération assurant la cohésion des agglomérats. Celle-ci dépend de différents paramètres : le diamètre particulaire  $d_p$ , le diamètre des agglomérats  $d_{agg}$ , la porosité de ceux-ci  $e$ , leur dimension fractale  $D_f$  ainsi que les forces de cohésion liant les particules entre elles.

Rumpf [7] a donné une définition de la contrainte d'agglomération :

$$(\sigma_{agg} = 9/8 ((1 - e)/e) F / (d_p^2)) \quad (5)$$

avec

$$e = 1 - \left( \frac{d_p}{d_{agg}} \right)^{3-D_f} \quad (6)$$

Dans le cas de poudres sèches, nous avons limité les forces de cohésion aux seules forces de Van der Waals :

$$F_{vdw} = \frac{Ad_p}{24h^2} \quad (7)$$

où  $A$  est la constante de Hamaker (de l'ordre de  $10^{-19}$  J) et  $h$  la distance interparticulaire (de l'ordre de  $10^{-9}$  m) [8].

En effet, en l'absence d'humidité, nous pouvons résumer les forces de cohésion à ces dernières et aux forces électrostatiques. Cependant, les forces de Van der Waals sont prépondérantes à très courte distance.

A partir des équations (5), (6) et (7), on peut alors définir la contrainte d'agglomération comme suit :

$$(\sigma_{agg} = 9/8 (d_p/d_{agg})^2 (3 - D_f) / (1 - (d_p/d_{agg})^{3-D_f})) \quad (8)$$

Le graphe suivant présente l'évolution de la contrainte d'agglomération en fonction du rapport  $d_{agg}/d_p$ , pour différentes dimensions fractales, et ce pour l'aluminium 120 nm. On observe que plus l'agglomérat est grand, plus il sera facile de le casser. De même, plus la dimension fractale de l'agglomérat sera importante,

plus il sera difficile de le disperser. En effet, plus  $D_f$  tend vers 3, plus la forme de l'agglomérat sera sphérique et donc plus stable.

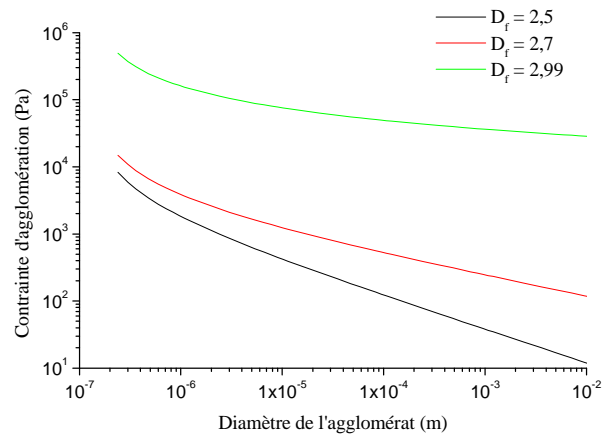


Figure 5. Evolution de la contrainte d'agglomération de l'aluminium 120 nm pour différents  $D_f$

Pour avoir un ordre de grandeur des contraintes d'agglomération pouvant être mises en jeu dans le cadre de nos poudres, considérons des agglomérats de 50  $\mu\text{m}$  à 1 mm, avec une dimension fractale moyenne de 2,2. Le tableau suivant reprend alors les valeurs de la contrainte d'agglomération pour chaque poudre, calculée à partir de l'équation (8) :

Type de particules	Contrainte (Pa) 50 $\mu\text{m}$ – 1 mm
Al 120 nm	316 – 29
Al 200 nm	286 – 26
Al 15 $\mu\text{m}$	193 – 18
Al 25 $\mu\text{m}$	253 – 23
Noir de Carbone 30 nm	414 – 38
Noir de Carbone 70 nm	351 - 32

Figure 5. Contrainte d'agglomération pour les différentes nanopoudres testées, pour des agglomérats compris entre 50  $\mu\text{m}$  et 1 mm

## 4. Résultats et discussions

### 4.1 Comportement particulier des nanoparticules

Différentes poudres cohésives ont été testées : des noirs de carbone de diamètre primaire 30 et 70 nm, de l'aluminium nanométrique 120 et 200 nm ainsi que de l'aluminium micrométrique 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Le graphique suivant représente l'évolution de la viscosité de ces poudres en fonction de la vitesse de cisaillement appliquée.

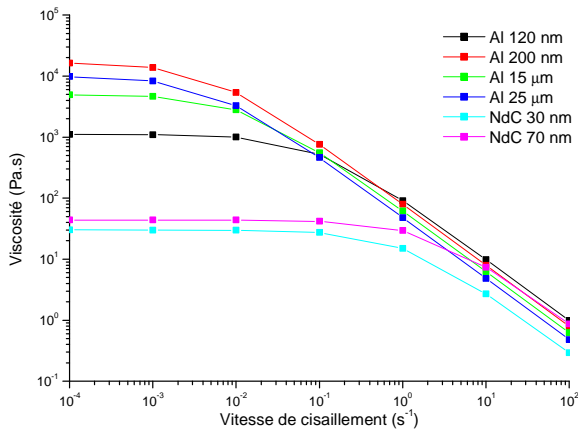


Figure 7. Comportement visqueux des différentes poudres cohésives

La prochaine figure présente le comportement visqueux de poudres modèles non cohésives, des billes de verre micrométrique, étudiées au Gemico.

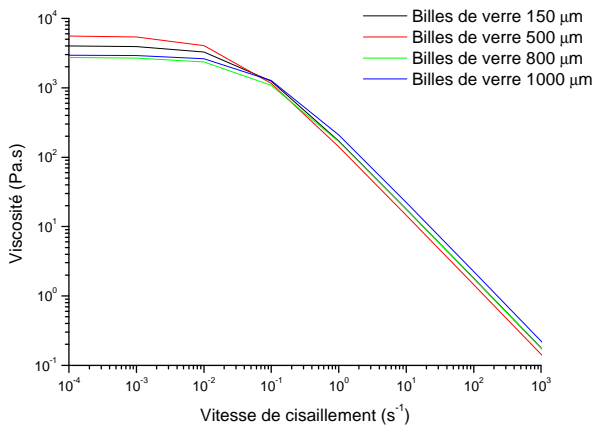


Figure 8. Comportement visqueux des billes de verre

On remarque sur ce dernier graphe que la viscosité est faiblement influencée par le diamètre des particules, contrairement aux poudres cohésives, où par exemple la viscosité de plateau pour l'aluminium 120 nm et 200 nm diffère d'un ordre de 10. Ces changements dans le comportement visqueux des poudres cohésives au cours du cisaillement peuvent être interprétés comme des réorganisations dues aux phénomènes d'agglomération/désagglomération.

#### 4.2 Limites du modèle cinétique

Nous avons expliqué en 2. qu'à partir de comparaisons avec le comportement des particules d'un gaz, la relation (3) a été établie entre la viscosité d'une poudre et le cisaillement apporté. Ceci peut se justifier à très grande vitesse, mais comme le montre le graphe suivant, le comportement visqueux d'une poudre doit être considéré sur les trois régimes : le régime newtonien, où la viscosité est constante, le régime coulombien, où la contrainte de cisaillement ne varie

plus, et enfin le régime cinétique, où la contrainte croît de nouveau.

Dans le cas des poudres non cohésives, considérer seulement le dernier régime consisterait à ne pas tenir compte des arrangements du milieu granulaire (tassement, etc...). Compte tenu de plus du fait que l'expression de la viscosité dans le modèle cinétique considère qu'il n'y a plus de changement de taille des particules, l'utiliser pour les poudres cohésives quelle que soit la vitesse de cisaillement reviendrait à négliger les phénomènes de désagglomération/agglomération, ce qui demanderait alors l'application de cette théorie seulement sur les agglomérats ne se désagglomérant plus.

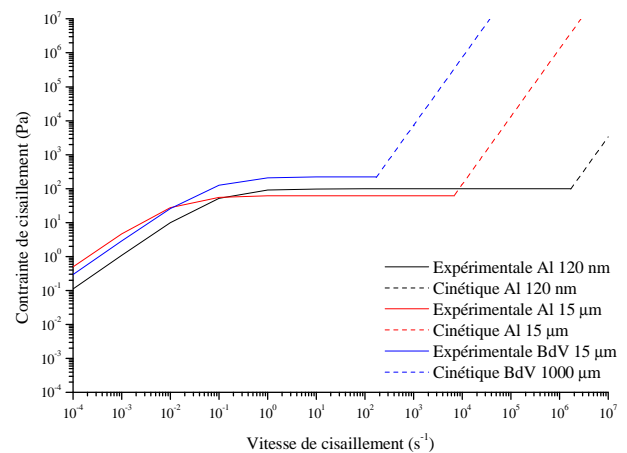


Figure 9. Représentation des trois régimes d'écoulement pour l'aluminium 120 nm, 15 μm et les billes de verre 1 mm

#### 4.3 Effet du cisaillement sur la granulométrie

L'énergie apportée aux nanopoudres par cisaillement permet a priori de désagglomérer celles-ci. Pour avoir une première estimation de l'effet du cisaillement, nous avons considéré la frontière entre les régimes coulombiens et cinétiques, en supposant qu'à partir de ce point nous n'avons plus de désagglomération de la poudre. Par conséquent, soit les nanoparticules sont totalement désagglomérées, soit elles ont atteint une taille d'agglomérat maximale.

Considérons la valeur de la contrainte de cisaillement (ou de la viscosité comme sur le graphe suivant) à la frontière entre régime coulombien et cinétique et comparons la à la contrainte d'agglomération telle qu'elle est présentée sur le graphe 5.

En extrapolant le régime cinétique aux faibles vitesses de cisaillement, on observe déjà que si nous ne considérons que ce régime, nous pourrions faire des erreurs importantes sur les valeurs de viscosité, et donc de contrainte appliquée (pour Al 120 nm à  $10^3 \text{ s}^{-1}$ , nous avons un rapport de 100 entre les viscosités des deux régimes).

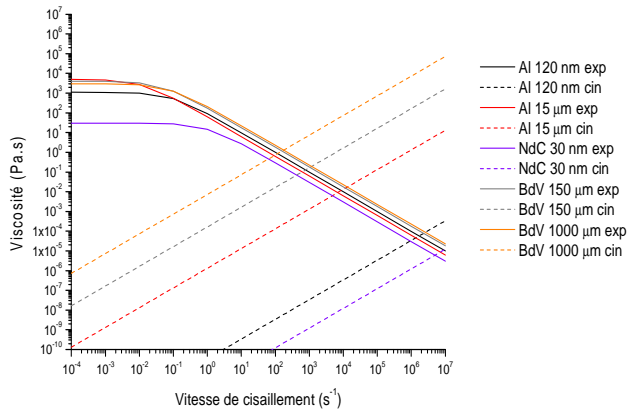


Figure 10. Evolution de la viscosité sur les trois régimes d'écoulement pour différentes poudres testées

Prenons l'exemple de l'aluminium 120 nm. L'intersection entre le régime coulombien et le régime cinétique correspond à une viscosité de  $6 \cdot 10^{-5}$  Pa.s et une vitesse de cisaillement de  $2 \cdot 10^6$  s<sup>-1</sup>, soit une contrainte de cisaillement de 120 Pa.

Si on considère que cette contrainte est suffisante pour compenser une contrainte d'agglomération de 120 Pa, tout agglomérat de plus de 8,4 μm, soit 70 fois  $d_p$ , sera cassé, comme l'explique ce graphe :

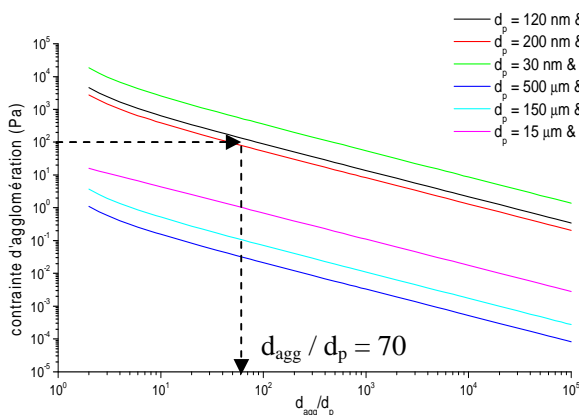


Figure 11. Contrainte d'agglomération en fonction du taux d'agglomération, pour une dimension fractale de 2,2

Si on extrapole la contrainte d'agglomération à des poudres non cohésives, on explique aussi par cette méthode qu'il n'y a forcément pas de changement de taille pour les billes de verre lorsqu'elles sont cisailées. En effet, pour les billes de verre 150 μm, on obtient une contrainte de cisaillement de 200 Pa, ce qui est encore supérieur à la contrainte d'agglomération pour  $d_{agg}/d_p = 2$  (avant-dernière courbe du graphe précédent).

Type de particules	Contrainte (Pa)	$d_{agg,max}$ (μm)	Taux d'agglomération $d_{agg,max}/d_p$
Al 120 nm	120	8,4	70
Al 200 nm	80	16	80
Al 15 μm	63	15	1
Al 25 μm	45	25	1
NdC 30 nm	30	60	2000
NdC 70 nm	87,5	175	2500
BdV 45 μm	120	45	1
BdV 150 μm	150	150	1
BdV 500 μm	200	500	1
BdV 800 μm	200	800	1
BdV 1000 μm	200	1000	1

Figure 12. Caractérisation du taux d'agglomération à la frontière des régimes coulombiens et cinétique

Cette approximation de  $d_{agg,max}$  est en adéquation avec les observations qualitatives que l'on peut faire de ces poudres. Les résultats présentés pour les billes de verre sont tout d'abord en accord avec leur caractère non cohésif, car la contrainte de cisaillement apportée est bien plus importante que la contrainte d'agglomération « extrapolée » que l'on pourrait définir. On obtient donc logiquement un taux d'agglomération de 1 (c'est-à-dire  $d_{agg,max} = d_p$ ).

De plus, nous avons précisé, en introduction, que les noirs de carbone étudiés formaient des agglomérats visiblement difficiles à casser. Les diamètres obtenus figure 13 semblent le confirmer, où le taux d'agglomération pour le NdC 30 nm est 50 fois plus important que pour l'aluminium 120 nm.

Si nous comparons les résultats des différentes poudres d'aluminium, nous voyons que les poudres micrométriques semblent être totalement désagglomérées. De plus, l'aluminium 200 nm est encore plus aggloméré que Al 120 nm. Ceci peut s'expliquer par le fait que la chimie de surface des deux type de nanoparticules ne soit pas rigoureusement la même, les effets thermiques et d'hygrométrie n'ont pas été pris en compte, et que même si la contrainte d'agglomération augmente quand  $d_p$  diminue, les forces de cohésion (Van der Waals) peuvent avoir un comportement inverse. Nous pouvons alors supposer qu'il y aurait alors compétition entre désagglomération et agglomération sous cisaillement et qu'il existe une taille nanométrique « critique » où cette compétition est minimale.

## 5. Conclusion et perspectives

L'évolution du niveau d'agglomération des différentes poudres étudiées a été estimée à partir d'observations expérimentales de la poudre soumise au cisaillement fourni par un rhéomètre à poudres. La contrainte de cisaillement va permettre de casser les agglomérats. Celle-ci évolue de manière différente selon le régime visqueux. La contrainte va tout d'abord croître en régime newtonien avant d'atteindre une valeur constante en régime coulombien. A très haute vitesse de cisaillement, la poudre va alors être rhéofluidisée lors du régime cinétique, et la contrainte de cisaillement va de nouveau augmenter, indépendamment de la taille des agglomérats.

Ce passage entre régime coulombien et cinétique est d'ailleurs la base de notre évaluation du taux maximal de désagglomération que l'on peut obtenir par cisaillement rhéologique. En effet, nous avons supposé qu'en régime cinétique, il n'y avait plus de désagglomération. Ainsi, par tracé expérimental de la signature rhéologique de nos poudres sur les deux premiers régimes, nous avons pu déterminer à quelle contrainte cette courbe expérimentale croisait la droite théorique du régime cinétique. Ceci illustre tout d'abord le fait que limiter l'étude de l'écoulement des poudres au dernier régime est très restrictif pour les nanoparticules, car les phénomènes d'agglomération/désagglomération n'y sont pas pris en compte. De ce fait, les valeurs de viscosité issues de la théorie cinétique et utilisées dans les codes de mécanique de fluides multiphasiques pour poudres de type FLUENT à basse vitesse de cisaillement peuvent être largement erronées, au vu des mesures expérimentales effectuées et présentées dans ce papier.

En nous intéressant à l'expression théorique de la contrainte d'agglomération, dépendant entre autres du diamètre des agglomérats et des particules qui le composent, nous avons donc proposé un diamètre d'agglomérat maximal des différentes poudres lorsqu'elles passent en régime cinétique. Ces valeurs confirment la forte cohésion que présentent les noirs de carbone et laissent à penser qu'il existe une valeur de diamètre particulaire nanométrique maximale, en dessous de laquelle les particules vont difficilement s'agglomérer mais former des groupements très stables, et au dessus de laquelle les agglomérats seront plus faciles à disperser, mais la réagglomération sera rapide.

Pour confirmer ces interprétations, nous comptons effectuer de nouveaux essais avec des poudres d'autre nature ( $\text{TiO}_2$ , Ag, ...) mais aussi de taille différente (Noir de Carbone micrométrique, ...). De plus, nous avons proposé un taux d'agglomération maximal, c'est-à-dire une valeur au-dessus de laquelle les agglomérats seront partiellement ou totalement dispersés par la

contrainte de cisaillement. Cependant, il nous reste à vérifier s'il existe des groupements avec des valeurs inférieures au diamètre d'agglomérat minimal, et qui seraient donc présents dès le départ des essais. Pour cela, nous devons trouver une technique de mesure granulométrique qui nous permet d'observer ces gammes de tailles en voie sèche, tout en n'apportant pas de perturbations au système (agglomération ou désagglomération des poudres testées).

## Références

- [1] Smirani, N. *Conception et mise au point d'un rhéomètre à poudres*. Rapport de DEA, ENSIC, Nancy, France (2004).
- [2] Marchal, Ph., Smirani, N., Choplin, L. Rheology of dense-phase vibrated powders and molecular analogies. *Journal of Rheology*, 53, 1-29 (2009).
- [3] Madariaga, L.F., et al. Characterization of impregnated particles via powder rheology. *Powder Technology*, 196, 222-228 (2009).
- [4] Gidaspo, D. *Multiphase Flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Descriptions*. (Academic Press, New-York, 1994).
- [5] Ildefonse, B. *Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable : introduction aux suspensions en géologie et en physique*. (Ed. Quae, 1997).
- [6] Bouillard, J., et al. Ignition and explosion risks of nanopowders. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 873-880 (2010).
- [7] Rumpf, H. *The Strength of granules and agglomerates*. (Ed. W.A. Knepper, New-York, 1962).
- [8] Israelachvili, J.N. *Intermolecular and surface forces*. (Academic Press, New-York, 1985).