



HAL
open science

Analyse du comportement rhéologique des poudres à partir des propriétés des grains, application à l'étude d'un procédé de broyage/mélange pour la préparation du combustible nucléaire MOX

Martin Giraud

► **To cite this version:**

Martin Giraud. Analyse du comportement rhéologique des poudres à partir des propriétés des grains, application à l'étude d'un procédé de broyage/mélange pour la préparation du combustible nucléaire MOX. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2020. Français. NNT : 2020EMAC0014 . tel-03311357

HAL Id: tel-03311357

<https://theses.hal.science/tel-03311357>

Submitted on 31 Jul 2021

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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT – École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

présentée et soutenue par

Martin GIRAUD

le 7 décembre 2020

Analyse du comportement rhéologique des poudres
à partir des propriétés des grains, application à
l'étude d'un procédé de broyage/mélange pour la
préparation du combustible nucléaire MOX

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP : Génie des Procédés et de l'Environnement

Unités de recherche :

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi
DES/ISEC/DMRC/SPTC/LSEM, CEA Marcoule

Directeurs de thèse :

Henri BERTHIAUX, Professeur, IMT Mines Albi
Guillaume BERNARD-GRANGER, Directeur de recherche, CEA Marcoule

Autres membres du jury :

Thierry RUIZ, Professeur, Université de Montpellier (*Rapporteur*)
Véronique FALK, Professeur, Université de Lorraine (*Rapporteur*)
Pascale AUSSILLOUS, Maître de Conférences, Aix-Marseille Université (*Président*)
Mikel LETURIA, Maître de Conférences, Université de Technologie de Compiègne (*Examineur*)
Cendrine GATUMEL, Maître-Assistant, IMT Mines Albi (*Examineur*)
Stéphane VAUDEZ, Ingénieur de Recherche, CEA Marcoule (*Examineur*)
Thierry GERVAIS, Ingénieur de Recherche, ORANO MELOX (*Invité*)

Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier chaleureusement mes encadrants de thèse, Henri BERTHIAUX, Guillaume BERNARD-GRANGER, Cendrine GATUMEL et Stéphane VAUDEZ pour leur confiance et leur aide précieuse tout au long cette thèse. Grâce à eux j'ai, passé trois années passionnantes et j'ai beaucoup appris de leurs expériences et de leurs expertises diverses. Je suis très reconnaissant pour le temps qu'ils ont consacré à ma thèse, en particulier au moment de la rédaction de ce manuscrit et des différents articles.

Mes remerciements vont également à Véronique FALK et Thierry RUIZ qui ont accepté de prendre le temps de rapporter et commenter ce manuscrit. Je tiens aussi à remercier les autres membres du jury, Pascale AUSSILLOUS (présidente et examinatrice), Mikel LETURIA (examinateur) ainsi que Thierry GERVAIS (invité) pour les échanges stimulants que nous avons eus. J'ai pris beaucoup de plaisir à présenter ces travaux et à en discuter avec l'ensemble du jury le jour de la soutenance.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans l'aide des techniciens du laboratoire RAPSODEE de l'IMT Mines Albi, ainsi que du laboratoire LN0 du CEA Marcoule, que j'ai largement sollicités et avec qui j'ai eu grand plaisir à travailler. Je remercie également mes collègues et amis doctorants pour leur soutien et pour les bons moments passés à Albi comme à Marcoule.

Je pense également à l'ensemble du personnel du laboratoire RAPSODEE, qui m'a accueilli chaleureusement et où tout est fait pour que les doctorants puissent préparer leur thèse dans les meilleures conditions. De la même façon, je remercie les membres du LSEM au CEA où j'ai passé de très bons moments et où j'ai eu la chance de pouvoir expérimenter en actif dans des conditions exceptionnelles. Je garderai toujours un très bon souvenir de mon passage dans ces deux laboratoires.

Enfin, j'adresse un très grand merci à mes parents, grands-parents, frères et sœurs ainsi que tous les membres de ma famille qui m'ont toujours soutenu et ont suivi de près l'avancement de mes travaux et de mes études. Pour finir je remercie ma fiancée, Pauline, que j'ai eu le bonheur de rencontrer pendant cette thèse!

A Big Daddy

Sommaire

Remerciements	iii
Sommaire	v
<hr/>	
Introduction générale	1
Contexte général	1
Objectifs de la thèse	4
1 Synthèse bibliographique	7
1.1 Définition et propriétés d'un milieu granulaire	7
1.2 Comportement rhéologique d'une poudre	16
1.3 Mélange et homogénéisation de poudres	27
1.4 Broyage de poudres	41
1.5 Analyse dimensionnelle et changement d'échelle	48
1.6 Conclusion	50
Nomenclature	52
2 Matériels et méthodes	55
2.1 Poudres et caractérisations	55
2.2 Mise en œuvre des poudres	72
2.3 Synthèse des appareils et techniques utilisées	81
Nomenclature	82
<hr/>	
Partie I Lien entre la coulabilité d'une poudre et les propriétés des grains qui la constituent	85
Présentation de la Partie 1	87
Étude d'un modèle rhéologique basé sur le nombre de Bond granulaire pour prédire la coulabilité de poudres polydisperses	87
Prédire la coulabilité de mélanges et co-broyages de poudres à partir des propriétés des grains qui constituent les poudres élémentaires	88
3 Investigation of a granular Bond number based rheological model for polydispersed particulate systems	89
Abstract	89
3.1 Introduction	90

3.2	Materials and methods	92
3.3	Theoretical developments	99
3.4	Experimental results and discussion	107
3.5	Conclusion and perspectives	111
	Nomenclature	113
4	Predicting the flowability of powder mixtures from their single components properties through the multi-component population-dependent granular Bond number; extension to ground powder mixtures	115
	Abstract	115
4.1	Introduction	116
4.2	Materials and methods	118
4.3	Experimental results and discussion	124
4.4	Conclusion and perspectives	131
	Nomenclature	133
5	Conclusion intermédiaire et mise en perspective des travaux	135
5.1	Conclusion sur le lien entre la coulabilité des poudres et les propriétés des grains	135
5.2	Autres applications du modèle	136
5.3	Nombre de Bond et mode de sollicitation de la poudre	137

Partie II	Etude du procédé de co-broyage de poudres dans un broyeur à boulets	141
	Présentation de la Partie 2	143
	Prédire l'évolution de la coulabilité d'une poudre d'alumine au cours du broyage à partir d'un modèle cinétique	143
	Étude des mécanismes de broyage et des critères de changement d'échelle d'un broyeur à boulets à partir d'une analyse dimensionnelle	144
	Analyse multi-échelle de l'homogénéité de poudres co-broyées : développement d'une méthode inverse permettant d'estimer la qualité des mélanges	144
6	Predicting the flowability of alumina powder during batch grinding through the establishment of a grinding kinetics model	147
	Abstract	147
6.1	Introduction	148
6.2	Grinding theory	149
6.3	Materials and methods	151
6.4	Results and discussion	155
6.5	Conclusion and perspectives	165
	Nomenclature	166
7	Investigating grinding mechanisms and scaling criteria in a ball mill by dimensional analysis	167
	Abstract	167
7.1	Introduction	168
7.2	Materials and methods	169
7.3	Primary investigation	172
7.4	Dimensional analysis	177
7.5	Experimental results and discussion	181
7.6	Conclusion and perspectives	186
	Nomenclature	188

8	Multi-scale homogeneity analysis of co-milled powders : development of a reverse approach to assess quality of mixtures	189
	Abstract	189
8.1	Introduction	190
8.2	Materials and method	192
8.3	Investigation of the macro-homogeneity	197
8.4	Investigation of the microstructural homogeneity of the pellets	199
8.5	Conclusions and perspectives	206
	Nomenclature	208
9	Conclusion intermédiaire et mise en perspective des travaux	209
9.1	Conclusions sur l'étude du procédé de co-broyage	209
9.2	Prédire la coulabilité d'un co-broyage	210
9.3	Énergie de fragmentation des grains	211
9.4	Évolution de la taille des grains et homogénéité	212
	Conclusion générale	215
	Synthèse des résultats	215
	Application des résultats au procédé MIMAS	216
	Annexes	219
A	Propriétés des poudres	221
A.1	Propriétés de la poudre d' Al_2O_3 G	222
A.2	Propriétés de la poudre d' Al_2O_3 C	223
A.3	Propriétés de la poudre de ZrO_2 G	224
A.4	Propriétés de la poudre de ZrO_2 C	225
A.5	Propriétés de la poudre d' Y_2O_3 C	226
B	Comparaison des résultats obtenus dans les différentes cellules FT4®	227
B.1	Comparaison des cellules de 1 ml et 10 ml	228
B.2	Comparaison des cellules de 10 ml et 85 ml	229
C	Schéma de la jarre de broyage de 1 l	231
	Table des figures	233
	Liste des tableaux	241
	Liste des abréviations et acronymes	244
	Bibliographie	245
	Table des matières	255

Introduction générale

Contexte général

En 2019, la filière nucléaire a généré 70,6% de la production totale d'électricité française qui s'élevait alors à 537,7 TWh selon RTE (Réseau de Transport d'Electricité) (Poujade, 2019). Le parc nucléaire français, mis en place à partir des années 1950, est aujourd'hui le deuxième plus important dans le monde en termes de puissance, avec ses 56 réacteurs à eau pressurisée (REP) répartis sur 18 centrales. Outre sa capacité à fournir une électricité relativement peu coûteuse, le nucléaire constitue l'une des sources d'énergie les moins émettrices en gaz à effet de serre. En effet, le cinquième rapport du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Évolution du Climat) estime le facteur d'émission des centrales nucléaires dans le monde à 12 gCO₂eq/kWh (grammes de CO₂ équivalent par kilowattheure) (Schlömer et al., 2014). En France, le coût carbone imputable au nucléaire serait même de l'ordre de 6 gCO₂eq/kWh selon l'agence de la transition écologique (ADEME, 2020). Ces facteurs d'émission, du même ordre que ceux estimés pour l'éolien et nettement inférieurs à ceux correspondant à l'énergie solaire, sont à comparer avec les 400 à 1000 gCO₂eq/kWh émis par les centrales thermiques à gaz, charbon ou fioul, selon ces mêmes rapports. Ainsi, à l'heure de l'urgence climatique et compte tenu de la nécessité de maintenir le réchauffement climatique global en dessous de 2 °C maximum, la filière nucléaire est vouée à jouer un rôle clé dans l'avenir du mix énergétique français et mondial. Malgré ces avantages, l'énergie nucléaire subit depuis les années 1980 un rejet croissant de la part de l'opinion publique mondiale, qui s'est traduit par un coup d'arrêt dans son développement. Outre les problématiques de sûreté, matérialisées par les accidents de Three Mile Island (1979), Tchernobyl (1986) et Fukushima (2011), le nucléaire nécessite un encadrement particulier en vue de limiter le risque de prolifération nucléaire et produit des déchets hautement radioactifs à longue vie. Ces derniers apparaissent dans le réacteur en fonctionnement à la suite de la fission des matériaux fissiles ou de l'absorption de neutrons par les matériaux fertiles. Ces déchets, dont la période radioactive peut varier d'une fraction de seconde à quelques millions d'années, peuvent potentiellement causer des effets sur la santé en cas de contamination ou d'irradiation excessive et dégagent une chaleur très importante pendant les premières années hors du réacteur (Bacher, 2005). En France, la filière électronucléaire génère environ 2 kg de déchets radioactifs par an et par habitant, ce qui constitue, fin 2018, un peu moins de 60% du stock de déchets nucléaires français selon l'ANDRA (Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs) (ANDRA, 2020). Parmi eux, les déchets de haute activité, qui correspondent principalement au combustible usé et contribuent à eux seuls à 95% du niveau de radioactivité des stocks de déchets, ne représentent que 0,2% du volume total de ces stocks.

Le combustible classique mis en œuvre dans les REP est constitué d'oxyde d'uranium enrichi, UO₂ qui contient environ 4% d'uranium fissile, ²³⁵U, pour 96% d'uranium fertile, ²³⁸U.

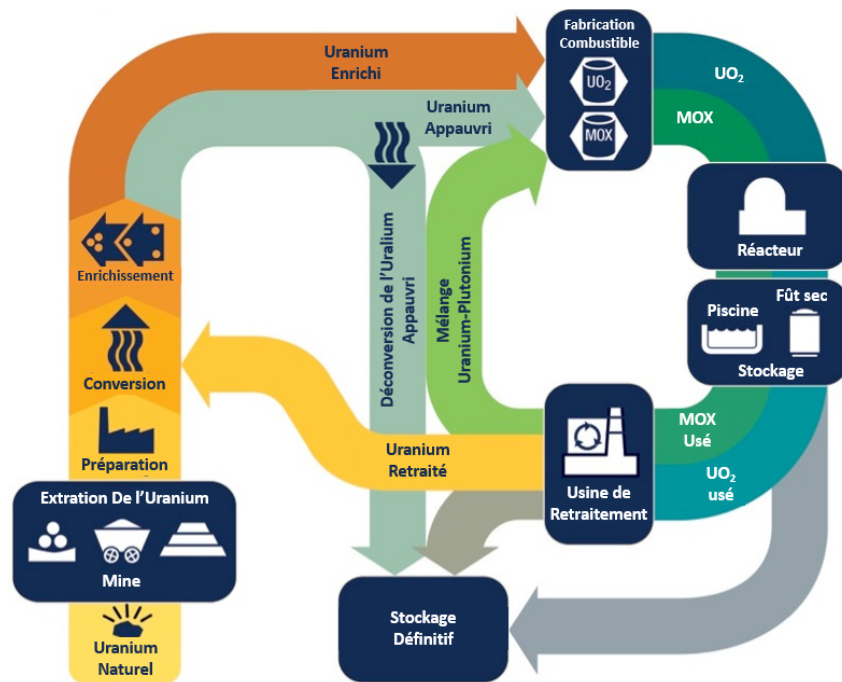


Figure 1 – Représentation simplifiée du cycle du combustible nucléaire, dit "fermé" (NRC, 2018).

Lors de leur irradiation dans le réacteur, les noyaux lourds qui constituent le combustible disparaissent par capture de neutrons ou dans des réactions de fission. A l'issue de sa durée de vie d'environ 4 ans dans le réacteur, seul 6% du combustible initial a été consommé. Ainsi, le combustible utilisé est composé d'environ 94% d'uranium (dont près de 1% d'uranium fissile), 4,9% de produits de fission, 1% de plutonium, ^{239}Pu , principalement issu des réactions de capture de l'uranium fertile et 0,1% d'actinides mineurs (Greneche, 2016). Après un entreposage en piscine, visant à refroidir sa température, le combustible utilisé peut être traité de façon à en extraire l'uranium et le plutonium qui sont valorisables. Les produits de fission ainsi que les autres actinides mineurs sont quant à eux considérés comme des déchets ultimes et sont voués au stockage définitif. A titre d'exemple, l'usine Orano de retraitement de La Hague, en France, dispose d'une capacité de traitement de 1700 tonnes de combustible utilisé par an.

Le MOX (Mixed OXide) est un combustible nucléaire constitué d'un mélange d'oxyde d'uranium, UO_2 , et d'oxyde de plutonium, PuO_2 . Le PuO_2 , hautement radioactif et issu du retraitement du combustible utilisé, joue le rôle de matière fissile tandis que l' UO_2 appauvri, provenant des stocks accumulés en sortie des usines d'enrichissement, constitue la matière fertile. Ce combustible est notamment envisagé pour les futurs réacteurs à neutrons rapides (RNR). A ce jour, il est utilisé dans une trentaine de REP en Europe, dont 22 en France depuis 1987 (Greneche, 2016). En France, l'utilisation du MOX s'inscrit dans la politique de fermeture du cycle du combustible nucléaire (voir figure 1) et répond à plusieurs objectifs :

- Ralentir la consommation et les importations d'uranium fossile. D'après l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire), l'utilisation du combustible MOX dans les REP Français représenterait une économie d'environ 900 tonnes d'uranium naturel par an (IRSN, 2013). A titre de comparaison, la France enrichit aujourd'hui un peu plus de 7 000 tonnes d'uranium naturel chaque année (NEA, 2019).
- Réduire la quantité de déchets radioactifs à entreposer. Bien qu'à ce jour, les REP ne permettent pas de réutiliser le combustible MOX après son utilisation, il est à

noter que l'entreposage d'un assemblage de combustible MOX usé remplace huit assemblages classiques à base d'uranium usés (Greneche, 2016). À terme, les réacteurs RNR devraient permettre de recycler plusieurs fois le combustible en fonctionnant exclusivement à partir du MOX.

Actuellement, l'usine MELOX, exploitée par Orano et située à Marcoule, en France, est l'une des seules installations à produire industriellement des pastilles de combustible MOX. Elle possède une capacité de production de 195 tonnes par an, ce qui en fait le leader mondial de la fabrication de MOX et lui permet d'alimenter les réacteurs Français d'EDF (Électricité De France), environ 120 tonnes par an, et du monde entier. Le procédé employé par l'usine MELOX pour la fabrication des pastilles de combustible MOX est le procédé MIMAS (Micronized Masterblend), représenté schématiquement sur la figure 2. Dans ce procédé, les poudres microniques d' UO_2 et de PuO_2 sont d'abord co-broyées dans un broyeur à boulets, ce qui permet d'obtenir un mélange primaire dont la teneur en oxyde de plutonium s'élève à environ 30% en masse. L'utilisation du broyeur à boulets permet de microniser les agglomérats qui constituent les différentes poudres et de provoquer un mélange plus intime des grains (Nigon et al., 2003). Ce mélange primaire est ensuite dilué dans un mélangeur orbital à vis avec de la poudre d' UO_2 . Cette étape permet d'abaisser la teneur en plutonium afin d'obtenir un mélange secondaire dont la teneur massique correspond à celle recherchée, selon le type de réacteur, autour de 8,5% en France. Le mélange secondaire ainsi homogénéisé est ensuite pressé de façon à obtenir des pastilles dites "cruës" de combustible. Un four de frittage permet ensuite de consolider ces dernières jusqu'à obtenir une densité relative de l'ordre de 95%. Les pastilles frittées sont finalement rectifiées puis inspectées avant d'être gainées dans des tubes qui constituent les crayons de combustible.

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéressera principalement aux premières étapes de mélange et de broyage des poudres qui précèdent la compaction dans le procédé MIMAS.

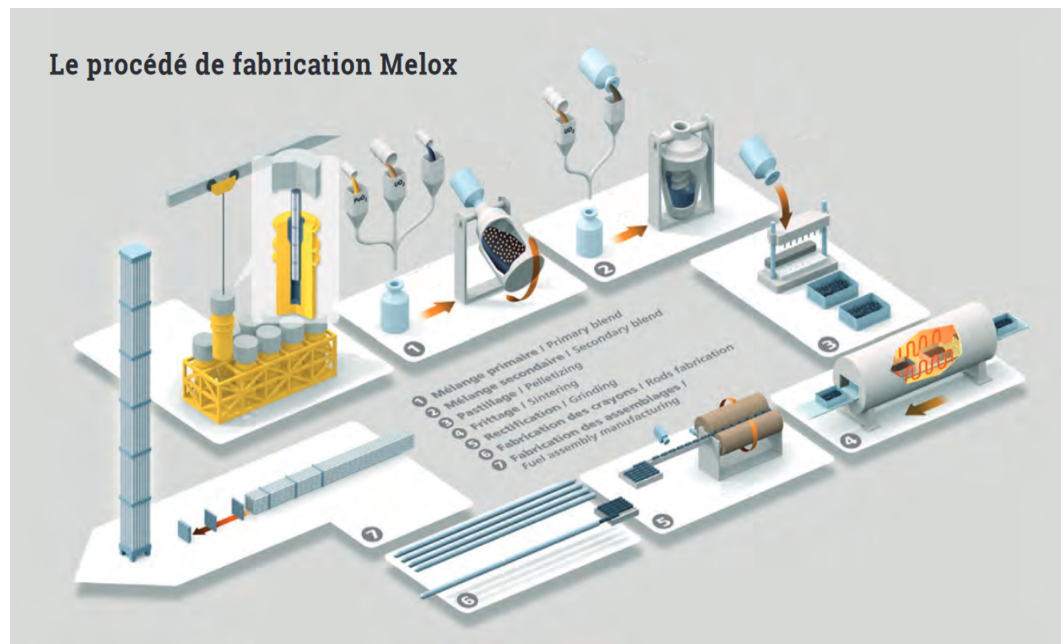


Figure 2 – Représentation simplifiée du procédé MIMAS mis en œuvre à l'usine MELOX pour la préparation du combustible MOX (Orano, 2017).

Objectifs de la thèse

*Que sait du désert celui qui ne regarde
qu'un grain de sable ?*

Erik Orsenna - Madame Bâ

Au delà de la fabrication du combustible nucléaire, les poudres sont mises en œuvre dans un grand nombre de procédés industriels dans des domaines d'application très variés tels que l'agroalimentaire, le pharmaceutique, la métallurgie, la transformation de produits minéraux ou la préparation de ciment ou de peinture. Dans la plupart des cas, les propriétés recherchées renvoient à des caractéristiques globales des poudres, comme leur couleur, leur goût, leur coulabilité, leur biodisponibilité ou leur conductivité thermique ou électrique par exemple. Pourtant, tous les milieux granulaires sont d'abord constitués de grains solides, souvent microscopiques, qui peuvent eux-mêmes être caractérisés individuellement à leur échelle par leur taille, leur forme, leur poids ou encore leur énergie de surface. Ce sont ces propriétés, caractérisant les grains à l'échelle microscopique, qui gouvernent en grande partie le comportement macroscopique des poudres et donc leur aptitude à répondre aux exigences industrielles.

En particulier, le lien entre le comportement rhéologique global d'une poudre et les propriétés physico-chimiques des grains qui la constituent reste toujours mal connu à ce jour. Pourtant la compréhension de tels mécanismes est essentielle pour prédire la coulabilité d'une poudre. En effet, la plupart des opérations unitaires de procédés mettant en jeu les poudres, tels que le broyage, le mélange, la classification, l'enrobage ou encore la granulation, agissent directement sur les caractéristiques des grains élémentaires, en les modifiant ou en les sélectionnant. Un modèle liant la coulabilité d'une poudre aux propriétés de ses grains, permettrait ainsi de mieux anticiper l'effet des différents paramètres opératoires sur le comportement de la poudre résultante. Par exemple, connaissant le lien entre la taille des grains qui constituent une poudre et son comportement en écoulement, il serait alors possible d'anticiper l'effet que produirait une réduction de la taille de ses grains, opérée dans un broyeur à boulets, sur sa coulabilité macroscopique. De même, la connaissance des mécanismes élémentaires qui régissent la coulabilité d'une poudre permettrait de mieux comprendre le comportement rhéologique des mélanges de poudres qui mettent en jeu des grains ayant différentes propriétés morphologiques et chimiques. L'écoulement d'une poudre donnée dépend directement des forces qui agissent entre ses grains, qu'il s'agisse des forces de friction au contact, ou de forces interparticulaires d'origines électriques ou capillaires. Ces forces dépendent elles-mêmes des caractéristiques physico-chimiques des grains. Il semble donc possible de proposer un modèle liant les propriétés des grains et la coulabilité des poudres sur la base de ces interactions interparticulaires.

Dans le cas du procédé MiMAS, les poudres, qui constituent le futur combustible MOX, sont mises en forme à travers des opérations de broyage (mélange primaire) et de mélange (mélange secondaire). Ces deux étapes ont pour but de réduire la taille des grains et de les mélanger afin d'assurer une homogénéité de répartition du plutonium acceptable à l'issue du mélange secondaire. Celle-ci est effectivement d'une grande importance pour la microstructure finale des pastilles frittées, qui est elle-même garante d'un comportement optimal des éléments de combustible sous irradiation dans le réacteur. En effet, la présence de gros amas de teneur élevée en plutonium au sein des pastilles joue un rôle important dans la génération de points chauds et dans le relâchement de gaz de fission dans le combustible irradié (Bouloré et al., 2015 ; Oudinet et al., 2008). La microstructure des pastilles crues ou frittées dépend à la fois de la taille des particules broyées obtenues à l'issue du mélange primaire et des conditions dans lesquelles est réalisé le mélange secondaire. Or, la réduction de la taille des grains et leur réarrangement, au cours des étapes de broyage et de mélange, a également une influence

sur la coulabilité de ces poudres, qui est une propriété critique, déterminant la productivité de chaque étape du procédé de fabrication (Abe et al., 2012). En particulier, la presse utilisée dans le cadre de l'usine MELOX doit permettre de comprimer une dizaine de pastilles simultanément à une cadence industrielle. De plus, la bonne coulabilité des poudres est essentielle pour maîtriser leur comportement dans le mélangeur et ainsi assurer l'homogénéité des mélanges obtenus. L'aptitude des poudres issues du mélange secondaire à bien s'écouler est donc d'une importance capitale, tant pour la capacité de production de l'ensemble du procédé que pour la qualité des pastilles fabriquées. Cependant, le comportement rhéologique d'une poudre donnée n'est pas une propriété intrinsèque, mais est largement susceptible de varier au cours des étapes du procédé. Cela permet donc de justifier l'intérêt porté au contrôle et à la prédiction de la coulabilité à l'issue des différentes opérations unitaires qui mettent en œuvre ces poudres.

Étant donné le prix et la dangerosité des produits mis en jeu dans le cadre du procédé MIMAS, les essais expérimentaux ne peuvent être réalisés qu'à une échelle réduite, dans le cadre d'essais laboratoires. Or le lien entre ces essais expérimentaux, et ceux obtenus dans le cadre du procédé, à l'échelle industrielle, est délicat à appréhender. L'étude des mécanismes élémentaires mis en jeu à travers ces différentes opérations permettra de mieux comprendre leur influence relative sur l'homogénéisation et la coulabilité des poudres au cours du procédé. La compréhension de ces mécanismes est également un prérequis nécessaire pour l'analyse dimensionnelle, dans l'optique d'étudier le changement d'échelle d'un procédé mettant en jeu des écoulements pulvérulents. L'étude du changement d'échelle des équipements, en particulier le broyeur à boulets, est essentielle afin de faire le lien entre les résultats obtenus dans un procédé maquette, en laboratoire et à l'échelle industrielle. Cela permet également de dimensionner au mieux le procédé maquette dans le but de reproduire avec le plus de fidélité possible les conditions rencontrées dans le procédé réel.

L'objectif de cette thèse est de développer un modèle permettant de lier la coulabilité d'une poudre aux propriétés de ses grains élémentaires. Ce modèle sera ensuite appliqué dans le cadre de problématiques industrielles liées à la manutention de poudres à travers des opérations de broyage et de mélange de poudres. En particulier, on cherchera à prédire l'évolution de la coulabilité des poudres au cours du procédé, en fonction des conditions de broyage et de la composition des mélanges. On cherchera également à préciser l'influence de chaque étape du procédé sur l'homogénéité microstructurale des pastilles obtenues. Pour ce faire, une méthodologie permettant de quantifier la qualité des pastilles en termes de microstructure, sera développée. Enfin, on s'appuiera sur les mécanismes étudiés pour proposer des critères de changement d'échelle afin de faire le lien entre les résultats obtenus en laboratoire et le procédé industriel.

Les résultats présentés dans cette thèse ont été obtenus au laboratoire RAPSODEE de l'IMT Mines Albi, avec des poudres inactives reproduisant certaines propriétés des poudres du procédé réel UO_2 et PuO_2 . Celles-ci ont été sélectionnées de façon à disposer d'une large gamme de propriétés en termes d'écoulement et de taille de particules, en particulier. Il s'agit de poudres d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , de zirconium ZrO_2 et d'yttrium Y_2O_3 . Une phase de manipulation est également prévue au laboratoire LN0 de l'installation ATALANTE du CEA Marcoule, en vue de confronter les résultats de la thèse obtenus en inactif avec ceux obtenus à partir des poudres radioactives réelles.

Le premier chapitre présente l'état de l'art des connaissances relatives aux différentes thématiques abordées dans cette thèse. En particulier, une synthèse non-exhaustive des moyens de caractérisation et de prédiction du comportement rhéologique des poudres sera proposée. Les opérations de mélange et de broyage de poudres seront également présentées ainsi que les méthodes de suivi de l'homogénéité et de la réduction de taille des grains au cours de ces opérations.

Le second chapitre permettra de présenter les poudres inactives d'oxyde d'aluminium, de zirconium et d'yttrium qui ont servi pour la phase expérimentale de la thèse. Ces poudres

ont été sélectionnées en tant que simulants des poudres actives d' UO_2 et de PuO_2 . Elles ont fait l'objet d'une caractérisation fine de leurs propriétés d'écoulement comme des propriétés des grains qui les constituent. Les méthodes de caractérisation ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour broyer et mélanger ces poudres seront présentés dans ce chapitre.

Les résultats obtenus au cours de la thèse sont synthétisés dans deux parties qui regroupent respectivement deux et trois chapitres. Chaque chapitre de résultat est présenté sous la forme d'un article publié dans la littérature ou en phase de soumission. Ces chapitres, rédigés en anglais, sont présentés en français et mis en perspective des travaux de thèse au début de chaque partie, puis, les résultats sont discutés et mis en perspective à l'issue de chaque partie.

La première partie, constituée de deux articles, présente un modèle rhéologique permettant de prédire la coulabilité d'une poudre donnée à partir des propriétés des grains qui la constituent. Le modèle proposé, basé sur l'équilibre des forces interparticulaires à l'échelle microscopique et sur l'équation de Rumpf, a été vérifié expérimentalement à partir de différentes poudres brutes, poudres broyées et mélanges de poudres. Il présente en particulier l'avantage de prendre en compte la dispersion de taille des grains.

La seconde partie, constituée de trois articles, présente les applications des travaux réalisés au procédé de co-broyage de poudres. Ce procédé, utilisé pour la préparation du mélange primaire dans le cadre du procédé MIMAS, consiste à broyer et à mélanger simultanément plusieurs poudres en vue d'obtenir un mélange intime. Les propriétés d'intérêt du mélange résultant sont son homogénéité et son aptitude à l'écoulement. Les différents articles présentés dans cette partie visent à prédire l'évolution de la coulabilité et de l'homogénéité au cours du temps de broyage. En particulier, une méthode d'estimation de l'homogénéité, étudiée à différentes échelles d'observations, des poudres co-broyées est présentée. En se basant sur l'ensemble des mécanismes mis en jeu, une analyse dimensionnelle du broyeur à boulets a été réalisée en vue de l'étude du changement d'échelle.

La numérotation des tableaux et des figures est propre à chaque chapitre et se présente sous la forme suivante : "numéro de chapitre . numéro de figure/tableau". Pour des raisons pratiques, chaque chapitre utilise une nomenclature qui lui est propre et qui est présentée à la fin des chapitres correspondants. En revanche, les références bibliographiques sont communes à l'ensemble de la thèse et sont présentées en fin de manuscrit.

Synthèse bibliographique

1.1 Définition et propriétés d'un milieu granulaire

1.1.1 Définitions et terminologie

Une poudre est un milieu composé d'une multitude de grains solides dont les interstices sont occupés par un fluide, le plus souvent de l'air. On parle de milieu granulaire sec lorsque le fluide est entièrement gazeux et de milieu granulaire humide lorsque celui-ci contient au moins une part de liquide. Plus spécifiquement, le terme poudre désigne en général des milieux granulaires dont la taille des particules est comprises entre un et une centaine de micromètres. De la même façon, on peut distinguer les nanopoudres, dont les particules sont de l'ordre de la dizaine ou de la centaine de nanomètres, les solides granulaires, au delà de la centaine de micromètres et enfin les solides divisés, qui présentent des particules de l'ordre du millimètre ou plus. Dans cette thèse, on s'intéresse plus particulièrement aux milieux granulaires secs dont les particules sont le plus souvent microniques, mais peuvent aller de quelques centaines de nanomètres à quelques centaines de micromètres. Les termes "poudre" et "grain" seront régulièrement utilisés en tant que termes génériques pour désigner respectivement un milieu granulaire et les particules solides qui le constituent.

Au sein d'une poudre, le mouvement des grains les uns par rapport aux autres est d'abord soumis à leur poids et aux contacts avec d'autres grains, comme c'est le cas pour n'importe quel autre objet solide. Cependant, lorsque la taille des grains devient inférieure à une certaine taille, aux alentours de cent micromètres, leur poids devient suffisamment faible pour que d'autres interactions, les interactions interparticulaires, se manifestent. C'est pourquoi l'écoulement d'une poudre ne peut pas être simplement assimilé à un écoulement de solides classique, transposé à une autre échelle. Ces interactions interparticulaires sont pour la plupart attractives et génèrent des forces de cohésion, capables de s'opposer à l'écoulement gravitaire des poudres. Ces phénomènes cohésifs deviennent d'autant plus importants que la taille des grains diminue.

Outre leur influence sur l'écoulement des poudres, les forces de cohésion ont également tendance à grouper les grains entre eux. Par exemple, on peut considérer qu'une poudre constituée uniquement de grains de cent nanomètres n'existe pas vraiment en tant que telle puisque les grains élémentaires qui la constituent auront largement tendance à s'agglomérer pour former des particules plus grosses. Ces phénomènes d'agglomération des particules rendent la terminologie inhérente à la description des poudres relativement délicate. Pour cette thèse, les termes "particule" et "grains" seront utilisés de manière générale pour désigner

un élément solide isolé et identifiable qui constitue une poudre. Cependant les termes suivants désignent des éléments plus spécifiques pouvant être distingués de la manière suivante :

Cristallite : particule élémentaire monocristalline, plus petit élément utile pour la caractérisation d'une poudre.

Agrégat : assemblage de cristallites liées par des liaisons attractives fortes, de nature chimique ou résultant de cous formés suite à une calcination ou à un traitement thermique de la poudre. La mise en écoulement d'une poudre ne suffit pas à rompre un agrégat.

Agglomérat : assemblage d'agrégat liés entre eux par des liaisons interparticulaires faibles (forces de Van der Waals, forces capillaires ou forces électrostatiques). Les agglomérats sont susceptibles de se rompre et de se re-former lors de la mise en écoulement de la poudre.

1.1.2 Principales propriétés des grains

1.1.2.1 Taille des grains

Pour une poudre constituée de particules parfaitement sphériques et identiques, la taille des particules peut être simplement décrite par le diamètre d'une particule. En revanche, la définition de la taille des particules se complexifie à mesure que leur forme s'éloigne de la sphère et que la poudre est constituée de grains de tailles et de formes variées. Ainsi, pour la plupart des poudres usuelles, on a recours à divers outils d'analyse morphologique et statistiques pour caractériser la taille des grains. Par exemple, un grain de forme quelconque peut être caractérisé par son diamètre équivalent en volume, qui correspond au diamètre d'une sphère de même volume. En particulier, le diamètre équivalent en volume est le diamètre qui est mesuré directement par les techniques de mesure qui utilisent la diffraction de la lumière telles que la granulométrie LASER, décrite dans le paragraphe 2.1.3.1. De façon analogue, on peut par exemple définir le diamètre équivalent en surface, en périmètre ou en surface spécifique.

En ce qui concerne la variété de la taille des grains qui constituent une poudre, on a généralement recours à la distribution granulométrique qui permet de représenter la fraction en volume ou en nombre de particules appartenant à diverses classes de tailles. Un exemple de distribution granulométrique en volume et en nombre d'une poudre quelconque est représenté sur la figure 1.1. On constate que les deux distributions, caractérisant une même poudre, ont des allures radicalement différentes. En effet, il faudrait un million de particules sphériques de 1 μm pour occuper le volume d'une seule particule sphérique de 100 μm . De ce fait, les fines particules sont plus visibles sur la distribution granulométrique en nombre, tandis que les plus grosses apparaissent plus facilement sur la distributions granulométrique en volume. Différents diamètres caractéristiques peuvent être calculés à partir de ces distributions, comme par exemple le diamètre médian d_{50} ainsi que les premiers et derniers déciles, d_{10} et d_{90} respectivement, qui correspondent aux diamètres tels que 50 % (respectivement 10 % et 90 %) en volume des particules ont un diamètre équivalent inférieur. A partir de ces diamètres caractéristiques, on peut calculer le *span* de la distribution, à partir de l'équation (1.1), qui caractérise son étendue : plus il est élevé, plus la distribution de taille des particules est dispersée.

$$span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (1.1)$$

Enfin, il existe plusieurs diamètres moyens équivalents qui se différencient par leur mode de pondération. Leur forme générale peut cependant être décrite par l'équation (1.2) qui correspond au rapport entre le moment d'ordre $p/(p - q)$ et celui d'ordre $q/(p - q)$ de la distribution (Allen, 1975).

$$d_{p,q} = \left(\frac{\sum f_n(d_i) d_i^p}{\sum f_n(d_i) d_i^q} \right)^{\frac{1}{p-q}} \quad (1.2)$$

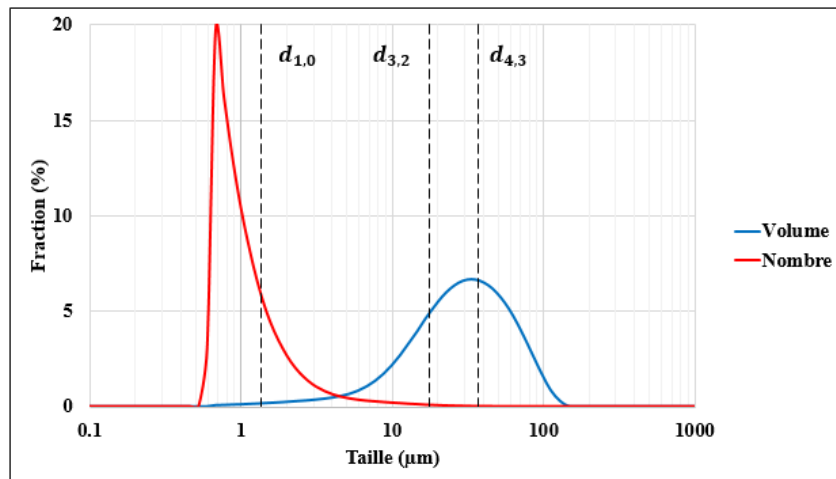


Figure 1.1 – Distributions granulométriques en nombre et en volume d’une poudre quelconque et diamètres moyens caractéristiques correspondant à ces distributions.

où $f_n(d_i)$ correspond à la fraction en nombre de particules de diamètre équivalent d_i et p et q sont des entiers positifs tels que $p > q$.

En particulier, le diamètre $d_{4,3}$, aussi appelé diamètre de De Brouckere correspond au diamètre moyen en volume et est plutôt sensible aux grosses particules. A l’inverse, le diamètre $d_{3,2}$, communément appelé diamètre de Sauter et noté d_s , correspond au diamètre moyen en surface spécifique et est donc sensible à la fraction de fines et moyennes particules. Enfin, le diamètre $d_{1,0}$ correspond, par définition, au diamètre moyen de la distribution en nombre et reflète généralement le diamètre des plus fines entités présentes au sein de la poudre. Les diamètres moyens $d_{4,3}$, $d_{3,2}$ et $d_{1,0}$ correspondant à la distribution représentée sur la 1.1 sont représentés en pointillés.

La taille des particules qui constituent une poudre est un facteur de premier ordre dans l’étude de son comportement rhéologique macroscopique (Lumay et al., 2012). En effet, le poids des particules ainsi que toutes les forces interparticulaires de cohésion dépendent largement de la taille des particules en interaction. Ainsi, une poudre présentant des particules plus fines aura tendance à moins bien s’écouler qu’une poudre plus grossière.

1.1.2.2 Morphologie des particules

Les particules qui constituent une poudre peuvent présenter des formes très variées telles que des sphères, des plaquettes ou des aiguilles, voire des morphologies difformes. Différents descripteurs peuvent être utilisés pour décrire la forme d’un grain. En particulier, le facteur de sphéricité correspond au rapport entre la surface d’une sphère de même volume que la particule et sa surface réelle. On peut également utiliser le rapport de Féret qui correspond au rapport entre le diamètre maximal et le diamètre minimal de Féret qui sont respectivement le plus grand et le plus petit segment pouvant être inclus dans une particule. Lorsque la forme des grains diffère au sein d’une même poudre, on a recours aux propriétés distribuées de la même façon que pour la taille des particules. Outre la forme globale de la particule, la rugosité correspond aux légères irrégularités observées à sa surface lorsque celle ci n’est pas parfaitement lisse. On peut quantifier la rugosité en faisant le rapport entre la surface effective d’une particule et la surface d’une particule lisse de même taille et forme, ou en caractérisant la taille des aspérités observées à la surface. Enfin, la surface spécifique d’une poudre correspond à la surface totale de solide développée par un milieu granulaire ramené à sa masse totale. Il s’agit d’un bon indicateur de la surface engagée dans les

différentes interactions interparticulaires. La morphologie des grains influe sur la coulabilité macroscopique d'une poudre en jouant sur la friction intergranulaire, plus élevée pour des particules plus anguleuses et rugueuses. D'autre part, la morphologie des particules influe sur la surface mise en jeu lorsque deux particules sont en interaction. De ce point de vue, les forces de cohésion interparticulaires sont minimisées lorsque les particules sont sphériques et lisses car il s'agit de la géométrie qui développe le moins de surface pour une particule de taille donnée. La plupart des études expérimentales tendent effectivement à montrer que la coulabilité des poudres est d'autant plus mauvaise que la forme des grains qui la constituent est éloignée d'une sphère (Mellmann et al., 2013).

1.1.2.3 Masse volumique et porosité

Comme indiqué dans le paragraphe 1.1.1, une poudre est constituée d'une phase solide, les grains, et d'une phase fluide, généralement de l'air. On définit la porosité intergranulaire, ou interstitielle, ε , comme le rapport entre le volume dit de "vide" V_{vide} qui correspond aux interstices entre les particules, et le volume total occupé par le milieu, comme indiqué dans l'équation (1.3).

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{vide}}}{V_{\text{vide}} + V_{\text{solide}}} \quad (1.3)$$

Il est ainsi possible de définir la masse volumique d'une poudre à différents niveaux : la masse volumique qui correspond uniquement à la phase solide, dire masse volumique vraie, ρ_s , et la masse volumique qui correspond à l'ensemble du milieu granulaire, la masse volumique apparente, ρ_{app} . La masse volumique vraie dépend de la nature chimique et de la structure cristalline du matériau, elle peut être assimilée à la masse volumique d'un grain si celui-ci ne présente pas de porosité intragranulaire. Il s'agit d'une propriété essentielle pour la coulabilité des poudres car c'est le poids des grains qui leur permet de s'écouler librement sous l'effet de la pesanteur. La masse volumique apparente de la poudre quant à elle dépend de sa masse volumique vraie et également de la structure de l'empilement granulaire, caractérisé par sa porosité (voir équation (1.4)).

$$\rho_{app} = \rho_s (1 - \varepsilon) \quad (1.4)$$

Il est donc possible de définir différentes masses volumiques apparentes en fonction de l'état du lit de poudre. Classiquement on distingue la masse volumique en vrac, ρ_{bulk} , qui caractérise le lit de poudre sans conditionnement particulier, et la masse volumique tassée, ρ_{tap} , qui caractérise le lit de poudre tassé par vibration ou par compression. La variation de masse volumique entre les états en vrac et tassé peut directement être reliée à la compressibilité du lit de poudre qui a un effet important sur sa coulabilité. Une poudre compressible aura en effet tendance à s'écouler plus difficilement qu'une poudre moins compressible, et donc plus compacte (Leturia et al., 2014).

1.1.3 Origine des phénomènes cohésifs : les forces interparticulaires

1.1.3.1 Origine de la cohésion

Le poids des particules, W_p , donné par l'équation (1.5) pour une particule sphérique ne présentant pas de porosités intraparticulaires, est la principale force à l'origine de la coulabilité des poudres. Celui-ci décroît rapidement avec le cube du diamètre des particules, si bien qu'en dessous d'une certaine taille, généralement 100 μm , d'autres forces dites interparticulaires sont susceptibles d'entrer en compétition avec les forces de gravitation.

$$W_p = \frac{\pi}{6} \rho_s g d^3 \quad (1.5)$$

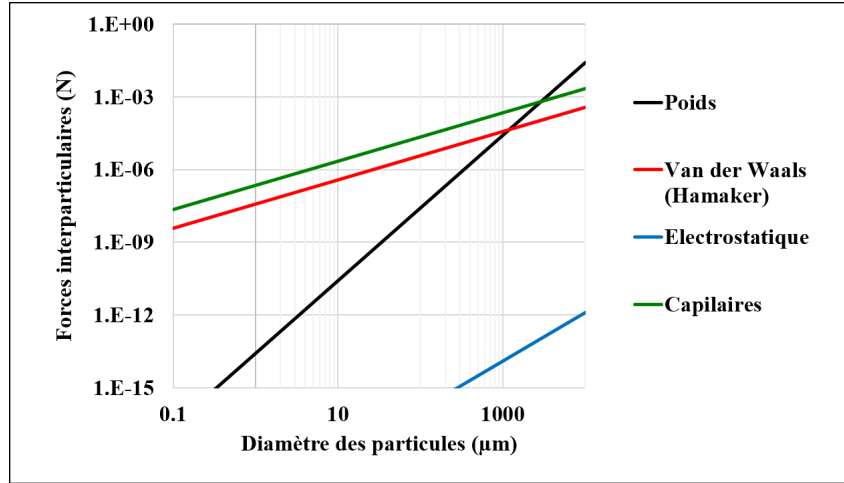


Figure 1.2 – Exemple de forces interparticulaires appliquées entre deux particules sphériques identiques en fonction de leur diamètre pour une constante de Hamaker $H_A = 1,4 \times 10^{-19}$ J, une masse volumique vraie $\rho_s = 5000$ kg m $^{-3}$, une charge spécifique $q = 0,4 \times 10^{-6}$ C m $^{-2}$, une distance interparticulaire $z_0 = 4$ Å, une tension de surface de liquide $\gamma = 0,072$ N m $^{-1}$ (eau) et une constante dipolaire électrique relative $\epsilon_r \approx 1$ (air). Les forces gravitationnelles, de Van der Waals, électrostatiques et capillaires sont calculées à partir des équations (1.5), (1.9), (1.18) et (1.16) respectivement.

où ρ_s correspond à la masse volumique vraie de la poudre, g est l'accélération de la pesanteur et d est la taille de la particule.

La cohésion apparaît dans un milieu granulaire lorsque l'effet des forces d'interactions interparticulaires, F_{IP} , dépasse celui de la gravité, W_p . Les grains ont alors tendance à rester groupés plutôt qu'à se séparer sous l'effet de leur poids opposant ainsi une résistance à l'écoulement gravitaire (Condotta, 2005). Le nombre adimensionnel granulaire de Bond, Bo_g , donné par l'équation (1.6), permet de rendre compte de l'influence relative des forces interparticulaires et du poids pour deux particules données en interaction (Capece et al., 2015; Castellanos, 2005). Une poudre présente en théorie un comportement cohésif à partir du moment où $Bo_g > 1$.

$$Bo_g = \frac{F_{IP}}{W_p} \quad (1.6)$$

Il existe différents types de forces interparticulaires susceptibles d'influer sur l'écoulement d'un lit de poudre. Les forces de Van der Waals, d'origines électrochimiques, constituent la principale interaction interparticulaire car elles sont présentes entre toutes les particules, quelles que soient leur nature chimique et les conditions environnementales. D'autres forces renforçant l'attraction interparticulaire peuvent néanmoins exister selon l'environnement, l'historique et la nature chimique des poudres. Il s'agit principalement des forces capillaires, des forces électrostatiques et des ponts solides (Rumpf, 2012; Seville et al., 2000). Parmi ces différentes forces de cohésion, celles relatives aux ponts solides sont nettement plus importantes que les autres forces interparticulaires (Xie, 1997). Si bien que la mise en écoulement d'un lit de poudre ne suffit généralement pas à rompre les ponts solides formés entre deux particules. C'est pourquoi celles-ci ne seront pas prises en compte en tant que forces interparticulaires ayant une influence sur l'écoulement. Un exemple typique de forces s'appliquant entre deux particules sphériques d'alumine de même diamètre, d , est donné sur la figure 1.2. Le calcul des forces de van der Waals, des forces capillaires, et des forces électrostatiques est détaillé dans les paragraphes 1.1.3.2, 1.1.3.3 et 1.1.3.4.

Table 1.1 – Application numérique de l'équation (1.9) pour deux particules en contact ($z_0 = 4 \text{ \AA}$) de $8 \mu\text{m}$ et $0,5 \mu\text{m}$ avec $H_A = 1.5 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Particules en interaction	d_1	d_2	Force de Van der Waals
petite - petite	$0,5 \mu\text{m}$	$0,5 \mu\text{m}$	$-3.91 \times 10^{-8} \text{ N}$
petite - GROSSE	$0,5 \mu\text{m}$	$8,0 \mu\text{m}$	$-3.68 \times 10^{-8} \text{ N}$
GROSSE - GROSSE	$8,0 \mu\text{m}$	$8,0 \mu\text{m}$	$-62.5 \times 10^{-8} \text{ N}$

1.1.3.2 Forces de Van der Waals

L'interaction de Van der Waals est une interaction intermoléculaire de faible intensité, d'origine électrique qui génère une force attractive à distance entre deux atomes, molécules ou cristaux. L'intensité des forces dépend principalement des propriétés de surface des matériaux et également du fluide, gazeux ou liquide, qui les sépare. Dans certains rares cas de figure, le fluide environnant peut rendre la forces de Van der Waals résultante entre deux particules répulsive (Israelachvili, 2011a). Entre deux particules sphériques, la force d'interaction de van der Waals s'exprime à partir de l'équation (1.7) (Hamaker, 1937).

$$F_{vdw} = -\frac{H_A}{d_1} F_y(x) \quad (1.7)$$

où d_1 correspond au diamètre de la plus petite des deux particules et H_A est la constante de Hamaker qui dépend de la densité volumique d'atomes et de la constante de potentiel interatomique des grains en interaction. Enfin, $F_y(x)$, donné par l'équation (1.8) dépend uniquement des paramètres géométriques $x = z_0/d_1$ et $y = d_2/d_1$, où d_2 correspond au diamètre de la plus grande particule et z_0 est la distance entre les deux particules ; typiquement on prend $z_0 = 4 \text{ \AA}$ (Israelachvili, 2011b).

$$F_y(x) = \frac{y(2x+y+1)}{12} \left(\frac{y}{(x^2+xy+x+y)(x^2+xy+x)} \right)^2 \quad (1.8)$$

Lorsque deux particules sont en quasi-contact, on peut faire la simplification pour $x \ll 1$ qui conduit à l'équation (1.9) (Hamaker, 1937).

$$F_{vdw} \approx F_0 = -\frac{H_A \hat{d}}{24z_0^2} \quad (1.9)$$

où \hat{d} est le diamètre moyen harmonique des particules $\hat{d} = 2d_1d_2/(d_1+d_2)$. L'application numérique de l'équation (1.9), montre que le diamètre de la plus grosse particule d_2 a peu d'influence devant le diamètre de la plus petite particule d_1 . Ainsi, l'interaction de van der Waals entre deux particules de tailles différentes est donc pilotée par la taille de la plus petite particule. Un exemple d'application numérique permettant de mettre en évidence ce phénomène est présenté sur le tableau 1.1.

L'attraction de van der Waals peut également être influencée par d'autres phénomènes :

- L'adsorption compétitive de gaz interstitiel peut renforcer l'attraction entre les deux particules (Xie, 1997).
- La déformation des grains en contact peut également modifier l'attraction de van der Waals en modifiant la surface de contact. Le calcul de la nouvelle surface de contact dépend du régime de déformation : plastique, élastico-plastique ou élastique (Xie, 1997). Connaissant les propriétés mécaniques des grains, tels que leur module d'Young et leur coefficient de Poisson, certains modèles tels que les modèles JKR (Johnson et al., 1971) et DMT (Derjaguin et al., 1975) permettent de prendre en compte l'effet de déformation des particules sur les forces de Van der Waals.

- La présence de ponts liquides entre les particules a une influence sur la constante de Hamaker puisque celle-ci dépend du milieu dans lequel baignent les particules (Megias-Alguacil et al., 2010). Ainsi, la force de Van der Waals résultante doit être calculée en séparant les forces d'attraction correspondant aux surfaces sèches et aux surfaces mouillées des particules. Cependant, dans la majorité des cas, ce sont les forces capillaires qui dominent les interactions en présence de ponts liquides.
- La présence de rugosités en surface des particules influe directement sur l'attraction de Van der Waals suivant deux mécanismes concurrentiels : elles augmentent à la fois le diamètre effectif des particules et la distance interparticulaires. Le premier phénomène ayant tendance à augmenter l'attraction de Van der Waals tandis que le second la réduit. Il existe donc une taille de rugosité optimales permettant de minimiser les forces de Van der Waals, comme on peut le voir sur la figure 1.3 qui représente l'évolution des forces de Van der Waals, calculées à partir de différents modèles décrits ci-après, en fonction de la taille des aspérités considérées. Rumpf propose de prendre en compte l'effet des aspérités des particules en contact avec une paroi en additionnant d'une part la forces d'attraction entre l'aspérité seule et la paroi et d'autre part l'attraction entre la particule seule et la paroi en ajustant la distance entre la paroi et la particule en fonction de la taille de l'aspérité (Rumpf, 1990). Le modèle de Rumpf a ensuite été modifié de façon à évaluer l'interaction entre deux particules rugueuses des diamètres d_1 et d_2 . Xie assimile les aspérités de deux grains en contact à une seule fine particule de diamètre d_{asp} située entre les deux particules comme représenté sur la 1.4 et aboutit à l'équation (1.10) (Xie, 1997).

$$F_{vdw} = \frac{H_A \hat{d}}{12(2z_0 + d_{asp})^2} + \frac{H_A}{12z_0^2} \frac{d_1 d_{asp}}{d_1 + d_{asp}} \frac{d_2 d_{asp}}{d_2 + d_{asp}} \quad (1.10)$$

Chen et al. propose un modèle similaire, représenté par l'équation (1.11), dans lequel le contact entre deux grains repose cette fois-ci sur trois aspérités (Chen et al., 2008), comme décrit sur la figure 1.4.

$$F_{vdw} = \frac{H_A}{12z_0^2} \left[\frac{\hat{d}}{2(H_0/z_0)^2} + \frac{3\hat{d}d_{asp}}{\hat{d} + d_{asp}} \right] \quad (1.11)$$

où H_0 correspond à la distance effective qui sépare les deux particules, pour laquelle l'approximation $H_0 = z_0 + d_{asp}/2$ semble raisonnable (Capece et al., 2015).

1.1.3.3 Forces capillaires

Les ponts liquides apparaissent lorsque les particules sont mouillées ou que l'humidité ambiante est suffisamment élevée, au delà de 65% selon (Visser, 1989) ou 70% selon (Seiss, 1995), pour que de la condensation capillaire se produise entre les grains. Lorsque la quantité de vapeur d'eau adsorbée sur les particules est suffisante, des ménisques liquides peuvent ainsi se former entre les particules renforçant fortement leur attraction. Pour des humidités relatives plus faibles, des forces capillaires peuvent également se manifester sous la forme de couches de vapeur adsorbée à la surface de deux particules en contact (Harnby, 1992). Lorsqu'elles apparaissent, les forces capillaires sont généralement plus intenses que les forces de Van der Waals et dépendent de la géométrie du ménisque, représenté sur la figure 1.5. Néanmoins, la rugosité ou la présence de fines particules entre les grains en interaction peuvent réduire l'intensité des forces capillaires en réduisant la surface effective de contact (Seiss, 1995). Le calcul des forces capillaires fait intervenir la géométrie du ménisque ainsi que la tension superficielle du liquide γ . Pour deux particules de même rayon R les forces capillaires peuvent d'exprimer suivant l'équation (1.12) (Seville et al., 2000).

$$F_c = 2\pi r_2 \gamma + \pi r_2^2 \Delta P \quad (1.12)$$

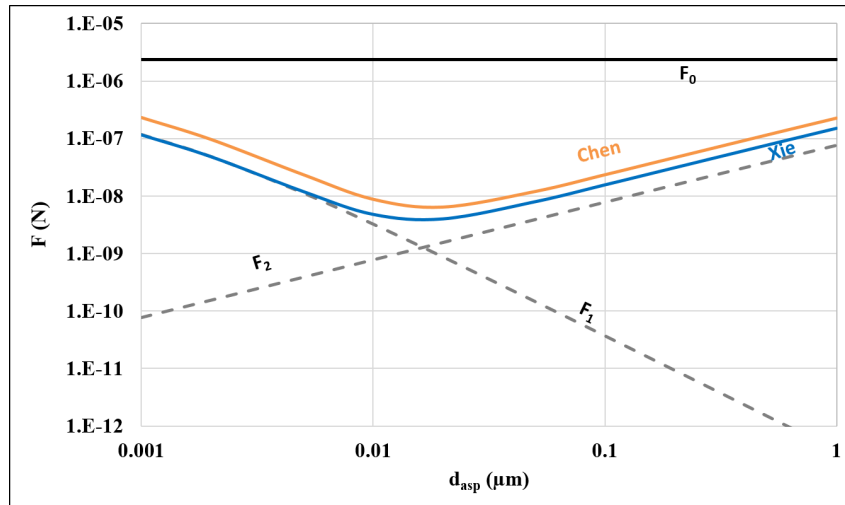


Figure 1.3 – Evolution de la force de Van der Waals appliquée calculée à partir des modèles de Xie (bleu) et Chen et al. (orange) entre deux particules de $30\ \mu\text{m}$ pour une constante de Hamaker $H_A = 1.5 \times 10^{-19}\text{J}$ et une masse volumique vraie $\rho_s = 4000\ \text{kg m}^{-3}$. F_0 représente l'interaction des particules sans aspérités. F_1 et F_2 correspondent respectivement aux interactions grain/grain et grain/aspérités en fonction de la taille des aspérités.

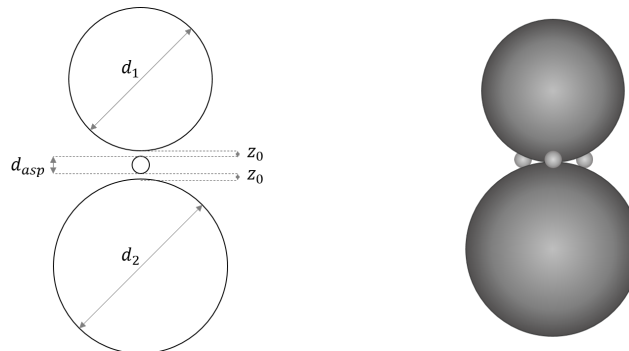


Figure 1.4 – Schématisation du modèle "sandwich" de Xie assimilant les aspérités à une fine particule intercalée entre les deux grains (Xie, 1997) (à gauche), et du modèle de Chen et al. où le contact intergranulaire repose sur trois aspérités (Chen et al., 2008) (à droite).

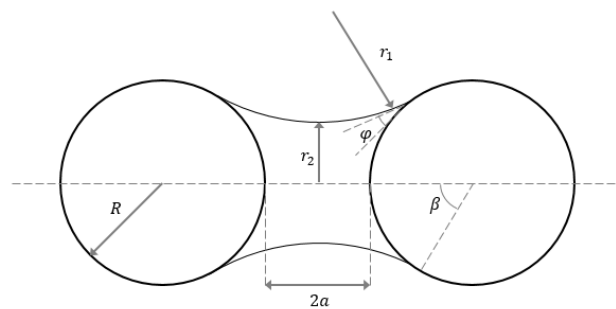


Figure 1.5 – Géométrie d'un pont liquide formé entre deux particules de même rayon R (Seville et al., 2000).

Où r_2 est le rayon de courbure externe (voir figure 1.5) et ΔP correspond au différentiel de pression entre l'intérieur et l'extérieur du ménisque que l'on peut calculer à partir de la loi de Laplace représentée par l'équation (1.13).

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (1.13)$$

où les rayons de courbure interne et externe du ménisque, respectivement r_1 et r_2 , peuvent être déterminés à partir de considérations géométriques suivant l'équation (1.14).

$$r_1 = \frac{R+a}{\cos \beta} - R \quad \text{et} \quad r_2 = (R+a) \tan \beta - r_1 \quad (1.14)$$

où β correspond au demi-angle de ménisque et $a = z_0/2$ est la demi longueur du ménisque, comme représenté sur la figure 1.5.

Finalement, on peut combiner les équations (1.12) (1.13) et (1.14) pour obtenir l'expression complète (1.15) des forces capillaires en fonction de la géométrie du ménisque et de la tension de surface.

$$F_c = \pi \gamma \frac{2t(R+a)}{1-t^2} \left[\frac{2t(R+a)}{2Rt^2 + a(t^2+1)} - 1 \right] \quad (1.15)$$

où $t = \tan \frac{\beta}{2}$.

L'interaction capillaire est maximale lorsque les particules sont en contact ($z_0 = a = 0$). De plus, l'application numérique montre que l'angle de ménisque β n'a pratiquement pas d'influence sur la force calculée ; on peut donc faire le calcul en supposant $\beta \rightarrow 0$. On obtient alors une expression simplifiée de la force capillaire maximale entre deux particules de même diamètre d , représentée par l'équation (1.16) (Seville et al., 2000).

$$F_c \leq F_c^{max} \approx \pi \gamma d \quad (1.16)$$

Bien qu'il existe certains modèles plus complexes, permettant notamment de calculer les forces capillaires pour deux particules sphériques de diamètre différents (Yang et al., 2016), la complexité de la géométrie du ménisque rend le calcul des forces capillaires extrêmement délicat dans le cas de particules non sphériques et rugueuses. De plus, à notre connaissance, il n'existe pas de modèles prenant en compte directement l'humidité ambiante et les propriétés de surface des particules pour calculer les forces attractives générées par les ponts liquides.

1.1.3.4 Forces électrostatiques

Lorsqu'un grand nombre de chocs entre les particules se produisent, comme dans un mélangeur ou au cours d'un transport pneumatique par exemple, des forces électrostatiques peuvent se développer entre les grains ou avec la paroi. Ces forces dépendent de l'humidité ambiante, de la nature des grains et du matériau qui constitue la paroi de leur contenant (Condotta, 2005). Les charges électrostatiques échangées lors des contacts sont d'autant plus élevées que le milieu est sec, c'est à dire lorsque l'humidité ambiante est faible. Lorsque deux particules chargées, de diamètres d_1 et d_2 et portant des charges Q_1 et Q_2 , sont en interaction à une distance $Z_0 = z_0 + 1/2(d_1 + d_2)$ l'une de l'autre, dans un milieu de constante diélectrique relative, ε_r , la force électrostatique $|F_{el}|$ peut s'exprimer à partir de l'équation (1.17).

$$|F_{el}| = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 Z_0^2} = \frac{\pi d_1^2 d_2^2 q_1 q_2}{4\varepsilon_r \varepsilon_0 Z_0^2} \quad (1.17)$$

où ε_0 est la constante diélectrique du vide et q_1 et q_2 sont les charges par unité de surface des deux particules.

Lorsque les deux particules sont identiques, c'est à dire que $d_1 = d_2 = d$ et $q_1 = q_2 = q$, la force électrostatique maximale est atteinte lorsque les particules sont en contact ($D = Z_0$), dans ce cas, la force électrostatique s'exprime à partir de l'équation (1.18).

$$|F_{el}| \leq |F_{el}|^{max} \approx \frac{\pi q^2}{4\epsilon_r \epsilon_0} d^2 \quad (1.18)$$

1.2 Comportement rhéologique d'une poudre

Une caractérisation fine des propriétés morphologiques et physico-chimiques des grains constituant un lit de poudre devrait permettre d'évaluer le rapport entre les forces interparticulaires et le poids et ainsi caractériser l'écoulement. Or, on a vu précédemment (paragraphe 1.1.3) que le calcul de l'intensité de ces différentes forces, même entre deux particules seulement, peut s'avérer très complexe dans le cas de particules réelles, dont la forme est rarement sphérique. De plus, un lit de poudre est constitué d'une multitude de grains présentant des propriétés différentes et dont la caractérisation individuelle est pratiquement impossible. Compte tenu de la diversité et de la complexité des phénomènes mis en jeu à l'échelle microscopique, on a coutume de décrire la coulabilité des poudres à partir de leur comportement global, à l'échelle macroscopique.

Il est important de noter que la coulabilité des poudres n'est pas une propriété intrinsèque de celles-ci. En effet, on a vu dans le paragraphe précédent 1.1.3 que le comportement rhéologique des milieux granulaires pouvait varier en fonction des conditions ambiantes et de l'historique de la poudre. De plus, la coulabilité d'une poudre dépend largement des conditions dans lesquelles elle est sollicitée. En effet, la coulabilité d'une poudre, déterminée en vue de sa mise en écoulement sur une trémie vibrante n'est pas nécessairement liée à son aptitude à être fluidisée ou à son comportement sous compression par exemple. Il existe ainsi autant de méthodes de caractérisation de la coulabilité d'une poudre que de façon de la mettre en œuvre dans un procédé industriel, ce qui explique la grande diversité des appareils et des méthodes existants.

1.2.1 Compressibilité d'une poudre

L'une des propriétés les plus remarquables d'un lit de poudre est sa compressibilité, c'est à dire sa capacité à se comprimer sous l'effet d'une pression normale ou par tassement. La compressibilité d'une poudre dépend des forces interparticulaires, et donc de sa coulabilité. En effet, une poudre fortement cohésive versée en vrac présentera un empilement lâche ; sa compression conduira donc à une réduction importante du volume occupé par le lit de poudre. A l'inverse, une poudre peu cohésive présentera un empilement en vrac relativement compact qui laissera peu de possibilités de réarrangement des grains, la variation de volume engendrée par une compression sera alors nettement moins importante (Leturia et al., 2014). La compressibilité d'une poudre s'exprime à partir des indices de Carr, I_C , ou d'Haussner, R_H , définis par les équations (1.19) et (1.20). Les indices de Carr et d'Haussner dépendent directement des masses volumiques en vrac, ρ_{bulk} , et tassée, ρ_{tap} . La coulabilité d'une poudre est d'autant plus mauvaise ce celle-ci est compressible. On utilise généralement la classification du tableau 1.2 pour estimer la coulabilité d'une poudre à partir de sa compressibilité (Tea, 2015).

$$I_C = 100 \times \left(1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_{tap}} \right) \quad (1.19)$$

$$R_H = \frac{\rho_{tap}}{\rho_{bulk}} \quad (1.20)$$

Table 1.2 – Classification de la coulabilité des poudres en fonction de l'indices de Carr I_C et du rapport d'Hausner R_H .

Aptitude à l'écoulement	I_C	R_H
Excellente	1.00 – 1.11	1 – 10
Bonne	1.12 – 1.18	11 – 15
Assez bonne	1.19 – 1.25	16 – 20
Passable	1.26 – 1.34	21 – 25
Médiocre	1.35 – 1.45	26 – 31
Très médiocre	1.46 – 1.59	32 – 37
Non coulable	> 1.60	> 38

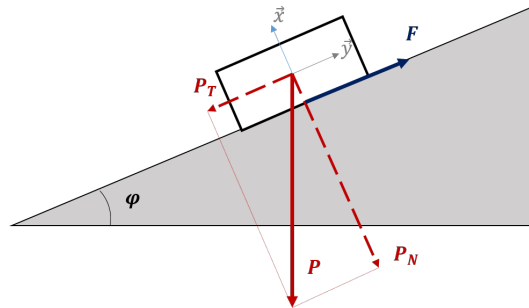


Figure 1.6 – Équilibre d'un talus formant un angle φ , P représente le poids du patin et F la force de frottement statique.

La masse volumique tassée peut être obtenue par tassement successif du lit de poudre ou par compression sous l'effet d'un piston. Les techniques de caractérisation de la compressibilité d'une poudre sont décrites plus en détail dans le paragraphe 1.2.4. En toute rigueur, la masse volumique tassée dépend du nombre de tassement ou de la contrainte normale appliquée. La courbe de compressibilité, obtenue en traçant l'évolution du volume occupé par le lit de poudre en fonction du nombre de tassement, ou de la contrainte appliquée, prend généralement une forme logarithmique, dont les coefficients peuvent également servir d'indicateurs de la compressibilité (Vasilenko et al., 2011).

1.2.2 Angle de talus et frottement granulaire

Lorsque l'on verse une poudre sur un support, celle-ci va prendre la forme d'un tas qui peut être caractérisé par l'angle que forme l'empilement avec le support, appelé angle de talus et qui dépend de la nature de la poudre. En particulier, il existe un angle de talus maximal θ à partir duquel les grains se mettent en mouvement pour dévaler la pente, formant ainsi un nouvel angle de talus plus faible. Coulomb propose de faire l'analogie entre les grains situés à la surface du tas et un patin disposé sur un plan incliné d'un angle φ soumis uniquement à son poids et aux forces de frottements (Nedderman, 1992). La méthode de Coulomb permet de montrer que la condition d'équilibre du tas, représenté sur la figure 1.6 s'écrit suivant l'équation (1.21).

$$|P_T| \leq |F| \quad (1.21)$$

où P_T est la composante tangentielle du poids, $|P_T| = P \sin \varphi$, et F est la force de frottement statique qui est proportionnelle à P_N , la composante normale du poids $|P_N| = P \cos \varphi$. On peut alors définir le coefficient de frottement statique, μ , à partir de l'équation (1.22).

$$|F| = \mu |P_N| \quad (1.22)$$

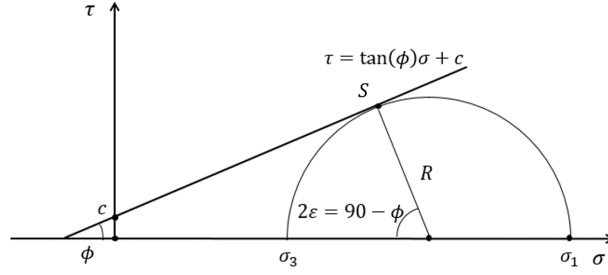


Figure 1.7 – Courbe des lieux de rupture donnée par la relation de Mohr-Coulomb, tracée dans l'espace de Mohr.

d'où on peut déduire la conditions d'équilibre (1.23) sur l'angle φ en combinant (1.21) et (1.22).

$$\tan \varphi \leq \mu \quad (1.23)$$

Ainsi, l'angle de talus maximal θ est directement lié au coefficient de frottement statique, ou coefficient de friction μ à travers l'équation (1.24).

$$\mu = \tan \theta \quad (1.24)$$

En raisonnant en termes de contraintes normales σ et tangentielles τ appliquées sur le lit de poudre, on peut définir le critère de rupture du lit de poudre à partir de la relation (1.25).

$$\tau = \mu \sigma \quad (1.25)$$

Cette relation, appelée critère de Coulomb ne prend pas en compte les forces de cohésion interparticulaires et n'est donc valable que pour les poudres à écoulement libre, c'est à dire pour des poudres qui ne présentent aucune résistance à l'écoulement lorsqu'elles ne sont soumises à aucune contrainte (Seville et al., 2000). En termes d'interactions, une poudre est dite non-cohésive lorsque les forces interparticulaires sont négligeables devant leur poids.

1.2.3 Critère de rupture d'une poudre cohésive

Pour la plupart des poudres dont la taille des grains est inférieure à $100 \mu\text{m}$, les forces interparticulaires génèrent une résistance à l'écoulement supplémentaire qui s'ajoute aux forces de frictions : la cohésion. Pour une poudre cohésive, le critère de rupture de Coulomb s'exprime alors à partir de l'équation (1.26) (Rumpf, 1990 ; Seville et al., 2000).

$$\tau = \mu \sigma + c \quad (1.26)$$

où c représente la cohésion de la poudre qui rend compte des forces interparticulaires (voir paragraphe 1.1.3) et μ est le coefficient de frottement statique qui rend compte de la friction intergranulaire.

Selon la relation (1.26), la contrainte de cisaillement tangentielle à appliquer sur une poudre pour provoquer son écoulement évolue linéairement avec la contrainte de compression normale appliquée. Lorsqu'on trace les couples (τ, σ) qui satisfont la relation de Coulomb, dans l'espace de Mohr, où les contraintes normales sont données en abscisse et les contraintes tangentielles en ordonnée, on obtient la courbe des lieux de rupture. Dans le cas de la théorie de Coulomb, cette courbe est linéaire comme on peut le voir sur la figure 1.7. Sur cette figure 1.7, l'angle ϕ correspond à l'angle de frottement interne qui est directement lié au coefficient de friction interparticulaire μ par la relation (1.27). Pour une poudre à écoulement libre (non-cohésive),

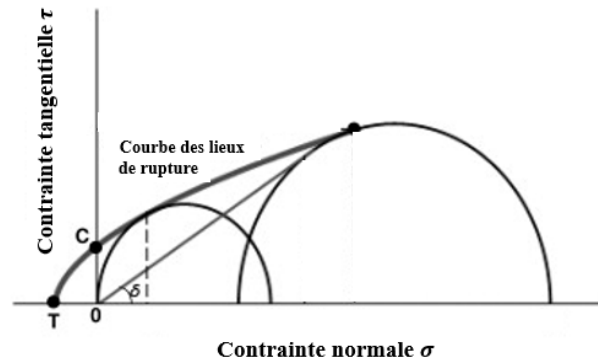


Figure 1.8 – Exemple de courbe des lieux de rupture non linéaire pour une poudre cohésive (Peleg et al., 2010).

ϕ correspond également à l'angle de talus maximal θ défini par l'équation (1.24) (Condotta, 2005). La cohésion c est directement donnée par l'ordonnée à l'origine de la droite.

$$\mu = \tan \phi \quad (1.27)$$

Les cercles de Mohr sont définis comme les cercles tangents à la droite des lieux de rupture et dont les centres se trouvent sur l'axe des abscisses, par exemple, le cercle de Mohr tangent à la courbe des lieux de rupture au point S est représenté sur la figure 1.7. Chaque point situé sur ce cercle correspond aux contraintes appliquées sur la poudre pour chaque angle que forme le talus avec le support, pour une consolidation donnée par l'abscisse du point S (Pouliquen, 2001). Ainsi, les cercles de Mohr permettent de déterminer les contraintes de cisaillement et de compression qui s'appliquent dans tous les plans à partir du couple de contraintes connues dans un plan donné. Les contraintes σ_1 et σ_3 sur la figure 1.7 correspondent respectivement aux contraintes majeure et mineure de consolidation. Il s'agit des contraintes appliquées à la poudre dans les directions principales : orientation unique de la poudre pour laquelle les contraintes tangentielles sont nulles.

La courbe des lieux de rupture donne ainsi accès à la cohésion c , au coefficient de friction μ et aux différentes contraintes de consolidation σ_i . Elle est accessible expérimentalement à partir de la procédure de Jenike, qui sera présentée dans le paragraphe 2.1.2.1. En réalité, la courbe des lieux de rupture n'est pas toujours linéaire, elle peut en effet présenter une allure convexe pour les faibles contraintes normales, comme on peut le voir par exemple sur la figure 1.8. Cette courbure des lieux de rupture aux faibles contraintes est d'autant plus nette que la cohésion de la poudre est élevée. La relation de Warren-Spring, donnée par l'équation (1.28) permet de prendre en compte cette courbure des lieux de rupture et ainsi de mieux correspondre aux données expérimentales pour les poudres cohésives (Vanneste-Ibarcq et al., 2017).

$$\left(\frac{\tau}{c}\right)^n = \frac{T + \sigma}{T} \quad (1.28)$$

Où n est l'indice de Warren-Spring variant entre 1 et 2 et T correspond à la résistance à la traction dont la mesure nécessite un dispositif expérimental spécifique. Le paramètre n dépend de la poudre et doit être ajusté de façon à correspondre au mieux aux données expérimentales (Peleg et al., 2010).

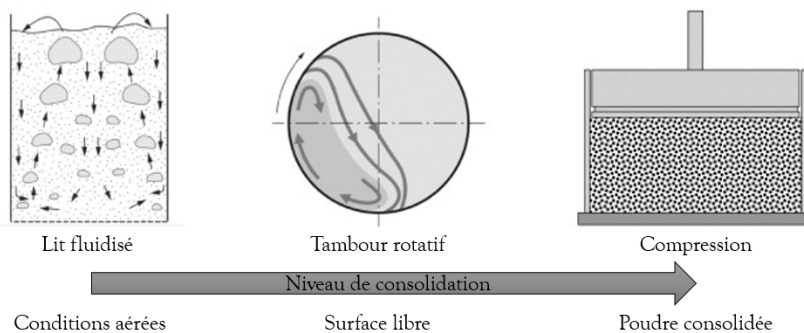


Figure 1.9 – Différents types de méthodes de caractérisation d'un écoulement granulaire (Leturia et al., 2014).

1.2.4 Techniques de caractérisation de la coulabilité d'une poudre

Il existe différents appareils et différentes méthodes permettant de caractériser expérimentalement la coulabilité d'une poudre. Chacun permet généralement de reproduire des conditions spécifiques que la poudre est susceptible de rencontrer lors de sa mise en œuvre dans un procédé donné. Leturia et al. distingue trois grands types de méthodes de caractérisation, représentées sur la figure 1.9, en fonction des conditions de mise en œuvre de la poudre : les tests en conditions aérées, les tests en surface libre et les tests sous consolidation (Leturia et al., 2014 ; Salehi et al., 2017).

Le choix d'une méthode de mesure est critique, en effet, les résultats obtenus par deux méthodes différentes ne convergent pas nécessairement : plus une poudre est cohésive plus elle sera sensible aux conditions de pré-consolidation et il deviendra alors difficile d'établir une corrélation entre les résultats obtenus sur deux appareils différents (Legoix et al., 2017b ; Salehi et al., 2017 ; Vasilenko et al., 2011). Il faut également noter que la courbe des lieux de rupture donnée par les rhéomètres granulaires ne sont que des extrapolations linéaires à partir de quelques points, or la courbe des lieux de rupture n'est pas toujours linéaire pour les poudres cohésives, comme indiqué sur la figure 1.8. Enfin, certaines poudres ont simplement un comportement différent selon les contraintes et les modes de sollicitation auxquels elles sont soumises. C'est le cas, par exemple, des poudres de carbone dont les grains sont très fins mais ont tendance à s'agglomérer, formant ainsi de plus grosses particules. Lorsque ce type de poudre est comprimée, les agglomérats sont rompus et la taille des particules diminue ce qui affecte l'écoulement de la poudre (Leturia et al., 2014). Ainsi, l'écoulement est facile en condition de surface libre mais très difficile lorsque la poudre a été comprimée au préalable.

1.2.4.1 Tests en surface libre

Les mesures en condition de surface libre consistent à tester la poudre dans un espace non-confiné, c'est à dire où au moins l'une de ses surfaces est libre. C'est par exemple le cas du volumétre, communément appelé tap-tap, où la poudre est placée en vrac dans une éprouvette graduée et soumise à un certain nombre de tassements successifs (voir figure 1.10 (a)). La mesure du volume avant et après un nombre suffisant de vibrations donne ainsi accès aux masses volumiques en vrac et tassées et donc à l'indice de Carr, caractéristique de la coulabilité (voir paragraphe 1.2.1). Ce test présente l'avantage d'être simple et rapide à réaliser et n'est a priori pas destructif pour l'échantillon, à l'exception des poudres constituées d'agglomérats très faiblement liés. Cependant, l'incertitude relativement importante sur la lecture du volume ne permet pas de comparer deux poudres dont le comportement rhéologique

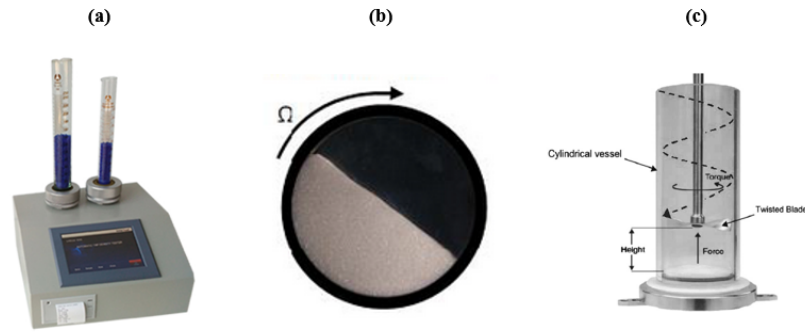


Figure 1.10 – Différents appareils de mesure de la coulabilité des poudres en surface libre, de gauche à droite : (a) tap-tap 0335® (Labulk, Dandong, Chine), (b) rhéomètre tambour GranuDrum® (Granutools, Awans, Belgique), (c) test dynamique FT4® (Freeman, Tewkesbury, UK).

est trop proche. Parmi les tests en surface libre, on peut également citer les différentes mesures d'angle de talus et en particulier l'angle dynamique de talus que l'on peut mesurer dans un rhéomètre tambour. Ce type d'appareil est simplement constitué d'un tambour cylindrique dans lequel la poudre est mise en rotation (voir figure 1.10 (b)), la mesure consistant à déterminer l'angle et l'intensité des avalanches de poudre, par traitement d'image ou par localisation du centre de gravité. La comparaison entre les données obtenues avec ce type d'appareil et d'autres appareils de caractérisation montre bien que la forme des avalanches est liée à la coulabilité de la poudre (Tea, 2015 ; Vasilenko et al., 2011). Enfin, on peut citer les tests qui consistent à mesurer le couple nécessaire pour déplacer une hélice ou une pale au sein d'une poudre non confinée. C'est par exemple le cas du test dynamique proposé par le rhéomètre FT4® (Freeman, Tewkesbury, UK) qui permet de mesurer le couple nécessaire pour déplacer verticalement une hélice en rotation dans le lit de poudre (voir figure 1.10 (c)).

1.2.4.2 Tests en conditions aérées

Les mesures en conditions aérées sont utilisées pour connaître le comportement d'une poudre lors d'un transport pneumatique ou pendant une fluidisation. L'aptitude à la fluidisation des poudres peut être rapidement évaluée à partir de ses propriétés à travers le diagramme empirique de Geldart, représenté sur la figure 1.11, qui fait intervenir la masse volumique vraie des particules ρ_s , celle du gaz environnant ρ_f et le diamètre moyen équivalent en volume des particules \hat{d}_p . Ce diagramme permet de classer les poudres dans quatre groupes distincts : le groupe A qui correspond aux particules fines dont la fluidisation est relativement facile, le groupe B qui correspond aux poudres dont la fluidisation est très facile, le groupe C qui correspond aux particules fines et cohésives dont la fluidisation est difficile et enfin le groupe D qui correspond aux particules grossières qui nécessitent un flux de gaz important pour atteindre la fluidisation. Bien que plusieurs interprétations aient été proposées dans la littérature scientifique, certains auteurs attribuent la transition entre différentes zones du diagramme de Geldart à l'évolution des forces interparticulaires (Molerus, 1982 ; Seville et al., 2000). A titre d'exemple, Molerus a tenté de redéfinir les frontières entre les groupes A, B et C à partir de l'évolution du ratio entre les forces interparticulaires et le poids des particules. L'étude de l'expansion du lit de poudre en fonction de la vitesse de gaz injecté lors de la fluidisation d'un lit de poudre permet donc de caractériser son écoulement (Legoux et al., 2017b). Un dispositif d'aération du rhéomètre FT4® permet également de réaliser des tests d'écoulement dynamique dans un lit de poudre aéré.

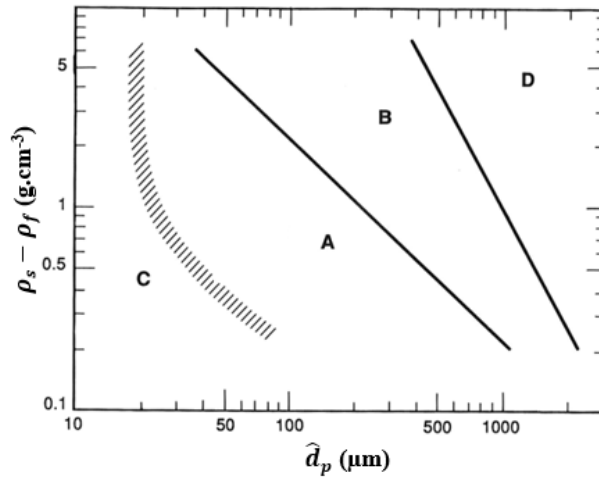
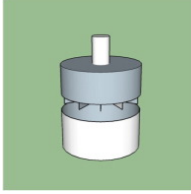
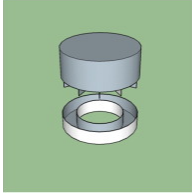
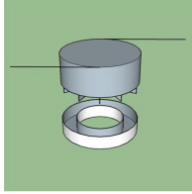


Figure 1.11 – Diagramme de Geldart utilisé pour classer l’aptitude à la fluidisation des poudres.

1.2.4.3 Tests sous consolidation

Les mesures sous consolidation consistent à tester le comportement rhéologique de la poudre lorsque celle-ci est soumise à une contrainte normale de consolidation. Typiquement, les tests de compressibilité peuvent être réalisés dans une cellule fermée dont l’une des surfaces est mobile et fait office de piston de compression. La variation de masse volumique apparente en fonction de la pression normale de consolidation donne ainsi accès à la courbe de compressibilité et aux indices de Carr et au rapport d’Hausner, de façon analogue à un volumétre. Afin de pouvoir négliger les effets de paroi, la cellule cylindrique doit être dimensionnée de façon à ce que son diamètre soit supérieur à 30 fois la taille des particules et que sa hauteur soit au moins deux fois supérieure au diamètre de la cellule (Seville et al., 2012). Le rhéomètre FT4® permet de réaliser des tests de compressibilité dans des cellules de 10 ou 85 ml, pour des pressions de compression allant de 1 à 15 kPa. Par ailleurs, les tests de cisaillement permettent d’obtenir la courbe des lieux de rupture d’un lit de poudre (voir paragraphe 1.2.3), en suivant la procédure standardisée de Jenike (EFCE, 1989) décrite dans le paragraphe 2.1.2.1. Le test consiste à mesurer la contrainte de cisaillement nécessaire pour rompre le lit de poudre sous différentes contraintes de consolidations, afin d’en déduire la courbe des lieux de rupture dont divers indices caractéristiques de l’écoulement, comme l’angle de friction interne, φ , la cohésion, c , ou l’indice d’écoulement, ff_c , peuvent être déduits. L’un des appareils de mesure par cisaillement le plus courant est le rhéomètre à poudre FT4®. La poudre y est insérée dans des cellules cylindriques de volume 1, 10 ou 85 ml et la pression normale appliquée peut varier entre 3 kPa et 15 kPa. Avant chaque test, la poudre est préalablement conditionnée par le passage d’une hélice dans la cellule, cette étape de conditionnement permet de reproduire des conditions d’agencement du lit de poudre similaires à chaque test. La cellule de cisaillement de Schultz a un fonctionnement similaire au FT4® mais fonctionne avec une cellule de forme annulaire. De plus, ce type de rhéomètre permet de travailler avec des pressions de consolidations plus faibles, de l’ordre d’une centaine de Pascals. La cellule de Schultz est donc plus adaptée pour étudier les écoulements en régime de friction pour lesquels le frottement paroi/poudre est prépondérant (Vasilenko et al., 2011). Un autre avantage de la cellule de Schultz est qu’elle permet de réaliser plusieurs tests de cisaillement à différentes pré-consolidations pour un même échantillon, alors qu’il faut remplacer l’échantillon à chaque nouvelle contrainte de pré-consolidation avec le FT4®. Enfin, le PFT® (Ametek Brookfield, Harlow, UK) est un rhéomètre à poudre utilisant la géométrie annulaire des cellules de Schultz avec quelques variations dans la procédure de

Table 1.3 – Différences notables entre les rhéomètres FT4® Freeman, PFT® Brookfield et de Schulze (Koynov et al., 2015).

Rhéomètre	FT4®	PFT®	Schulze
Schéma			
Forme de la cellule	cylindrique	annulaire	annulaire
Volume des cellules	1, 10 et 85 ml	30 ml	43 ml
Type de mesure	couple	couple	force
Emplacement de la mesure	sur le bas du lit de poudre	sur le haut du lit de poudre	sur le haut du lit de poudre

test par rapport à la procédure normalisée de Jenike. En particulier, le premier essai de cisaillement est effectué à la contrainte de pré-consolidation. Les principales différences entre ces trois rhéomètres à poudre sont représentées schématiquement dans le tableau 1.3. En comparant les résultats obtenus sur différentes poudres d'alumine pour chacun de ces trois appareils, Koynov et al. montre que les rhéomètres à poudre sont moins fiables pour des poudres peu cohésives (Koynov et al., 2015). En effet, la variabilité des résultats pour chacun de ces appareils est plus élevée pour les poudres présentant les meilleures aptitudes à l'écoulement. Si chacun des appareils donne des résultats du même ordre de grandeurs pour des poudres cohésives, la transposition des résultats d'un appareil à l'autre semble délicate. En particulier, la valeur de l'angle de friction interne semble être particulièrement sensible à la forme de la cellule.

1.2.5 Prédire de comportement rhéologique d'une poudre

1.2.5.1 Premiers résultats et modèles empiriques

Le lien entre les propriétés microscopiques des grains et la coulabilité macroscopique des poudres a été étudié d'un point de vue théorique et expérimental dans la littérature scientifique. Tous les travaux recensés tendent à montrer que la taille et la morphologie des grains jouent un rôle de premier ordre dans le comportement rhéologique des milieux granulaires. En particulier, Fu et al. a comparé la courbe des lieux de rupture de trois poudres pharmaceutiques de morphologies et de tailles différentes et montre que les deux facteurs influencent largement l'écoulement, bien que la taille des particules semble prépondérante par rapport à leur forme (Fu et al., 2012). En effet, il semblerait que la forme des particules ait une influence significative sur l'écoulement à condition que les distributions granulométriques des poudres soient proches (Mayer-Laigle, 2012). La distribution de tailles et de formes des particules dans un milieu granulaire donné ont également un impact sur son écoulement (Kudo et al., 2020). On remarque en général que la polydispersité détériore la coulabilité d'une poudre car elle fait diminuer la porosité du milieu et donc augmenter le nombre de contacts interparticulaires. Cependant, dans certains cas la présence de particules plus fines, dans les bonnes proportions, peut combler les porosités intergranulaires et ainsi améliorer la compacité du lit de poudre (Legoix et al., 2017b). Les auteurs montrent expérimentalement que cette augmentation de la compacité permet effectivement de réduire l'indice de Carr et donc d'améliorer la coulabilité des lits de poudres, mesurée avec un rhéomètre FT4®.

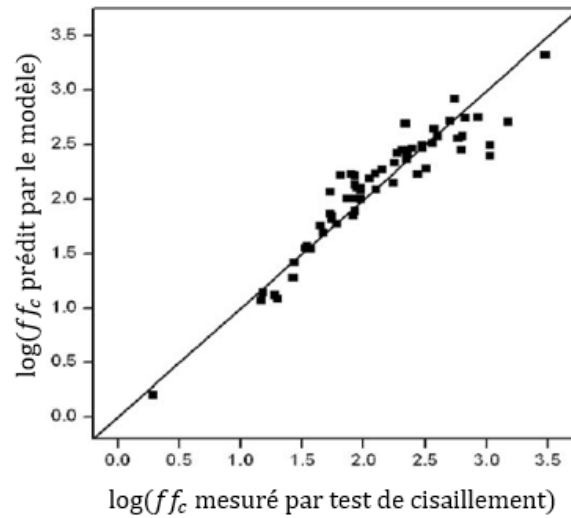


Figure 1.12 – Comparaison entre l'indice d'écoulement mesuré expérimentalement et prédit par le modèle de Yu et al. pour 61 lots de poudres pharmaceutiques (Yu et al., 2010).

Etant donné la complexité des phénomènes physiques mis en jeu, une grande partie des modèles rhéologiques existants sont des modèles empiriques établis à partir d'un grand nombre de données expérimentales. Par exemple, Yu et al. propose un modèle de type "boîte noire" à partir de la caractérisation rhéologique de 23 poudres régulièrement mises en œuvre dans l'industrie pharmaceutique et de 38 mélanges binaires réalisés à partir de ces mêmes poudres (Yu et al., 2010). Les indices d'écoulements obtenus par tests de cisaillement ont ensuite été mis en relation avec les distributions de taille (diamètre de disque équivalent, diamètres de Feret) et de forme (circularité, sphéricité, rapport de Feret) des grains mesurés par granulomorphomètre à travers un modèle en boîte noire basé sur une régression par la méthode des moindres carrés. Ce modèle permet ainsi de prédire la coulabilité de mélanges binaires de poudres en fonction de leur formulation et des propriétés morphologiques des grains qui constituent les poudres élémentaires. Un aperçu des résultats du modèle est donné sur la figure 1.12.

De façon similaire, Wang et al. utilise le rhéomètre à poudre FT4® pour caractériser l'écoulement de 22 mélanges quaternaires de formulations différentes, réalisés à partir de quatre poudres pharmaceutiques. L'auteur montre que la cohésion permet une meilleure corrélation avec la composition du mélange que l'indice d'écoulement (Wang et al., 2016).

De manière générale, les modèles expérimentaux, basés sur des régressions polynomiales sont robustes et permettent de déduire des informations pertinentes concernant le rôle de certaines propriétés physico-chimiques des grains sur le comportement rhéologique de la poudre. Néanmoins, ils peuvent difficilement s'extrapoler pour des poudres différentes et en dehors des gammes de concentration en chacune des poudres constituant le mélange, dans lesquelles les expériences ont été réalisées. C'est pourquoi certains modèles physiques, ou semi-physiques, basés sur l'équilibre des forces interparticulaires ont également été développés.

1.2.5.2 Modèles basés sur l'équilibre des forces interparticulaires

Étant donné que le comportement cohésif des poudres est provoqué par les forces interparticulaires, un certain nombre de modèles ont tenté de relier le comportement rhéologique des poudres aux propriétés des grains à travers le calcul des forces de Van des Waals, capillaires

et électrostatiques. Ces modèles proposent des critères d'écoulement à l'échelle des grains qui correspondent à l'équilibre entre les forces de pesanteur et les forces de cohésions (Li et al., 2004; L. Liu et al., 2008; Tomasetta et al., 2014). Malgré leur bonne adéquation avec les données expérimentales, ces modèles sont difficilement applicables pour prédire la coulabilité d'un poudre quelconque, étant donné leur complexité et la difficulté à mesurer expérimentalement certaines propriétés des grains, telle que leur module élastique par exemple. De plus, la plupart de ces modèles s'appliquent principalement à des poudres monodisperses ou pour lesquelles on assimile la taille de toutes les particules à un diamètre moyen unique.

Le nombre de Bond granulaire Bo_g correspond au rapport entre les forces interparticulaires cohésives et le poids des particules, comme l'indique l'équation (1.6). Ainsi, un nombre de Bond granulaire élevé pour une poudre donnée traduit un comportement cohésif. Or on a vu que les différentes forces interparticulaires, ainsi que le poids des particules, peuvent être estimés à partir de différents modèles présentés dans le paragraphe 1.1.3. Le nombre de Bond granulaire présente ainsi l'avantage de représenter le comportement rhéologique macroscopique des poudres tout en pouvant être calculé à partir des propriétés physico-chimiques des grains. Bien qu'il ne prenne pas en compte la structure de l'empilement ni les forces de friction, différents auteurs ont pu montrer expérimentalement que le nombre de Bond granulaire était bien corrélé à la coulabilité des poudres cohésives. En particulier, Castellanos trouve un lien entre le nombre de Bond granulaire des poudres et leur comportement en fluidisation (Castellanos, 2005). Par ailleurs, plusieurs études expérimentales montrent qu'il existe un lien entre le nombre de Bond granulaire et l'indice d'écoulement mesuré par test de cisaillement (Capece et al., 2015; Huang et al., 2015). Ce lien peut être représenté par une loi puissance, donnée par l'équation (1.29).

$$ff_c = \alpha \cdot Bo_g^{-\beta} \quad (1.29)$$

où les constantes α et β sont supposées indépendantes des poudres utilisées, mais varient suivant l'appareil et le protocole utilisé pour mesurer l'indice d'écoulement.

Dans le cas de poudres polydisperses, Capece et al. propose un nombre de Bond granulométrique Bo_G , représenté par l'équation (1.30), qui permet de prendre en compte l'ensemble de la distribution granulométrique d'une poudre dont les classes sont indexées de 1 à N (Capece et al., 2016).

$$Bo_G = \left(\sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{f_s(d_k) \cdot f_s(d_l)}{Bo_{g,kl}} \right)^{-1} \quad (1.30)$$

où $f_s(d_k)$ (resp. $f_s(d_l)$) représente la fraction surfacique des particules de diamètre d_k (resp. d_l), et Bo_g est le nombre de Bond granulaire simple correspondant à deux particules de diamètres d_k et d_l en interaction.

Cette définition peut être étendue au cas des mélanges de M poudres différentes à travers l'équation (1.31) qui définit le nombre de Bond granulométrique de mélange $Bo_{G,mix}$ (Capece et al., 2016).

$$Bo_{G,mix} = \left(\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{\omega_{i,k} \cdot \omega_{j,l}}{Bo_{g,ijkl}} \right)^{-1} \quad (1.31)$$

où $Bo_{g,ijkl}$ correspond au nombre de Bond granulaire entre une particule de nature i et de taille d_k et une autre particule de nature j et de tailles d_l . Par ailleurs $\omega_{i,k}$ et $\omega_{j,l}$ sont des facteurs de pondération définis par l'équation (1.32).

$$\omega_{i,k} = z_i \cdot f_{s,i}(d_k) \quad \text{et} \quad \omega_{j,l} = z_j \cdot f_{s,j}(d_l) \quad (1.32)$$

où z_i et z_j correspondent respectivement aux fractions surfaciques des poudres de nature i et j au sein du mélange.

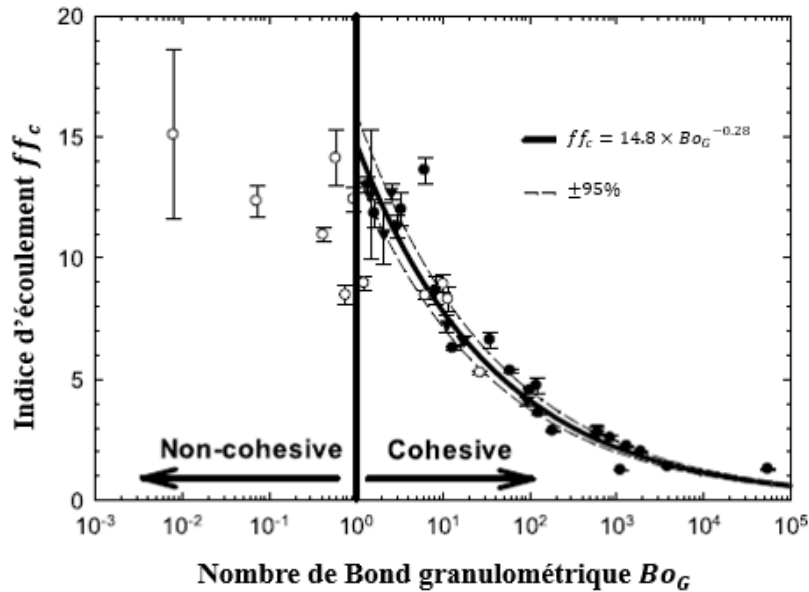


Figure 1.13 – Évolution de l'indice d'écoulement de différentes poudres pharmaceutiques en fonction de leur nombre de Bond granulométriques. La courbe correspond aux prédictions du modèle avec un intervalle de confiance de 95% et les points correspondent aux mesures expérimentales (Capece et al., 2016).

Combinée à l'équation (1.29), la définition du nombre de Bond granulométrique de mélange permet de prédire la coulabilité d'une poudre, ou d'un mélange de poudre, en fonction des propriétés des grains et de la composition. Cela a notamment été montré expérimentalement par Capece et al. dont un aperçu des résultats sont donnés sur la figure 1.13. On remarque que pratiquement tous les points correspondant aux poudres cohésives testées ($Bo_{G,mix} > 1$) sont en accord avec les prédictions du modèle représenté par l'équation (1.29), où les paramètres $\alpha = 27$ et $\beta = 0.3$ ont été ajustés empiriquement. On note également que le modèle n'est plus valable pour des poudres non-cohésives car le rapport forces interparticulaires sur poids que caractérise le nombre de Bond n'est plus représentatif des interactions intergranulaires qui sont alors dominées par le poids et les forces de friction.

Les modèles prédictifs basés sur les forces interparticulaires sont particulièrement intéressants car ils peuvent potentiellement s'appliquer à tout type de poudre dont les caractéristiques physico-chimiques sont connues. Les principales limitations résident dans les hypothèses faites pour calculer les forces d'attraction : particules sphériques, pas de forces électrostatiques ou capillaires etc. De plus, ces modèles ne prennent généralement pas compte de la structure du mélange. En effet, dans un mélange ségrégué, certaines particules ont une probabilité plus grande de se trouver au voisinage l'une de l'autre. Or, par exemple, la pondération du nombre de Bond granulométrique de mélange par les fractions surfaciques (équation (1.32)) n'est valable que pour des mélanges parfaitement homogènes, c'est à dire des mélanges dans lequel la distribution des contacts d'une particule correspond à la composition globale du mélange. En effet, lorsqu'un mélange binaire est constitué à 50% de particules A et à 50% de particules B, le modèle considère qu'une particule sera en contact avec autant de particules A que de particules B, négligeant ainsi tout effet de ségrégation.

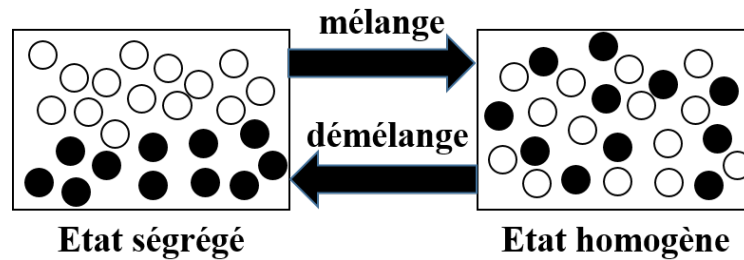


Figure 1.14 – Illustration des états ségrégués et homogènes d'un mélange binaire.

1.3 Mélange et homogénéisation de poudres

L'objectif de l'opération de mélange de poudres est de réarranger de façon homogène ses différents constituants, comme schématisé sur le figure 1.14. Contrairement à un mélange de liquide ou de gaz, l'homogénéisation ne se fait pas sans apport d'énergie significatif au lit de poudre, c'est pourquoi on utilise un mélangeur. L'évolution de l'homogénéité au cours du mélange se fait à travers l'équilibre entre les différents mécanismes de mélange et de ségrégation décrits dans le paragraphe 1.3.1. Cet équilibre entre mélange et dé-mélange évolue à chaque instant et ne dépend que des propriétés d'écoulement de la poudre et des conditions imposées par l'environnement extérieur. Ainsi, l'homogénéité d'un mélange de poudres est également susceptible d'évoluer en dehors de l'opération de mélange, comme lors des phases de transport, de stockage ou de vidange par exemple. L'estimation de l'homogénéité d'un mélange de poudres constitue une difficulté en soi, tant sur le plan technique que mathématique. En effet, cela nécessite l'élaboration d'un protocole rigoureux d'échantillonnage, d'analyse et de traitement des données qui sont décrit dans le paragraphe 1.3.2. Cette section se conclue par l'étude du fonctionnement d'un mélangeur tambour uniaxial au paragraphe 1.3.3 qui représente un cas simple, mais relativement proche des mélangeurs qui seront utilisés pour cette thèse.

1.3.1 Opération de mélange de poudres

1.3.1.1 Mécanismes de mélange

On distingue trois grands mécanismes de mélange : la convection, le cisaillement et la diffusion (Berthiaux, 2002 ; Lacey, 1954).

Mélange par convection : ce mécanisme implique des réarrangements à l'échelle du mélangeur. Il correspond donc à un mouvement d'ensemble au sein du mélangeur, souvent induit par une pale en mouvement. Ce mécanisme nécessite un apport important d'énergie.

Mélange par cisaillement : il s'agit du brassage impliqué par le glissement entre deux couches de particules. Il apparaît, par exemple, à l'extrémité d'une pale. Ce mécanisme est un peu moins efficace à grande échelle que le précédent.

Mélange par diffusion : il s'agit d'un mécanisme de mélange lent qui opère au niveau local et permet une redistribution individuelle des particules.

La structure du mélange final dépend des mécanismes mis en jeu au cours de l'opération de mélange. Par exemple, un mélange ayant été réalisé uniquement par convection conduira à une bonne répartition de chaque constituant au sein du mélangeur mais risque de présenter une mauvaise répartition à l'échelle locale qui conduit à une ségrégation partielle du mélange. La prépondérance de l'un ou l'autre des mécanismes dépend à la fois du type de mélangeur utilisé (voir paragraphe 1.3.1.3) et de la nature des poudres mises en jeu, en particulier de

leurs propriétés d'écoulement. Par exemple, au sein d'une poudre particulièrement cohésive, les particules ont tendance à se déplacer en bloc ou en couches, ce qui favorise le mélange par cisaillement. A l'inverse, les mécanismes de mélange par convection sont plus facilement mis en œuvre pour des lits de poudres à écoulement libre. Les mélanges par diffusion ont plutôt tendance à se produire dans des poudres à distribution granulométriques étalées, où les particules se déplacent de manière individuelle et à une échelle locale (Massol-Chaudeur, 2000).

1.3.1.2 Mécanismes de ségrégation

Les phénomènes de ségrégation reposent principalement sur des différences de tailles, de forme ou de densité des particules qui génèrent des mouvements préférentiels de certaines de ces particules au sein du mélangeur. Ils peuvent aussi bien se produire pendant l'opération de mélange qu'après celle-ci (transport, stockage etc.). On peut identifier trois mécanismes principaux de ségrégation : par trajectoire, par élutriation et par percolation (Berthiaux, 2002) :

Ségrégation par trajectoire : étant donné que le déplacement libre des particules dépend de leur taille et donc de leur poids, on peut s'attendre à une ségrégation par trajectoire dès lors que des particules de tailles différentes se déplacent librement dans le procédé.

Ségrégation par élutriation : dans un mélange contenant des grosses et des fines particules, les plus grosses génèrent par leur mouvement des déplacements d'air qui sont susceptible d'emporter les plus fines et ainsi de modifier leurs trajectoires. Les phénomènes d'envol des plus fines particules dans un lit fluidisé sont également attribués à l'élutriation.

Ségrégation par percolation : il s'agit du mouvement possible des particules les plus fines à travers les espaces interparticulaires présents entre les plus grosses. Ce phénomène est largement favorisé lorsque le système est soumis à des vibrations, mais il existe dès lors que la poudre est en cours de mélange.

De manière générale, les poudres cohésives présentent plus de résistance à la séparation et sont donc plus difficiles à mélanger. En revanche elles sont généralement plus robustes, c'est-à-dire qu'elles sont moins sensibles à la ségrégation. L'homogénéité finale obtenue dans un mélangeur est le résultat d'une compétition entre les différents mécanismes de mélange et la ségrégation. C'est pour cette raison que l'homogénéité ne fait pas nécessairement qu'augmenter au cours du temps dans un mélangeur : on parle dans ce cas de dé-mélange. A titre d'exemple, Mayer-Laigle et al. a observé l'évolution du coefficient de variation, caractérisant l'homogénéité, de mélanges semoule/lactose réalisés au Turbula® T2F. L'homogénéité semble d'abord s'améliorer au cours du mélange pendant les premières secondes, ce que l'on peut attribuer au mécanisme de mélange par convection. En revanche, au bout d'un certain temps, le coefficient de variation se met à osciller ce qui traduit une compétition entre les mécanismes de mélange par diffusion et de ségrégation (Mayer-Laigle et al., 2015).

1.3.1.3 Types de mélangeurs

Il existe quatre principaux types de mélangeurs permettant d'homogénéiser des mélanges de poudres : les mélangeurs convectifs, les mélangeurs à tambour, les mélangeurs statiques et les mélangeurs fluidisés (Berthiaux, 2002).

Les mélangeurs convectifs sont constitués d'une cuve fixe dans laquelle une pale d'agitation, ou une vis mobile, assure le mélange de la poudre. Le principal mécanisme mis en jeu est alors la convection. Les mélangeurs dits à « haut cisaillement » sont des cas particuliers de mélangeurs convectifs : de fortes contraintes γ sont appliquées par les parties mobiles sur la poudre, cela permet de briser une partie des agglomérats pendant le mélange.

Les mélangeurs à tambours sont constitués d'une cuve mobile, mise en rotation suivant un ou plusieurs axes. Dans un tel mélangeur, les mécanismes de cisaillement et de diffusion sont dominants mais entrent en concurrence avec la ségrégation. Les mélangeurs à tambours les plus simples sont de forme cylindrique, mais il existe également des mélangeurs à tambours plus complexes, de forme cubique ou en V, par exemple.

Les mélangeurs statiques n'ont pas de parties mobiles et le mélange se réalise par mise en écoulement gravitaire de la poudre dans le mélangeur. Ces mélangeurs sont généralement utilisés en priorité lorsque la charge de poudre est importante, du fait de leur faible coût de fonctionnement et d'entretien. En revanche, ils nécessitent de fonctionner avec des poudres à écoulement libre.

Les mélangeurs fluidisés peuvent être assimilés à des mélangeurs statiques, dans la mesure où ils ne possèdent pas de parties mobiles. Le mélange est assuré par le passage d'un gaz à travers le lit de particules qui entraîne la fluidisation de celui-ci. À l'état fluidisé, la mobilité des particules est largement accrue, ce qui favorise le mélange. Les turbulences générées lorsque le débit de gaz dépasse le minimum de fluidisation est également bénéfique au mélange. En revanche, ce type de mélangeur est particulièrement sujet aux phénomènes de ségrégation, ce qui conduit à le rejeter lorsqu'il existe des différences morphologiques ou de masses volumiques importantes entre les particules.

Les principaux mélangeurs utilisés dans le cadre du procédé de fabrication du MOX MIMAS, sont le broyeur à boulets, utilisé ici pour le mélange primaire, et le mélangeur Turbula®, pour le mélange secondaire, dans le cadre d'essais en laboratoire. Le broyeur à boulet a pour principale fonction de fragmenter ou désagglomérer les grains, cependant, dans le contexte de la fabrication du combustible MOX, celui-ci peut également être assimilé à un mélangeur convectif à haut cisaillement dans la mesure où cette opération permet également l'homogénéisation du mélange primaire. Le mélangeur Turbula® est un mélangeur à tambour à mouvement triaxial. On peut noter que ces deux mélangeurs sont des variantes plus complexes du mélangeur à tambour uniaxial : dans le broyeur à boulet, on rajoute les éléments broyants avec la poudre, tandis que dans le Turbula® on complexifie le mouvement en rajoutant deux axes de rotation supplémentaires. Le mélangeur à tambour présente l'avantage d'avoir largement été étudié dans la littérature scientifique. Pour ces raisons, le fonctionnement du mélangeur à tambour sera décrit dans le paragraphe 1.3.3. Le fonctionnement du broyeur à boulets et du Turbula® sont quant à eux détaillés dans le chapitre [Matériels et méthodes](#), aux paragraphes 2.2.1 et 2.2.2.

1.3.2 Caractérisation de l'état de mélange

1.3.2.1 État de mélange d'une poudre et échelle d'observation

Lorsque l'on mélange deux poudres A et B (mélange binaire), on peut imaginer différentes configurations extrêmes illustrées sur la figure 1.15 où les poudres A et B sont présentes en proportions égales (Berthiaux, 2002 ; Legoix, 2016) :

Mélange ségrégué : toutes les particules A et B sont regroupées entre elles, comme par exemple avant le mélange.

Mélange aléatoire : chaque particule a la même probabilité de se retrouver à un point donné dans le mélangeur. C'est le mélange que l'on cherche à reproduire idéalement dans un mélangeur industriel.

Mélange parfait (ou idéal) : chaque particule A a pour voisines des particules B. Cet état de mélange n'est pas réalisable en pratique dans un mélangeur de poudres.

Mélange ordonné (ou interactif) : mélange au sein duquel apparaît une organisation stable. La cohésion des poudres est source d'interactions dans le mélange. Ce type de mélange peut paraître homogène à une échelle d'observation plus large.

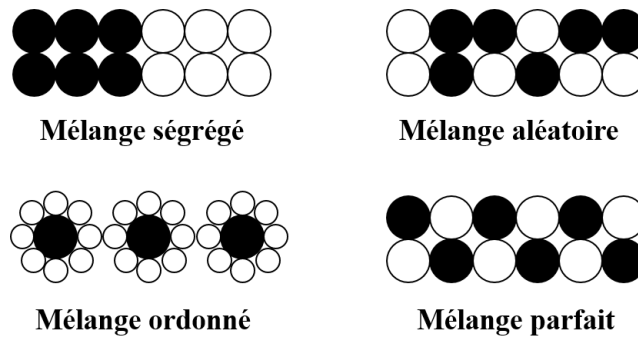


Figure 1.15 – Illustration des états extrêmes pour un mélange binaire.

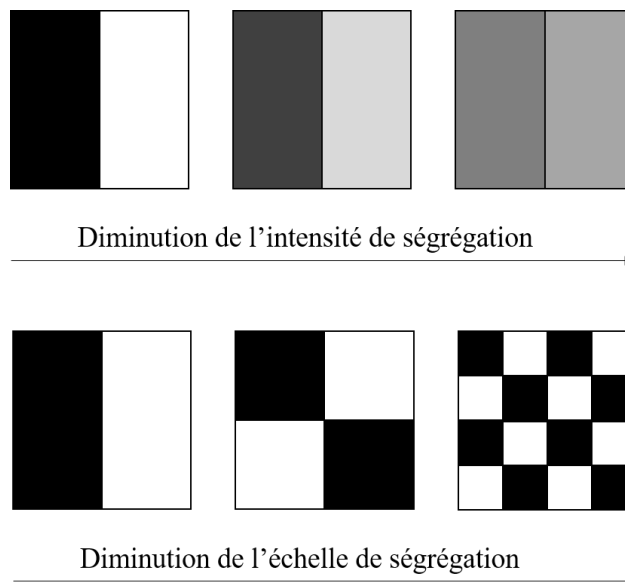


Figure 1.16 – Schématisation de la diminution de l'intensité de ségrégation (haut) et de l'échelle de ségrégation (bas) pour un mélange binaire, conduisant dans les deux cas à une plus grande homogénéité.

L'homogénéité d'un mélange est une caractéristique de l'état de mélange permettant de savoir si on a réalisé un « bon mélange ». Cependant, son estimation constitue généralement une difficulté pour les mélanges de poudres, tant sur le plan pratique que théorique. La caractérisation de l'état de mélange à une échelle donnée dépend de deux termes : l'intensité de ségrégation et l'échelle de ségrégation, représentés schématiquement sur la figure 1.16. Plus ces deux termes sont faibles, plus on se rapproche d'un mélange parfaitement homogène.

L'intensité de ségrégation correspond à l'amplitude des différences de compositions au sein du mélange.

L'échelle de ségrégation correspond à la taille des subdivisions des groupes de particules au sein du mélange. P. Danckwerts définit l'échelle de ségrégation comme « la taille maximale des régions de ségrégation dans le mélange qui pourraient être considérées comme imparfaitement mélangées » (P. Danckwerts, 1953).

Il est important de noter que la notion d'homogénéité d'un mélange est relative à l'échelle d'observation à laquelle on se place. Celle-ci est définie en fonction de l'application du produit final. Plus l'échelle d'observation choisie est fine, plus le mélange homogène sera difficile à réaliser. En particulier, un mélange ne sera jamais homogène si on l'observe à l'échelle d'une

particule (cas extrême). L'échelle d'observation doit donc être choisie de façon à ce que le mélange final présente les propriétés d'usage attendues (Berthiaux, 2002). Dans le cas d'un mélange pharmaceutique destiné à être distribué sous forme de comprimés, la taille d'un comprimé définit l'échelle d'observation ; si les comprimés sont séquables on prend alors la taille d'un demi comprimé. L'échelle d'observation permet de définir la taille des échantillons à sélectionner et ainsi d'établir une procédure d'échantillonnage adaptée (voir paragraphe 1.3.2.4).

1.3.2.2 Intensité de ségrégation

L'intensité de ségrégation correspond à l'amplitude des variations de la composition constatées dans le mélange. La variance, ς^2 , de la composition, qui correspond au carré de l'écart-type ς , est l'outil mathématique le plus couramment utilisé pour évaluer l'intensité de ségrégation. Elle est définie par l'équation (1.33) à partir des différences de compositions w_i constatées entre les échantillons (Berthiaux, 2002).

$$\varsigma^2 = \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^Z (w_i - \bar{\mu})^2 \quad (1.33)$$

où Z est le nombre total d'échantillons dans le mélange, w_i est la teneur en un constituant clé dans l'échantillon i et $\bar{\mu}$ représente la moyenne arithmétique des w_i , soit la composition globale du mélange. On peut noter que la procédure d'échantillonnage ne permet pas toujours d'avoir accès à la teneur w_i de l'ensemble des Z échantillons possibles dans le mélange. En particulier, si la technique mise en œuvre pour mesurer la composition des échantillons est destructive, on peut être conduit à définir un nombre restreint $\mathcal{N} < Z$ d'échantillons. Dans ce cas, qui représente la majorité des cas, on ne peut pas parler de mesure directe de l'homogénéité mais seulement d'estimation de l'homogénéité. Pour la suite de ce paragraphe, nous allons considérer qu'il est toujours possible d'avoir un échantillonnage exhaustif des Z échantillons possibles. On peut ensuite appliquer aux résultats des correctifs d'ordre statistiques, détaillés au paragraphe 1.3.2.4, qui permettent de tirer des conclusions à partir d'un nombre restreint \mathcal{N} d'échantillons.

La variance est toujours comprise entre 0 et 1, la valeur 0 indiquant une intensité de ségrégation nulle et donc un mélange parfaitement homogène. En pratique on peut la borner plus précisément entre deux cas limites : la variance du mélange totalement ségrégué, soit la variance maximale théorique, représentée par l'équation (1.34), et la variance du mélange aléatoire qui est la variance minimale théorique, représentée par l'équation (1.35).

$$\varsigma_0^2 = w(1 - w) \quad (1.34)$$

où w correspond à la teneur réelle du constituant clé au sein du mélange. On note que $w = \bar{\mu}$ pour un échantillonnage exhaustif si celui-ci n'introduit pas de biais, on dit alors que l'échantillonnage est juste.

$$\varsigma_r^2 = \frac{w(1 - w)}{n} \quad (1.35)$$

où n correspond au nombre de particules dans un échantillon.

Ainsi, la variance du mélange final est toujours comprise entre la variance du mélange aléatoire et la variance du mélange ségrégué ($\varsigma_r^2 \leq \varsigma^2 \leq \varsigma_0^2$). On remarque qu'à une échelle d'observation donnée, plus le nombre de particules est élevé, plus la variance minimale théorique est faible. D'où l'intérêt de mélanger en broyant, ce qui permet d'augmenter le nombre de particules et ainsi d'améliorer l'homogénéité potentiellement atteignable à une échelle donnée.

Etant donné qu'il peut être difficile d'accéder au nombre de particules présentes dans l'échantillon, n , on peut également exprimer la variance du mélange aléatoire en fonction de

Table 1.4 – Indices de mélange fréquemment utilisés dans la littérature pour caractériser l'intensité de ségrégation d'un mélange de poudre.

Auteurs	Indice	Evolution au cours du mélange
(Rose, 1959)	$M_1 = 1 - \frac{\varsigma}{\varsigma^0}$	$0 \rightarrow (M_1 < 1)$
(Lacey, 1954)	$M_2 = \frac{\varsigma_0^2 - \varsigma^2}{\varsigma_0^2 - \varsigma_r^2}$	$0 \rightarrow 1$
(Ashton et al., 1966)	$M_3 = \sqrt{\frac{\ln \varsigma_0^2 - \ln \varsigma^2}{\ln \varsigma_0^2 - \ln \varsigma_r^2}}$	$0 \rightarrow 1$

la masse m de l'échantillon en faisant intervenir la distribution granulométrique du mélange. Pour un mélange binaire de deux poudres A et B de compositions massiques respectives w et $(1 - w)$, la variance du mélange aléatoire peut s'exprimer par l'équation (1.36) (Seiss, 1995; Stange, 1954).

$$\varsigma_r^2 = \frac{w(1-w)}{m} \left(w \sum_i f_{B,i} m_{B,i} + (1-w) \sum_i f_{A,i} m_{A,i} \right) \quad (1.36)$$

où $f_{A,i}$ et $f_{B,i}$ sont les fractions massiques de la classe i au sein des deux poudres A et B respectivement, et $m_{A,i}$ et $m_{B,i}$ correspondent respectivement à la masse d'une particule de poudre A et B de la classe de taille i .

La définition des variances minimales et maximales théoriques permet de définir différents indices de mélange, en comparant leurs valeurs à celle de la variance mesurée. Les principaux indices de mélange utilisés dans la littérature sont regroupés dans le tableau 1.4.

Le coefficient de variation CV , défini par l'équation (1.37) comme étant le rapport entre l'écart-type ς et de la moyenne $\bar{\mu}$, peut également être utilisé pour qualifier l'intensité de ségrégation. Un mélange parfaitement homogène correspond à un CV de 0%. Dans l'industrie pharmaceutique, par exemple, l'un des critères règlementaires utilisés pour la libération d'un lot sur le marché est que le CV du mélange doit être strictement inférieur à 6%. Cependant, le CV maximal acceptable doit toujours être choisi en fonction de l'application et de l'échelle d'observation.

$$CV = \frac{\varsigma}{\bar{\mu}} \quad (1.37)$$

On peut définir le coefficient de variation théorique minimal CV_r à partir de la variance théorique minimale ς_r^2 . Si l'on a accès à la distribution de taille et la masse volumique des agglomérats, des agrégats et des cristallites, la définition du σ_r^2 à partir de l'équation (1.36) permet de calculer le coefficient de variation théorique minimal aux différentes échelles $CV_r^{[aggl]}$, $CV_r^{[agreg]}$ et $CV_r^{[crist]}$. En comparant ces différentes valeurs au coefficient de variation mesuré, on peut ainsi déterminer si le mélange a lieu à l'échelle des agglomérats, des agrégats ou des cristallites. A titre d'exemple, Seiss utilise le tamisage à sec, la granulométrie LASER et la diffraction des rayons X pour obtenir, respectivement, la taille des agglomérats, des agrégats et des cristallites pour un mélange de poudres d' UO_2 et de CeO_2 . Le coefficient de variation mesuré à partir de l'analyse chimique des échantillons se situe entre la valeur du $CV_r^{[agreg]}$ et du $CV_r^{[aggl]}$, ce qui signifie que l'homogénéisation se fait à une échelle inférieure à celle des agglomérats (Seiss, 1995).

1.3.2.3 Échelle de ségrégation

La variance est un bon outil pour caractériser l'homogénéité d'un mélange mais elle ne permet pas de tenir compte de sa structure interne, c'est-à-dire de l'échelle des ségrégations (définie précédemment dans le paragraphe 1.3.2.1). C'est pourquoi on a également recours à

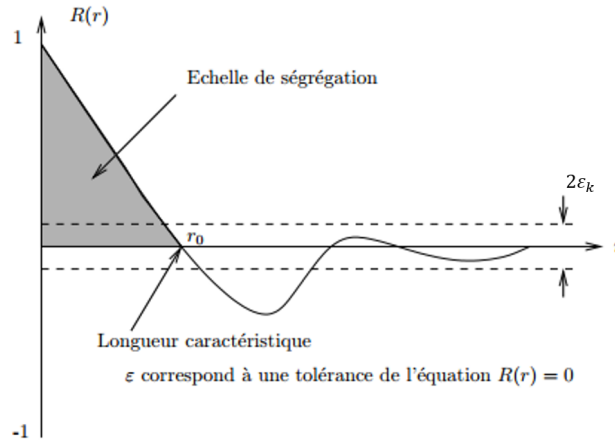


Figure 1.17 – Exemple d'autocorrélogramme $R(r)$ pour un mélange.

la fonction d'autocorrélation $R(r)$, définie par l'équation (1.38).

$$R(r) = \frac{\sum_{i=1}^{Z-r} (w_i - \bar{\mu})(w_{i+r} - \bar{\mu})}{\sum_i (w_i - \bar{\mu})^2} \quad (1.38)$$

Où r est la distance entre deux échantillons dans l'espace ou le temps et Z le nombre total d'échantillons dans la poudre. En traçant la fonction $R(r)$, comme sur la figure 1.17, on obtient un autocorrélogramme qui permet d'identifier la longueur caractéristique de mélange, r_0 , définie comme la plus courte distance à laquelle la fonction d'autocorrélation s'annule. Cette longueur caractéristique correspond à la distance à partir de laquelle les composition w_i de deux échantillons sont statistiquement indépendantes. En pratique on considère que la fonction d'autocorrélation est nulle lorsque sa valeur est inférieure à un seuil ε_k en valeur absolue. Ce seuil, défini par l'équation (1.39), dépend du nombre d'échantillons Z et du niveau de confiance k toléré.

$$\varepsilon_k = \frac{1}{Z} \pm \frac{k}{\sqrt{Z}} \approx \pm \frac{k}{\sqrt{Z}} \quad (1.39)$$

On peut également définir l'échelle de ségrégation L_0 à partir de l'équation (1.40) comme étant égale à l'aire sous la courbe entre 0 et r_0 .

$$L_0 = \int_0^{r_0} R(r) dr \quad (1.40)$$

De façon analogue, on peut également calculer l'échelle de ségrégation sous forme d'un volume V_0 à partir de l'équation (1.41).

$$V_0 = 2\pi \int_0^{r_0} r^2 R(r) dr \quad (1.41)$$

L'exploitation de la fonction d'autocorrélation permet donc de définir la distance entre les échantillons à prélever (supérieure à r_0) ainsi que leur taille (supérieure à V_0), de façon à caractériser correctement l'homogénéité des mélanges. La limite de cette fonction d'autocorrélation est qu'elle ne permet de caractériser la structure de mélange que suivant une seule dimension, qui correspond soit au temps, soit à la distance séparant deux échantillons. Il existe néanmoins des modèles, tels que les modèles de Geary ou de Moran, qui permettent d'évaluer la corrélation spatiale entre différents échantillons (Oliveau, 2017). Ces modèles

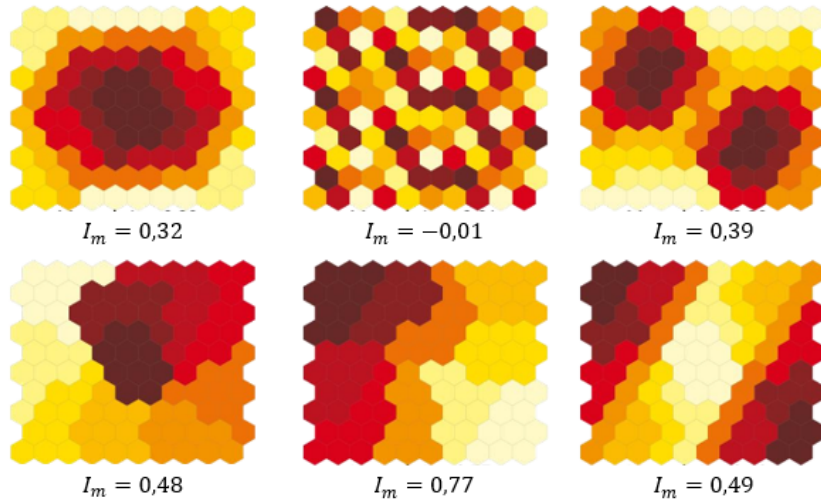


Figure 1.18 – Indices de Moran I_m calculé pour différentes configurations fictives par Oliveau (Oliveau, 2017).

sont principalement utilisés en épidémiologie ou dans les études démographiques afin de déterminer si la présence d'une qualité dans une zone du territoire rend sa présence plus ou moins probable dans les zones voisines. L'indice de Moran, défini par l'équation (1.42), prend une valeur comprise entre -1 et 1 qui caractérise la corrélation spatiale entre les différentes zones :

- La valeur 0 indique qu'il n'y a pas de corrélation entre les échantillons.
- Une valeur comprise entre 0 et 1 indique une corrélation positive : la composition des échantillons voisins est significativement proche.
- Une valeur comprise entre -1 et 0 , plus rare, indique à l'inverse une corrélation négative : la composition des échantillons voisins est significativement différente.

A titre d'exemple, les indices de Moran associés à différentes configurations spatiales fictives sont représentées figure 1.18. Bien que ces outils soient initialement développés pour les études géographiques, Mayer-Laigle utilise l'indice de Moran pour déterminer la distance caractéristique à partir de laquelle deux échantillons sont statistiquement indépendants sur une plaque bipolaire composite afin de détecter la présence d'amas anormaux de polymère (Mayer-Laigle, 2012).

$$I_m(r) = \frac{\mathcal{Z} \sum_i \sum_j w_{r,ij} (w_i - \bar{\mu}) (w_j - \bar{\mu})}{\sum_i \sum_j w_{r,ij} \times \sum_i (w_i - \bar{\mu})^2} \quad (1.42)$$

Dans l'équation (1.42) $w_{r,ij}$ correspond aux éléments de la matrice de voisinage W_r qui comporte autant de colonnes et de lignes que d'échantillons espacés d'une distance r . La matrice de voisinage est remplie uniquement de 0 et de 1 , la valeur occupée par l'élément $w_{r,ij}$ situé ligne i et colonne j vaut 1 si l'échantillon i est voisin de l'échantillon j et 0 sinon. Cette définition oblige la matrice W_r à respecter quelques propriétés : les éléments de sa diagonale sont nécessairement nuls $\forall i, w_{r,ii} = 0$ et la matrice est symétrique $\forall (i, j), w_{r,ij} = w_{r,ji}$ (Mayer-Laigle, 2012). A titre d'exemple, les matrices de voisinages correspondant aux distances $r = 1$ et $r = 2$ pour un mélange découpé en 9 échantillons suivant deux dimensions sont représentées sur la figure 1.19.

1.3.2.4 Protocole d'échantillonnage

Le terme échantillon désigne une entité sélectionnée, de taille définie, qui correspond à une subdivision du mélange. La mise en place d'un protocole d'échantillonnage doit permettre

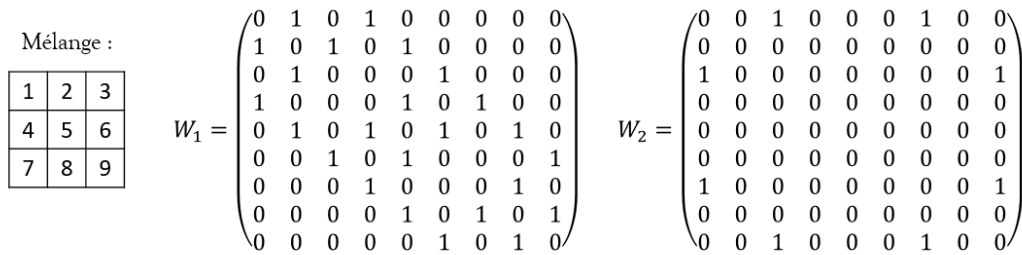


Figure 1.19 – Exemple de matrices de voisinages associées à un espace découpé en deux échantillons suivant deux dimensions. Les matrices sont calculées pour des distances $r = 1$ (W_1) et $r = 2$ (W_2).

de définir le nombre et la taille des échantillons ainsi que la méthode permettant leur intégration. Il est important de noter que l'échantillonnage n'implique pas systématiquement un prélèvement. En effet, certaines techniques comme l'analyse d'image en ligne permettent de s'affranchir du prélèvement, mais nécessitent tout de même la définition d'un protocole rigoureux d'échantillonnage.

Taille des échantillons : la taille des échantillons prélevés doit correspondre à l'échelle d'observation, définie préalablement dans le paragraphe 1.3.2.1, qui dépend de l'application d'usage du mélange. La taille des échantillons est également contrainte par la technique d'analyse et la méthode de prélèvement, si ce dernier est nécessaire.

Loi d'intégration des échantillons : l'intégration des échantillons consiste à sélectionner les zones du mélange où seront prélevés les échantillons. L'intégration doit suivre une loi bien définie. Les lois d'intégration les plus courantes sont l'intégration au hasard, l'intégration systématique avec implantation du hasard et l'intégration stratifiée au hasard. Ces différents types lois sont schématisées sur la figure 1.20.

Intégration au hasard : toutes les zones d'intégration sont sélectionnés au hasard dans le mélange.

Intégration systématique avec implantation du hasard : toutes les zones sont sélectionnées à une distance régulière, le premier point étant sélectionné au hasard comme origine.

Intégration stratifiée au hasard : le mélange est divisé en cellules de même taille, supérieure à la taille d'un échantillon et une zone d'intégration est ensuite sélectionnée au hasard eu sein de chaque cellule.

Nombre d'échantillons : dans l'idéal, un échantillonnage devrait être exhaustif, de façon à obtenir une précision maximale. Or, si la précision d'un échantillonnage s'améliore avec le nombre d'échantillons prélevés, son coût ainsi que le temps consacré à l'estimation de l'homogénéité augmente également. De plus, la plupart des méthodes d'analyse d'échantillons sont destructives, ce qui limite le nombre d'échantillons possibles. Certaines techniques d'analyse permettent cependant de réaliser un échantillonnage exhaustif et non-destructif en utilisant l'analyse en ligne. C'est par exemple le cas de certains microscopes, caméras, ou d'autres techniques comme le Raman qui peuvent être instrumentés de façon à analyser la composition d'un échantillon passant sur une bande transporteuse. Par exemple, Muerza et al. a mis en place un dispositif d'analyse en ligne de la composition d'un mélange aspirine / semoule à partir d'analyse d'images obtenues avec une caméra numérique (Muerza et al., 2002). Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure 1.21. Ce type d'échantillonnage peut être considéré comme exhaustif à partir du moment où l'on considère que l'épaisseur de la couche de poudre déposée sur la bande est négligeable. Ammarcha utilise un dispositif similaire pour caractériser en temps quasi-réel un mélange de différentes

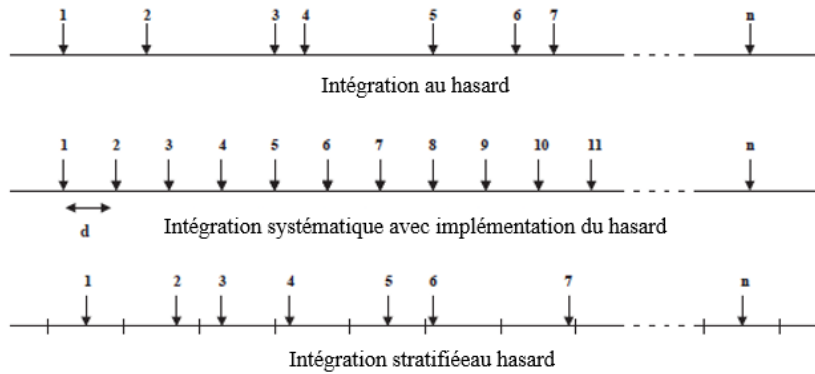


Figure 1.20 – Illustration des différentes techniques d’intégration pour un échantillonnage sur une dimension (Mayer-Laigle, 2012).

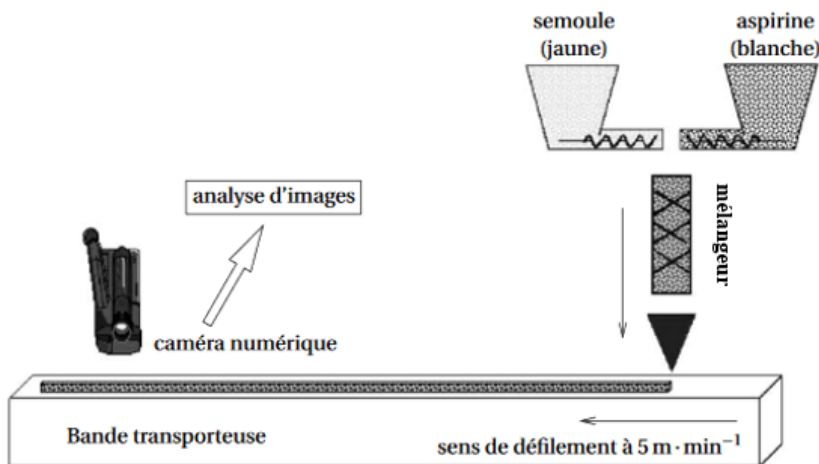


Figure 1.21 – Exemple de dispositif expérimental en ligne permettant d’estimer l’homogénéité d’un mélange semoule/aspirine à partir d’un échantillonnage exhaustif et non destructif (Muerza et al., 2002).

semoules réalisé dans un mélangeur continu (Ammarcha, 2010). Dans le cas d’un mélangeur continu, l’analyse en ligne en temps réel de la composition est essentielle pour développer une méthodologie de contrôle commande sur un procédé.

Dans le cas où l’échantillonnage ne peut pas être exhaustif, le nombre d’échantillons choisi doit donc satisfaire un nombre minimal d’échantillons à prélever pour obtenir une mesure d’homogénéité la plus représentative possible. Il s’agit donc de définir l’erreur maximale acceptable pour la connaissance de la qualité du mélange. En d’autres termes, on doit définir à quel niveau de confiance on souhaite pouvoir établir l’estimation. On a donc recours à l’inférence statistique qui correspond à l’étude des conclusions établies à partir d’un échantillon d’une population et du degré d’exactitude de ces conclusions.

Si un mélange peut être divisé en \mathcal{Z} échantillons au total, alors on appelle moyenne vraie, $\bar{\mu}$, la moyenne des \mathcal{Z} échantillons et variance vraie, ζ^2 , la variance associée. Les valeurs de $\bar{\mu}$ et ζ^2 sont inconnues et correspondent à un échantillonnage exhaustif, en particulier, $\bar{\mu}$ est également la composition globale du mélange. En sélectionnant un nombre \mathcal{N} d’échantillons parmi les \mathcal{Z} possibles ($\mathcal{N} < \mathcal{Z}$), on peut déterminer une moyenne expérimentale, $m(w)$, et

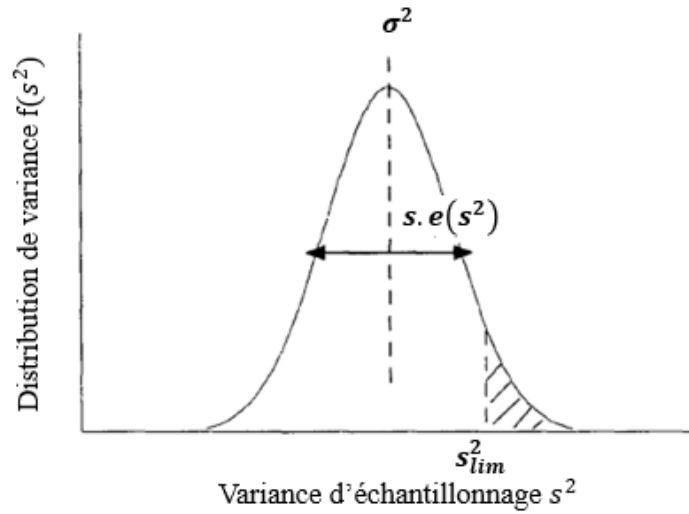


Figure 1.22 – Courbe de distribution de variance pour une série d'estimations de la variance d'échantillonnage.

une variance expérimentale ou variance d'échantillonnage, $s^2(w)$, définis respectivement par les équations (1.43) et (1.44).

$$m(w) = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} w_i \quad (1.43)$$

$$s^2(w) = \frac{1}{\mathcal{N} - 1} \sum_{i=1}^{\mathcal{N}} (w_i - m(w))^2 \quad (1.44)$$

A priori, rien ne permet de dire si la variance mesurée $s^2(w)$ est la même que la variance vraie ζ^2 . Cependant, plus \mathcal{N} est élevé, c'est à dire proche de \mathcal{Z} , plus on a de chances de se rapprocher de la variance vraie. En répétant un grand nombre de fois l'échantillonnage de \mathcal{N} échantillons, on peut établir une distribution de la variance $f(s^2)$. Si la méthode d'échantillonnage est juste, c'est à dire qu'elle n'introduit pas de biais, la courbe représentative de la distribution de variance devrait admettre un pic centré en ζ^2 et on peut alors calculer l'écart-type de la variance $s.e(s^2)$ comme sur l'exemple de la figure 1.22. On peut également évaluer la probabilité d'obtenir une variance supérieure à une valeur limite s_{lim}^2 en calculant l'aire sous la courbe de distribution à partir de cette valeur limite, qui correspond à la surface hachurée sur la figure 1.22. En pratique, la distribution de variance peut être estimée en faisant l'hypothèse qu'elle suit une loi normale ou une loi du χ^2 selon le nombre d'échantillons sélectionnés (Massol-Chaudeur, 2000) :

- Si $\mathcal{N} > 50$, on peut considérer que la distribution de variance suit une loi normale qui vérifie l'équation (1.45) où t_S est obtenu à partir des tables de distribution de t-Student, sa valeur dépend de \mathcal{N} et du niveau de confiance accepté. L'écart type de la variance peut alors être calculé à partir de l'équation (1.46) qui stipule que la précision de l'échantillonnage augmente proportionnellement au carré du nombre d'échantillons, N .

$$s^2(w) = \zeta^2 \pm t_S \times s.e(s^2) \quad (1.45)$$

$$s.e(s^2) = s^2(w) \sqrt{\frac{2}{\mathcal{N}}} \quad (1.46)$$

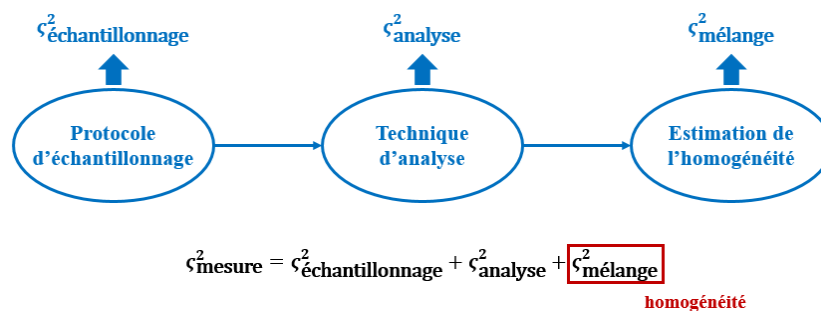


Figure 1.23 – Résumé de la procédure complète d'estimation de l'homogénéité.

- Si $\mathcal{N} < 50$, la loi du χ^2 sera plus adaptée pour estimer la distribution de variance. Dans ce cas, il est possible de déterminer, pour un niveau de confiance α donné, l'intervalle de confiance $IC_{1-\alpha}(\sigma)$ dans lequel se trouve la variance vraie à partir de l'équation (1.47). Les valeurs de $\chi_{\alpha/2}^2(\mathcal{N}-1)$ et $\chi_{1-\alpha/2}^2(\mathcal{N}-1)$ sont obtenues à partir des tables de distribution du χ^2 . On note que contrairement à une loi normale, les bornes de cet intervalle ne sont pas symétriques. Tout comme pour la distribution de Student, la précision de l'échantillonnage augmente avec le nombre d'échantillons N .

$$IC_{1-\alpha}(s) = \left[s\sqrt{\frac{\mathcal{N}-1}{\chi_{\alpha/2}^2(\mathcal{N}-1)}} \quad ; \quad s\sqrt{\frac{\mathcal{N}-1}{\chi_{1-\alpha/2}^2(\mathcal{N}-1)}} \right] \quad (1.47)$$

1.3.2.5 Procédure d'estimation de l'homogénéité

Une fois le protocole d'échantillonnage défini, on choisit la technique d'analyse qui va permettre de mesurer la composition en un composant clé des différents échantillons. Toutes les techniques de caractérisations (gravimétriques, colorimétriques, chimiques, spectroscopiques etc...) peuvent être envisagées. Le choix d'une technique d'analyse se fait en fonction de sa précision, du coût et du temps de mesure, du fait qu'elle soit destructive ou non et également de sa capacité à analyser des échantillons à l'échelle d'observation souhaitée. En particulier, la limitation de la taille d'un échantillon pour une technique d'analyse donnée peut amener à reconsidérer l'échelle d'observation de façon à trouver un compromis. Lorsque tous les échantillons sont analysés, l'accès à la composition des différents échantillons permet finalement d'estimer l'homogénéité du mélange à partir des différents estimateurs présentés dans les paragraphes 1.3.2.2 et 1.3.2.3. La procédure complète d'estimation de l'homogénéité est résumée sur la figure 1.23. On note que la variance mesurée ζ_{mesure}^2 est en réalité la somme des variances imputables à la procédure d'échantillonnage $\zeta_{\text{échantillonnage}}^2$ d'origine mathématique, à la technique d'analyse ζ_{analyse}^2 d'origine technique et de la variance réelle du mélange $\zeta_{\text{mélange}}^2$ qui correspond à l'homogénéité recherchée. Une procédure d'estimation de l'homogénéité rigoureuse doit donc minimiser la variance due au protocole d'échantillonnage et celle due à la technique d'analyse, de façon à mesurer au mieux l'homogénéité du mélange.

1.3.3 Étude du mélange dans un mélangeur à tambour uniaxial

Un mélangeur à tambour est simplement constitué d'une cuve cylindrique contenant la poudre, mise en rotation à l'horizontale autour de son axe longitudinal. Comme indiqué précédemment, on peut noter que le broyeur à boulets est un mélangeur à tambour uniaxial dans lequel des galets, ou d'autres types d'éléments broyants, sont introduits dans la cuve

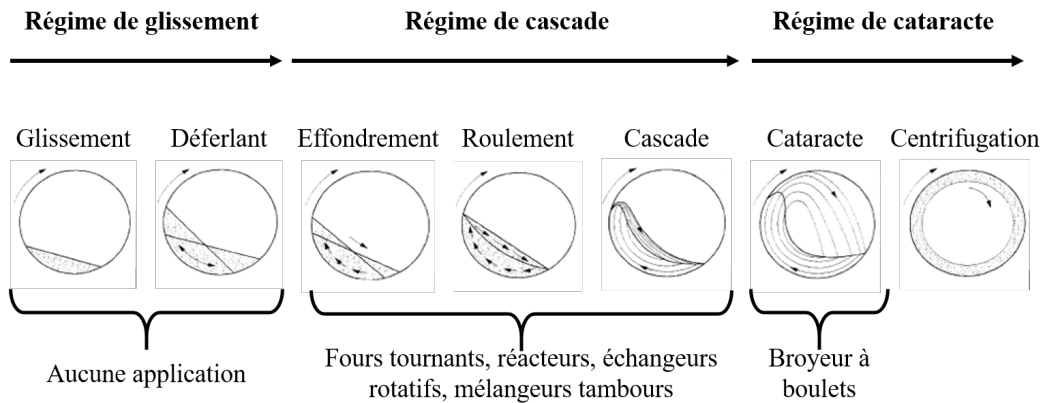


Figure 1.24 – Illustration des différents régimes d’écoulement dans un mélangeur à tambour et applications usuelles (Mellmann, 2001).

avec la poudre. De même, le mélangeur Turbula® peut être assimilé à un mélangeur à tambour animé d’un mouvement triaxial plus complexe.

La dynamique de mélange dans un mélangeur à tambour dépend du régime d’écoulement de la poudre dans la cuve en rotation qui dépend lui-même, principalement, de la vitesse de rotation de la cuve, du coefficient de friction au niveau de la paroi et du taux de remplissage de poudre. Mellmann propose une classification en trois régimes généraux et sept sous-régimes, représentés sur la figure 1.24, allant du régime de glissement à la centrifugation (Mellmann, 2001). Selon le régime d’écoulement, différents mécanismes de mélange et de ségrégation peuvent prendre place. Par exemple, les régimes peu énergétiques de glissement sont plus propices au mélange par diffusion et à la ségrégation par roulement. En régime de cascade, le mouvement relatif des différentes couches de poudre génère un mélange par convection. Enfin, en régime très énergétique de cataracte, le grand nombre de collisions entre particules peut provoquer une ségrégation du mélange par élutriation et/ou par percolation. À partir de considérations théoriques, et en s’appuyant également sur des données expérimentales, Mellmann établit les critères de transition entre chaque régime à partir du taux de remplissage volumique de poudre dans la cuve de mélange f , du coefficient de friction de la paroi μ_w et du nombre de Froude Fr qui correspond au rapport entre la force centrifuge et la gravité. Pour un mélangeur à tambour uniaxial, le nombre de Froude est donné par l’équation (1.48). Pour un nombre de Froude égal à 1, la force centrifuge est de la même magnitude que le poids de la poudre, ce qui correspond donc au régime de centrifugation.

$$Fr = \frac{\omega^2 D}{2g} \quad (1.48)$$

où ω est la vitesse angulaire de rotation de la jarre, D est son diamètre et g est l’accélération de la pesanteur.

Les transitions entre les régimes les plus énergétiques, d’effondrement à centrifugation, semblent dépendre principalement du nombre de Froude et du taux de remplissage de la cuve. En revanche, les transitions entre les régimes de glissement et de cascade semblent plutôt dépendre du coefficient de frottement aux parois et du taux de remplissage. Les critères de transition entre les différents régimes et sous-régimes identifiés par Mellmann, pour des particules de sable de diamètre proche d’un demi millimètre, sont représentés sur la figure 1.25. L’étude montre par ailleurs que la taille des particules n’a de réelle influence que sur les transitions entre les régimes faiblement énergétiques, de glissement à effondrement, pour une gamme de particules ayant un diamètre variant d’un demi à quelques millimètres (Mellmann, 2001).

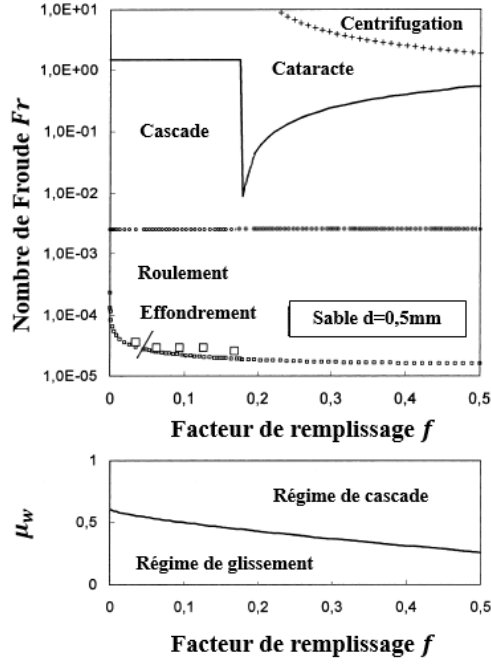


Figure 1.25 – Critères de transition entre les différents régimes d'écoulement du sable dans un mélangeur à tambour en fonction du nombre de Froude Fr , du facteur de remplissage f et du coefficient de frottement à la paroi μ_w .

Etant donné que le remplissage des poudres dans le mélangeur se fait le plus souvent à la verticale, il existe en général un fort gradient de concentration dans la direction axiale d'un mélangeur à l'état initial. Or le mélange axial est clairement l'étape limitante lors du mélange de poudres dans un mélangeur à tambour horizontal (Marigo et al., 2012). Certains auteurs ont pu montrer que le mélange axial dans un mélangeur à tambour est principalement contrôlé par les mécanismes de diffusion qui sont les plus lents et que l'on peut modéliser par la seconde loi de Fick, représentée par l'équation (1.49) (Chaudhuri et al., 1971; Hogg et al., 1966; Shoji et al., 1973).

$$\frac{\partial w(x, t)}{\partial t} = D_F \frac{\partial^2 w(x, t)}{\partial x^2} \quad (1.49)$$

où $w(x, t)$ est la concentration massique en composant clé à l'instant t et à la position x qui représente la distance axiale par rapport à l'extrémité de la cuve et D_F est le coefficient de diffusion exprimé en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ que l'on suppose indépendant de la concentration et du temps. Dans cette équation, le temps t peut être converti en nombre de révolutions de la cuve N_t puisque la vitesse de rotation de la cuve ω reste constante, ce qui conduit à l'équation (1.50).

$$\frac{\partial w(x, N_t)}{\partial N_t} = D'_F \frac{\partial^2 w(x, N_t)}{\partial x^2} \quad (1.50)$$

où le nouveau coefficient de diffusion D'_F est exprimé en $\text{m}^2 \text{rot}^{-1}$.

Hogg et al. ont étudié expérimentalement l'évolution au cours du temps de l'état de mélange d'un mélange binaire de billes de verre blanches et jaunes, de morphologies identiques, dans un mélangeur à tambour rotatif uniaxial. Les résultats expérimentaux, représentés par les points sur la figure 1.26, sont en excellent accord avec les prédictions théoriques, représentées par les courbes continues, basées sur la résolution de l'équation de diffusion (1.50). Afin d'améliorer la cinétique de mélange, il semblerait donc qu'il soit préférable de remplir les poudres dans le sens transversal de la cuve, en la remplissant à l'horizontal par exemple, de

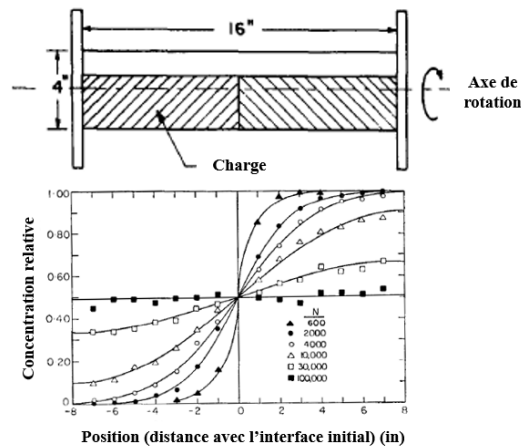


Figure 1.26 – Teneur d’un mélange binaire en fonction de la position longitudinale dans un mélangeur à tambour pour différents nombres de tours. Les points représentent les données expérimentales et les courbes continues représentent les prédictions théoriques du modèle de diffusion (Hogg et al., 1966).

façon à favoriser les mécanismes de mélange par convection plutôt que par diffusion. A partir de simulation DEM, Marigo et al. a simulé l’évolution de l’état de mélange d’un mélange binaire dans un mélangeur à tambour rotatif, à partir de différentes configurations initiales. L’indice de ségrégation S utilisé dans cette étude est calculé à partir de la distribution des contacts, il vaut 2 pour un mélange totalement ségrégué et 1 pour un mélange homogène. Les simulations numériques, représentées figure 1.27, montrent effectivement que la cinétique d’homogénéisation est nettement plus rapide lorsque la cuve est initialement remplie dans le sens transversal que dans le sens axial (Marigo et al., 2012).

1.4 Broyage de poudres

Une parole sage est plus cachée que l’émeraude. Pourtant on la trouve auprès d’humbles serviteurs qui broient le grain.

Ptahhotep, Enseignements, -2400 av. J.C.

Le broyage est une opération unitaire de procédé par laquelle on cherche à réduire la taille des grains qui constituent une poudre en apportant l’énergie mécanique nécessaire pour les fracturer. La physique de fracturation d’un grain solide, décrite dans le paragraphe 1.4.1, est relativement bien connue, notamment grâce aux travaux réalisés dans le cadre de l’industrie minérale à partir du milieu du XX^e siècle. La difficulté à prédire le résultats d’une opération de broyage vient généralement du fait de la diversité de taille, de forme voir même de dureté des différents grains qui constituent une poudre. Dans la pratique, on utilise classiquement des modèles basés sur les bilans de population, décrits dans le paragraphe 1.4.2, qui permettent d’anticiper l’évolution de la distribution granulométrique des poudres au cours de l’opération de broyage. Enfin, dans le cadre de la préparation du combustible MOX, outre le broyage de la poudre, le broyeur a également pour fonction secondaire de mélanger différentes poudres. On parle alors de co-broyage lorsque deux ou plusieurs poudres sont introduites simultanément dans la cuve avec pour objectif de broyer et d’homogénéiser le mélange simultanément. L’évolution de l’homogénéité de poudres co-broyées est abordée dans le paragraphe 1.4.3.

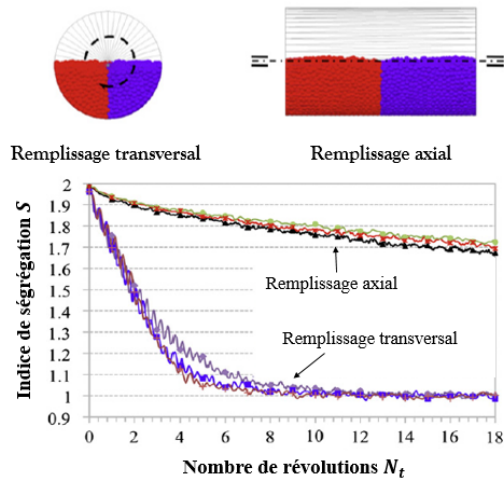


Figure 1.27 – Simulation numérique de l’homogénéisation d’un mélange binaire de poudres dans un mélangeur à tambour rotatif suivant différentes configurations initiales de remplissage (transversal ou axial) à des vitesses de rotations de 23, 46 et 69 revolutions par minute (Marigo et al., 2012).

1.4.1 Opération de broyage de poudres

Le mécanisme à l’origine du broyage de poudres est la fragmentation qui correspond au phénomène de réduction de taille et qui s’accompagne généralement d’une augmentation de la surface spécifique de grains solides. Suivant les sollicitations mécaniques auxquelles elles sont soumises, les particules présentes dans un broyeur à boulets sont fragmentées suivant différents mécanismes.

1.4.1.1 Type de broyeurs

Le choix du type de broyeur se fait en fonction de la distribution granulométrique initiale de la poudre et de la distribution granulométrique finale souhaitée. D’autres propriétés des grains, telles que leur dureté ou leur abrasivité doivent également être prises en compte. Les principaux types de broyeurs utilisés dans l’industrie sont décrits ci-dessous (Chamayou et al., 2003) :

Broyeurs à impact : ces appareils reposent sur un système rotor-stator dont le mouvement différentiel permet de broyer la poudre. On distingue plusieurs types de broyeurs à impact en fonction du système rotor-stator utilisé tels que les broyeurs à couteau, à marteau, à broche ou à disques de cisaillement. Les broyeurs universels sont des broyeurs à impact dont le couple rotor-stator est interchangeable, ce qui permet de varier entre les différentes technologies. Les broyeurs à impact sont utilisés pour de nombreuses applications mettant en oeuvre des poudres faciles à broyer et pour une finesse moyenne voir grossière (d’une dizaine de micromètres à quelques millimètres) qui n’exigent pas une grande précision.

Broyeurs à jet de fluide : dans ce type de broyeur, les grains sont transportés par des jets de gaz, souvent de l’air, sous haute pression, puis projetés vers une paroi cible. Les fragmentations ont lieu lors des collisions à grande vitesse avec la paroi ou entre les grains eux même. Ce type de broyeur peut être utilisé pour des matériaux dont la dureté peut être très élevée (jusqu’à 10 sur l’échelle de Mohs) et dont la taille des grains peut varier d’un à une centaine de micromètres.

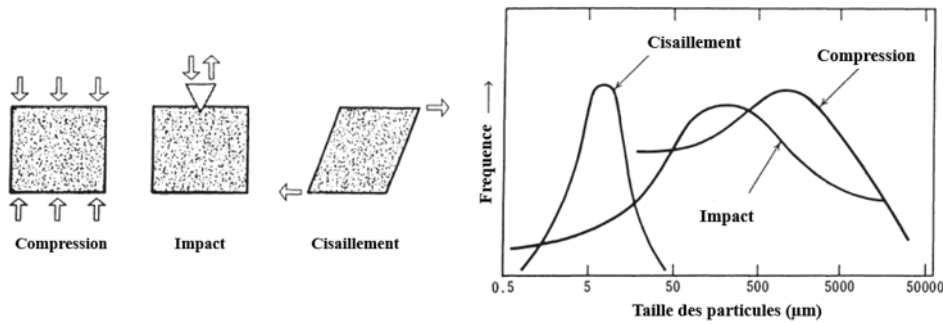


Figure 1.28 – Schéma des principaux mécanismes de fragmentation et distributions granulométriques typiques obtenues (Arai, 1996).

Broyeurs à rouleaux : ces broyeurs reposent sur le passage de la poudre entre différentes paires de rouleaux mis en rotation en sens opposés. Le différentiel de vitesse ainsi que la texture, l'écartement et le nombre de paires de rouleaux permettent d'ajuster la taille des particules obtenues. Ils permettent d'obtenir des poudres de tailles de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres.

Broyeurs à boulets : les broyeurs à boulets sont constitués d'une cuve, généralement cylindrique, dans laquelle la poudre à broyer est introduite avec des galets qui jouent le rôle d'éléments broyants. La fragmentation des grains se produit lors des contacts et des frottements entre les galets ou entre les galets et la paroi de la jarre. La plupart du temps, ces broyeurs fonctionnent en batch avec une étape de remplissage, une étape de broyage et une étape de vidange. Cependant il existe des dispositifs permettant de travailler en continu, en utilisant un système de grilles permettant de retenir les galets dans la jarre. Outre la vitesse de rotation de la jarre, la distribution granulométrique finale des grains broyés peut également être influencée par la taille des éléments broyants et par les différents facteurs de remplissage de la poudre et des galets dans la jarre. Le fonctionnement de ce type de broyeur est décrit plus en détail dans la section [Matériels et méthodes](#) au paragraphe 2.2.2.

1.4.1.2 Mécanismes de fragmentation

Les mécanismes de fragmentation dépendent des contraintes infligées aux grains et donc du type d'appareil utilisé. Dans un broyeur à boulet, les particules sont susceptibles d'être fragmentées suivant trois mécanismes différents schématisés sur la figure 1.28 : par impact, par compression et par cisaillement. Selon sa taille, une particule sera plus ou moins sensible à un mode de fragmentation donné (Arai, 1996).

Le mécanisme de compression apparaît dans certains régimes de broyage lents, lorsque la poudre est soumise à une pression appliquée de manière continue dans le temps par les éléments broyants. La compression permet généralement un broyage relativement grossier, comme le montre la figure 1.28.

Le mécanisme d'impact a lieu lorsque la poudre se trouve au point de contact lors d'une collision entre deux galets ou entre un galet et la paroi de la jarre. La fragmentation est alors instantanée. L'impact produit généralement une fragmentation des particules de taille intermédiaire, comme indiqué sur la figure 1.28.

Le mécanisme de cisaillement se produit lorsque la poudre se trouve entre deux corps broyants entrant en collision à des vitesses dont les directions sont différentes. C'est le mode de fragmentation qui permet le broyage le plus fin des particules les plus fines, dont la taille finale varie de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, comme on peut le voir sur la figure 1.28.

Table 1.5 – Différentes lois de fragmentation utilisées dans la littérature avec leur domaine d’application. K_k est la constante de Kick, K_r est la constante de Rittinger et W_i est l’indice énergétique de Bond. Ces constantes dépendent du matériau à fragmenter.

Auteurs	Expression	Indice de Charles	Type de fragmentation
(Kick, 1885)	$e = K_k \ln \frac{d_i}{d_f}$	$n_c = 1$	Grossière (~ 1 mm)
(Bond, 1952)	$e = 10W_i \left(\frac{1}{\sqrt{d_f}} - \frac{1}{\sqrt{d_i}} \right)$	$n_c = 1.5$	Grossière à fine (~ 100 μm)
(Rittinger, 1867)	$e = K_r \left(\frac{1}{d_f} - \frac{1}{d_i} \right)$	$n_c = 2$	Fine à ultrafine (~ 10 μm)

1.4.1.3 Lois énergétiques de fragmentation

Les lois énergétiques visent à établir un lien entre l’énergie absorbée par une particule solide lors de la fragmentation et la réduction de taille qui en résulte. Il existe trois principales théories décrivant les lois énergétiques de fragmentation regroupées dans le tableau 1.5 : la loi de Rittinger, la loi de Kick et la loi de Bond. Chaque loi propose une relation entre l’énergie absorbée par unité de volume par une particule solide, e , et sa taille avant et après fragmentation, respectivement d_i et d_f . La loi de Rittinger stipule que l’énergie absorbée par une particule est proportionnelle à la quantité de surface créée lors de la fragmentation. La loi de Kick considère quant à elle que cette énergie est proportionnelle à la variation de volume observée. Enfin, la loi de Bond correspond à un compromis entre les deux lois précédentes. Aucune de ces trois lois ne s’accorde avec l’ensemble des résultats expérimentaux. De plus, leur vérification expérimentale est délicate, étant donné qu’il est difficile d’avoir accès à l’énergie absorbée par une particule. On considère généralement que la loi de Rittinger s’applique préférentiellement pour les fragmentations fines à ultrafines (en dessous de 10 μm), la loi de Kick pour les fragmentations grossières (au delà de 1 mm), et la loi de Bond pour les fragmentations intermédiaires entre 10 μm et 1 mm (Blazy et al., 2006).

La loi de Charles, représentée par l’équation (1.51), permet de couvrir une plus grande partie des résultats expérimentaux que les trois lois précédentes, en utilisant une variable supplémentaire : l’indice n_c en plus de la constante de proportionnalité K_c . Cependant, cette loi est nettement plus complexe à utiliser dans la pratique (P. Kapur, 1971). On peut noter que les lois de Rittinger, Kick et Bond correspondent en fait à des cas particuliers de la loi de Charles avec $n_c = 2$, $n_c = 1$ et $n_c = 1.5$, respectivement.

$$de = -K_c \frac{\partial d}{d^n} \quad (1.51)$$

1.4.2 Modélisation de l’opération de broyage

L’évolution de la fragmentation au cours d’une opération de broyage est généralement suivie grâce à l’évolution de la distribution granulométrique de la poudre. L’évolution de la distribution granulométrique au cours de l’opération de broyage peut être modélisée à partir de modèles basés sur les bilans de population impliquant deux fonctions : la fonction de sélection et la fonction de broyage (L. Austin, 1971 ; Reid, 1965). La connaissance de ces deux fonctions est donc d’une grande importance pour l’étude d’un procédé de broyage car elles suffisent à anticiper l’évolution de la taille des particules au cours du temps. Les méthodes classiquement utilisées pour déterminer les fonctions de sélection et de broyage sont principalement expérimentales et reposent notamment sur le broyage de classes de tailles prises individuellement (L. G. Austin et al., 1972 ; Gupta, 2017 ; Petrakis et al., 2017). Cependant ces méthodes deviennent particulièrement lourdes lorsque le nombre de classes de tailles dépasse trois et elles ne peuvent être appliquées que pour des poudres dont les

grains sont suffisamment grossiers pour pouvoir être séparés par tamisage. Cela conduit certains auteurs à proposer des modèles numériques ou mathématiques permettant d'estimer les paramètres des fonctions de sélection et de broyage pour un plus grand nombre de classes de tailles et à partir d'une grille expérimentale restreinte (Berthiaux et al., 1997; Berthiaux et al., 1996; P. C. Kapur, 1971).

1.4.2.1 Fonction de sélection

La fonction de sélection S joue le rôle de constante cinétique de broyage et dépend de la taille de la particule broyée. Étant donné que l'on travaille avec des distributions granulométriques, la fonction de sélection peut être discrétisée en éléments S_i qui correspondent alors à la fraction de particules de la classe de taille i qui est fragmentée par unité de temps au cours du broyage. Il est d'usage de représenter la fonction de sélection sous forme d'une matrice carrée de taille $N \times N$, où N est nombre total de classes de tailles, dont les éléments de la diagonale sont les S_i et les autres éléments sont nuls, comme on peut le voir dans l'équation (1.52).

$$S = \begin{pmatrix} S_1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & S_2 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & S_{N-1} & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.52)$$

La première classe de taille correspond aux plus grosses particules et la classe de taille N correspond aux plus fines. On note que la valeur de S_N est nécessairement nulle car il n'y a pas de classe de taille plus fine.

En général, la fragmentation d'une particule suit une loi de premier ordre qui peut s'écrire suivant l'équation (1.53) (L. Austin et al., 1981).

$$\frac{dw_i}{dt} = -S_i w_i(t) \quad (1.53)$$

où $w_i(t)$ est la fraction massique de particules appartenant à la classe de taille i à l'instant t .

La détermination expérimentale de toutes les fonctions de sélection S_i peut s'avérer fastidieuse et très couteuse en temps et en matière. Afin de remédier à cet inconvénient, certains auteurs ont proposé des modèles permettant d'estimer les fonctions de sélection en fonction des conditions de fragmentation. Le premier modèle proposé par Austin correspond à une simple loi puissance donnée par l'équation (1.54) (L. G. Austin et al., 1984). Cependant, cette équation ne serait valable que lorsque la poudre à broyer présente initialement une distribution de tailles relativement étroite.

$$S_i = \alpha_1 \left(\frac{d_i}{d_0} \right)^{\alpha_2} \quad (1.54)$$

où α_1 et α_2 sont des constantes qui dépendent de la poudre et des conditions de broyage, d_i est la taille supérieure de la classe i , exprimée en micromètres et $d_0 = 1 \mu\text{m}$ est une taille unitaire permettant de respecter l'homogénéité dimensionnelle.

Une amélioration possible de ce modèle consiste à multiplier le second membre de l'équation (1.54) par un facteur correctif Q_i représenté par l'équation (1.55), qui est inférieur à 1 lorsque les particules sont trop grosses pour être fracturées et qui vaut 1 autrement.

$$Q_i = \frac{1}{1 + (d_i/\mu_g)^\Lambda} \quad (1.55)$$

La constante μ_g dépend des conditions de broyage et correspond à la taille de particules à partir de laquelle $Q_i = 0.5$, et Λ est une constante positive qui dépend de la poudre.

Pour des poudres dont la distribution granulométrique est plus dispersée, on utilise un modèle polynomial représenté à l'ordre 2 par l'équation (1.56) (Matijašić et al., 2009 ; Rajamani et al., 1984).

$$S_i = S_1 \exp \left[\alpha_1 \ln \frac{d_i}{d_1} - \beta_1 \left(\ln \frac{d_i}{d_1} \right)^2 \right] \quad (1.56)$$

où d_i correspond cette fois-ci au centre de la classe de taille i , d_1 et S_1 sont respectivement le centre de la classe de taille la plus élevée et la fonction de sélection correspondant à cette classe de taille et α_1 et β_1 sont des constantes ajustables du modèle.

1.4.2.2 Fonction de broyage

La fonction de broyage correspond à la distribution granulométrique obtenue à partir de la fragmentation d'une classe de taille donnée lors d'une étape élémentaire de fragmentation. Ainsi, ses éléments $b_{i,j}$ correspondent à la fraction de particules initialement dans la classe j qui se retrouvent dans la classe plus fine i ($i \geq j$) après fragmentation. Pour des raisons pratiques, on prendra des classes granulométriques suffisamment resserrées de façon à ce que $b_{ii} = 0$ pour tout i . A l'instar de la matrice de sélection, on peut regrouper l'ensemble des termes $b_{i,j}$ dans une matrice carrée de taille $N \times N$ triangulaire B , comme dans l'équation (1.57). Par définition la somme de chaque colonne de la matrice de broyage vaut 1.

$$B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ b_{2,1} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ b_{3,1} & b_{3,2} & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ b_{N-1,1} & b_{N-1,2} & \cdots & 0 & 0 \\ b_{N,1} & b_{N,2} & \cdots & b_{N,N-1} & 1 \end{pmatrix} \quad (1.57)$$

On peut également définir la fonction de broyage cumulée à partir des éléments $B_{i,j}$ définis à partir de l'équation (1.58).

$$B_{i,j} = \sum_{k=0}^i b_{k,j} \quad (1.58)$$

Les coefficients $B_{i,j}$ peuvent être estimés expérimentalement à partir de la distribution de taille obtenue après broyage d'une seule classe de tailles j pendant un temps élémentaire en utilisant l'équation (1.59) (L. Austin et al., 1981).

$$B_{i,j} = \frac{\log \left(\frac{1-R_i(0)}{1-R_i(t)} \right)}{\log \left(\frac{1-R_{j+1}(0)}{1-R_{j+1}(t)} \right)} \quad n \geq i > j \quad (1.59)$$

où $R_i(t)$ est la fraction massique des particules de taille inférieure à d_i (taille supérieure de la classe i) à l'instant t .

A l'instar de la fonction de sélection, la fonction de broyage peut également être estimée à partir du modèle empirique représenté par l'équation (1.60) (L. G. Austin et al., 1972).

$$B_{i,j} = \phi_j \left(\frac{d_{i-1}}{d_j} \right)^\gamma + (1 - \phi_j) \left(\frac{d_{i-1}}{d_j} \right)^\beta \quad n \geq i > j \quad (1.60)$$

avec

$$\phi_j = \phi_1 \left(\frac{d_i}{d_1} \right)^{-\delta} \quad (1.61)$$

où ϕ_1 , β , γ et δ sont des paramètres ajustables du modèle qui dépendent de la poudre et des conditions de broyage.

1.4.2.3 Modélisation du phénomène de fragmentation par bilan de population

Pendant le broyage, l'évolution de la masse de poudre $m_i(t)$ dans une classe granulométrique donnée i résulte de deux contributions :

- La disparition des grains qui étaient dans la classe i et qui ont été fragmentés : $-S_i m_i(t)$
- L'apparition de grains fragmentés provenant de classes supérieures j : $\sum_{j=1}^n b_{i,j} S_j m_j(t)$

On peut donc exprimer le bilan de population de la classe de taille i à partir de l'équation (1.62).

$$\frac{dm_i(t)}{dt} = \sum_{j=1}^n b_{i,j} S_j m_j(t) - S_i m_i(t) \quad n \geq i > j \quad (1.62)$$

que l'on peut mettre sous forme matricielle :

$$\frac{dW(t)}{dt} = (B - I)SW(t) \quad (1.63)$$

où $W(t)$ est le vecteur colonne qui contient la masse de chaque classe granulométrique à l'instant t et I est la matrice identité de taille $N \times N$.

Connaissant les paramètres S_i et $b_{i,j}$ des fonctions de sélection et de broyage, il est ainsi possible de prédire l'évolution de la distribution granulométrique au cours du temps de broyage en résolvant l'équation (1.63) (Berthiaux et al., 1996).

1.4.3 Mélange de poudres dans un broyeur à boulets

Le broyeur à boulets a pour principale fonction de désagglomérer, voire de broyer les particules, grâce aux chocs et aux frottements des galets entre eux et la paroi du contenant. Dans le cadre de cette thèse on s'assurera également de l'homogénéité des poudres obtenues par une opération de co-broyage consistant à broyer plusieurs poudres simultanément. Ainsi, le co-broyage peut être considéré à la fois comme une opération de broyage et comme une opération de mélange en fonction des propriétés qui seront étudiées, à savoir le fractionnement des particules ou l'homogénéité de la poudre co-broyée résultante. Le fractionnement des particules au cours du broyage a un double effet sur l'homogénéisation du mélange : d'une part il est susceptible de modifier le comportement rhéologique des poudres et donc leur mouvement au sein de la cuve. Tandis que d'autre part, il augmente le nombre de particules, ce qui a pour effet d'augmenter la variance minimale théoriquement atteignable à une échelle donnée, comme décrit dans le paragraphe 1.3.2.2, (Lacey, 1954) et ainsi de permettre un mélange plus intime des poudres. Par ailleurs, outre les effets de broyage, la présence de galets dans la jarre d'un tambour rotatif semble améliorer la cinétique d'homogénéisation en jouant, en particulier, sur les mécanismes de diffusion selon l'axe longitudinal de la cuve (Chaudhuri et al., 1971 ; Shoji et al., 1973). La figure 1.29 montre l'évolution de l'indice de mélange de Rose M_1 (voir paragraphe 1.3.2.2, tableau 1.4), caractéristique de l'homogénéité, mesuré pour des mélanges de poudres calcite/quartz réalisés dans un mélangeur à tambour uniaxial simple avec et sans galets dans la jarre. On observe clairement que l'indice de Rose et donc l'homogénéité des mélanges est nettement meilleure lorsque les mélanges sont réalisés avec des galets que sans. De plus, toutes les courbes semblent suivre l'évolution représentée par l'équation (1.64), caractéristique du mélange par diffusion qui est bien le mécanisme principale de mélange dans l'axe longitudinal de la jarre, comme indiqué au paragraphe 1.3.3. L'apport de galets dans la jarre permet ainsi d'augmenter le coefficient de diffusion D_F et ainsi d'améliorer la cinétique d'homogénéisation dans l'axe longitudinal qui est l'étape limitante de l'homogénéisation dans un mélangeur à tambour (Marigo et al., 2012).

$$M_1 = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{2D_F N_t}{\pi}} \quad (1.64)$$

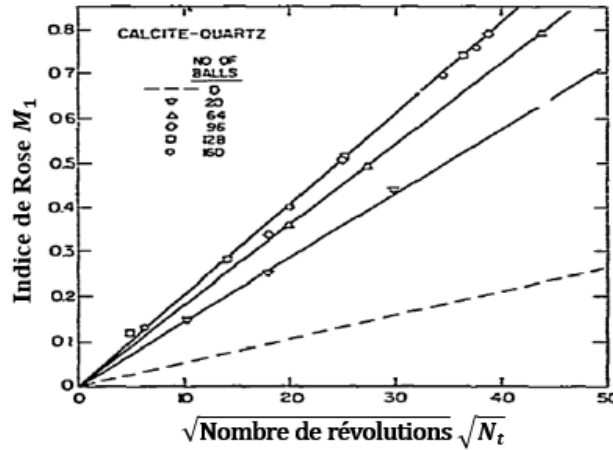


Figure 1.29 – Evolution de l'indice de Rose des mélanges de poudres de calcite et de quartz réalisées avec (points) ou sans galets (droite pointillée) dans un mélangeur tambour en fonction du nombre de révolutions (Chaudhuri et al., 1971).

où L représente la longueur de la cuve, N_t est le nombre de révolutions de la cuve qui dépend directement du temps de mélange à vitesse de rotation fixe et D_F est un coefficient de diffusion.

1.5 Analyse dimensionnelle et changement d'échelle

1.5.1 Principe de l'analyse dimensionnelle

L'analyse dimensionnelle repose sur le théorème de Vashy-Buckingham (Buckingham, 1914) qui stipule qu'un problème, comprenant n grandeurs physiques (x_1, x_2, \dots, x_n) et mettant en jeu k dimensions fondamentales, peut également s'exprimer à partir d'un nombre $p = (n - k)$ de paramètres adimensionnels indépendants ($\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_p$), construits à partir des n grandeurs physiques. Ce théorème peut être synthétisé par l'équation (1.65).

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \Leftrightarrow F(\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_p) = 0 \quad p = n - k \quad (1.65)$$

Parmi les grandeurs physiques x_i , on distingue la variable cible x_{cible} qui caractérise le phénomène étudié. A titre d'exemples, dans le cas d'un broyage, on pourra prendre la taille finale des grains, tandis que dans le cas d'un mélange de poudres on préférera utiliser le temps de mélange nécessaire pour l'homogénéisation de celui-ci. A cette variable correspond nécessairement un nombre sans dimension $\pi_i = \pi_{\text{cible}}$ qui caractérise également le phénomène étudié, ce qui permet de reformuler l'équation (1.65) sous la forme de l'équation équivalente (1.66). Suivant cette expression, les grandeurs adimensionnelles $\pi_i \neq \pi_{\text{cible}}$ caractérisent chacune une cause potentielle de variation de la variable cible. On appelle point de fonctionnement un ensemble de valeurs numériques pour chaque grandeur adimensionnelle qui conduit à une évolution spécifique de la variable cible.

$$x_{\text{cible}} = f(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \Leftrightarrow \pi_{\text{cible}} = f(\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_{p-1}) \quad (1.66)$$

Afin d'établir la liste des grandeurs sans dimensions associées à un phénomène physique, l'analyse dimensionnelle se déroule en trois étapes qui consistent d'abord à identifier la variable

cible ainsi que l'ensemble des grandeurs physiques agissant sur le phénomène étudié, puis à appliquer le théorème de Vashy-Buckingham et enfin à construire et éventuellement réarranger les grandeurs sans dimensions de façon à aboutir à un ensemble satisfaisant (Delaplace, 2014). Les nombres adimensionnels ainsi obtenus sont caractéristiques de l'état du système et présentent l'avantage de décrire un système physique à partir d'un nombre limité de variables intuitives. Par exemple, l'analyse dimensionnelle a été largement utilisée dans les domaines de la mécanique des fluides ou encore des transferts de chaleur et de matière, permettant ainsi de mettre en évidence des nombres adimensionnels tels que les nombres de Reynolds, de Prandtl, de Nusselt ou de Weber par exemple, et d'établir des corrélations entre ces grandeurs sans avoir à résoudre l'ensemble des équations fondamentales qui gouvernent l'écoulement des fluides. Pour prendre un exemple plus récent, Bongo Njeng et al. proposent une analyse dimensionnelle d'un four tournant rempli de poudre à température ambiante, afin d'identifier les grandeurs adimensionnelles pertinentes qui permettent de décrire l'écoulement de la poudre au travers du four (Bongo Njeng et al., 2015). En partant de 12 grandeurs physiques, telles que la vitesse de rotation du four, ses dimensions géométriques ou les propriétés de la poudre, reliées par trois dimensions physiques, l'étude aboutit à l'identification de 9 grandeurs adimensionnelles. Parmi ces grandeurs, on retrouve des nombres adimensionnels usuels, tels que le nombre de Froude ou le rapport d'Hausner, ainsi que des rapports géométriques qui caractérisent le four ou des facteurs liés au remplissage de la poudre. En faisant varier expérimentalement ces grandeurs sans dimensions, Bongo Njeng et al. aboutissent finalement à une expression du temps de séjour de la poudre au sein du four tournant en fonction de ces nombres adimensionnels caractéristiques. Cette expression est certes empirique, mais dotée d'un sens physique pertinent et intuitif. Dans le cas d'un mélangeur à tambour uniaxial, décrit au paragraphe 1.3.3, Sato et al. se basent sur une analyse dimensionnelle pour proposer une corrélation, représentée par l'équation (1.67), entre le nombre de Newton Ne et le nombre de Froude Fr . Le nombre de Newton est défini par l'équation (1.68) et correspond au rapport entre le couple T nécessaire pour mettre en rotation la jarre et le poids du lit de poudre introduit. Tandis que le nombre de Froude, définit précédemment par l'équation (1.48), correspond au rapport entre les forces de centrifugation et de pesanteur à l'intérieur de la jarre.

$$Ne = A + B \cdot Fr \quad (1.67)$$

où A et B sont des coefficients qui dépendent du taux de remplissage de poudre dans la jarre, du coefficient de frottement à la paroi et de l'angle de repos de la poudre dans la jarre en mouvement.

$$Ne = \frac{T}{\rho_{app} g \left(\frac{D}{2}\right)^3 L} \quad (1.68)$$

où D et L correspondent respectivement au diamètre et à la longueur de la jarre, g est l'accélération de la pesanteur et ρ_{app} est la masse volumique apparente de la poudre dans le mélangeur.

Étant donné que, par définition, les grandeurs adimensionnelles ne dépendent pas de l'échelle du système, les points de fonctionnement établis à partir de l'équation (1.66) sont valables quelle que soit l'échelle, laboratoire, pilote ou industrielle, de l'équipement. Ainsi, en partant du principe que la conservation de tous les nombres adimensionnels $\pi_i \neq \pi_{cible}$ implique nécessairement la conservation de la grandeur cible π_{cible} , comme le stipule le théorème de Buckingham, on peut établir des critères de changement d'échelle basés sur les relations de similitude décrites par l'équation (1.69) (Delaplace, 2014). On parle de similitude complète entre deux échelles lorsque toutes les grandeurs adimensionnelles sont conservées. Cependant, il existe de nombreuses situations dans lesquelles tous les nombres adimensionnels ne peuvent pas être conservés simultanément, pour des raisons techniques ou parce que cela conduit à une contradiction mathématique. Dans ce cas, on parle alors de similitude partielle.

$$\left[\forall i \neq \text{cible}, (\pi_i)_{\text{maquette}} = (\pi_i)_{\text{prototype}} \right] \Rightarrow \left[(\pi_{\text{cible}})_{\text{maquette}} = (\pi_{\text{cible}})_{\text{prototype}} \right] \quad (1.69)$$

Mayer-Laigle utilise l'analyse dimensionnelle pour identifier les critères de similitudes d'ordres géométrique, cinématique et dynamique qui permettent de reproduire une cinétique d'homogénéisation similaire entre des mélangeurs Turbula® de 2, 17 et 55l. Étant donné que les critères cinématique et dynamique ne peuvent pas être conservés en même temps, l'étude compare les situations de similitudes particulières dans lesquelles les similitudes cinétiques sont conservées au détriment des similitudes dynamiques et inversement. Les résultats montrent que l'homogénéisation de mélanges de poudres dans le Turbula® peut être extrapolée aux différentes échelles, pour des temps de mélange identiques, en utilisant le critère de similitude dynamique qui consiste à conserver le nombre de Froude, plutôt que le critère cinématique (Mayer-Laigle, 2012). L'analyse dimensionnelle a également été assez largement utilisée pour décrire le comportement de la poudre dans un mélangeur à tambour rotatif uniaxial. On note en particulier que Mellmann base ses critères de changement de régimes sur différents nombres adimensionnels tels que le nombre de Froude, le coefficient de frottement à la paroi et le facteur de remplissage volumique de la poudre dans la jarre (Mellmann, 2001). Ding et al. proposent une analyse dimensionnelle du mélangeur à tambour basée sur l'adimensionnalisation des équations gouvernant le mouvement des particules au sein du mélangeur. Ce travail permet de mettre en évidence certaines grandeurs sans dimensions, dont la conservation constituent des critères de changement d'échelle. Parmi ces grandeurs, on trouve le nombre de Froude, certains rapports géométriques de la cuve, des facteurs de remplissage, ainsi que des propriétés intrinsèques des poudres. Cette étude met également en évidence un nombre de pseudo-Euler qui correspond au rapport entre la contrainte normale perçue par les grains dans le lit de poudre, analogues aux forces de pression dans un liquide, et les forces d'inertie. De la même façon, un nombre de pseudo-Reynolds est défini comme le rapport entre les forces de collisions entre les particules, analogues aux forces visqueuses dans un liquide, et les forces d'inertie (Ding et al., 2002). Enfin, Alexander et al. se base sur une analyse dimensionnelle prenant en compte le mouvement des grains à la surface du lit de poudre dans un tambour rotatif pour proposer un nouveau critère de changement d'échelle. Le nombre de Bond est notamment remplacé de façon permettant de conserver les profils d'accélération et de vitesse des particules en chute à la surface du lit de poudre (Alexander et al., 2002).

1.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de donner un aperçu des problématiques qui découlent de l'étude de la rhéologie et de l'homogénéisation de mélanges de poudres. Nous avons vu en particulier que le comportement rhéologique macroscopique des poudres cohésives dépendait des interactions interparticulaires qui agissent à l'échelle microscopique, voire nanométrique, et qui dépendent des propriétés morphologiques et physico-chimiques des grains la constituant. En ce sens, différents modèles visant à prédire le coulabilité des milieux granulaires en fonction des propriétés des grains, sur la base des forces interparticulaires, ont été proposés dans la littérature scientifique. Cependant, en raison de leur complexité, ces modèles sont souvent restés au stade théorique sans pouvoir être appliqués à des poudres réelles pouvant être constituées de particules de formes irrégulières et de tailles variables. L'objectif de la première partie de cette thèse sera de développer et proposer un modèle prédictif de la coulabilité des poudres à partir des propriétés des grains élémentaires sur la base du calcul des forces interparticulaires. Bien que reposant sur une base théorique, la validation expérimentale du modèle à partir de poudres d'alumine, de zircone et d'yttrine, sera essentielle pour explorer leur applicabilité à des poudres réelles présentant des propriétés variées. Pour ce faire, une caractérisation fine des propriétés rhéologiques des poudres et des caractéristiques des grains sera réalisée en utilisant les appareils et les méthodologies décrites dans le chapitre suivant [Matériels et méthodes](#).

Par ailleurs, ce chapitre a également mis en évidence les difficultés d'ordre technique ou mathématique, inhérentes à l'estimation de l'homogénéité d'un mélange de poudres et à la compréhension de l'évolution de la distribution granulométrique lors d'un broyage. Or

l'homogénéisation et la réduction de la taille des grains sont les deux principales fonctions du procédé de co-broyage qui consiste à broyer et à mélanger simultanément plusieurs poudres dans un broyeur à boulets. Ainsi, suivant l'objectif visé, on se référera à la littérature concernant le mélangeur à tambour, décrite dans la section 1.3, ou à celle relative au broyeur à boulets, décrite dans la section 1.4. Bien que la littérature scientifique concernant ces deux procédés soit riche, la difficulté à comprendre les mécanismes mis en jeu dans le procédé de co-broyage provient du fait que l'action de diminution de la taille des grains influe sur l'homogénéisation, de même que le mouvement relatif des galets et des différentes poudres au sein de la cuve agit sur le fractionnement des particules. L'objectif de la seconde partie de cette thèse sera donc d'étudier et de prédire les cinétiques d'homogénéisation et de fractionnement des particules dans un broyeur à boulets, dans une configuration de broyage ou de co-broyage. La synthèse des différents mécanismes impliqués dans le procédé permettra également de proposer les bases d'une analyse dimensionnelle du broyeur à boulets. Cela est réalisé en vue d'établir des critères de changements d'échelle et ainsi de pouvoir faire le lien entre les résultats obtenus dans une maquette laboratoire et un procédé industriel donné.

Nomenclature

Symbole	Paramètre	Unités usuelles
Lettres latines		
a	Demi longueur de ménisque	μm
B	Matrice de broyage	-
b_{ij}	Fonction de broyage	-
B_{ij}	Fonction de broyage cumulée	-
Bo_g	Nombre de Bond granulaire	-
Bo_G	Nombre de Bond granulométrique	-
$Bo_{G,mix}$	Nombre de Bond granulométrique de mélange	-
c	Cohésion	kPa
CV	Coefficient de variation	-
d	Diamètre d'un grain	μm
D	Diamètre de la jarre	mm
$d_{1,0}$	Diamètre moyen de la distribution en nombre	μm
$d_{3,2}$ ou d_S	Diamètre de Sauter	μm
$d_{4,3}$	Diamètre de De Brouckere	μm
d_{10}, d_{50}, d_{90}	Premier décile, médiane et dernier décile	μm
d_{asp}	Taille des sapérités de surface	nm
D_F	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D'_F	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2 \text{rot}^{-1}$
e	Energie nécessaire pour fracturer un grain	J m^{-3}
f	Facteur de remplissage de la poudre	-
F_c	Forces capillaires	N
F_{el}	Forces électrostatiques	N
ff_c	Indice d'écoulement	-
F_{IP}	Forces interparticulaires	N
$f_n(d)$	Fraction en nombre de grains de taille d	-
$f_s(d)$	Fraction en surface de grains de taille d	-
Fr	Nombre de Froude	-
F_{vdw}	Forces de Van der Waals	N
g	Accélération de la pesanteur	m s^{-2}
H_0	Distance interparticulaire effective $H_0 = z_0 + d_{asp}/2$	μm
H_A	Constante de Hamaker	J
I	Matrice identité	-
I_C	Indice de Carr	-
I_m	Indice de Moran	-
\mathfrak{k}	Nombre de dimensions fondamentales	-
L	Longueur de la jarre	mm
L_0	Échelle de ségrégation	μm
M	Nombre de constituants d'un mélange	-
$m(w)$	Composition moyenne mesurée	-
M_1, M_3, M_3	Indices de mélange de Rose, Lacey, Ashton	-
m_i	Masse de poudre dans la classe de taille i	g
\mathcal{N}	Nombre d'échantillons prélevés	-
n	Nombre de grains au sein d'un échantillon	-
\mathbf{n}	Nombre de grandeurs physiques	-
Ne	Nombre de Newton	-
N_t	Nombre de révolutions de la jarre	-
\mathbf{p}	Nombre de grandeurs adimensionnelles	-
q	Charge électrostatique spécifique	C m^{-2}
Q	Charge électrostatique	C
r	Distance de prélèvement	cm ou s
R	Rayon d'un grain	μm

Symbole	Paramètre	Unités usuelles
R_i	Fraction massique cumulée de la classe i	-
$R(r)$	Fonction d'aurocorrelation	-
r_0	Longueur caractéristique de mélange	μm
r_1, r_2	Rayon de courbure interne / externe du ménisque	μm
R_H	Rapport d'Hausner	-
S	Matrice de sélection	min^{-1}
$s.e(s^2)$	Ecart type de la variance	-
S_i	Fonction de sélection	min^{-1}
$span$	Span de la distribution	-
$s^2(w)$	Variance de la composition mesurée	-
t	Temps de broyage ou de mélange	min
T	Résistance à la traction du lit de poudre	kiloPa
t_S	Paramètre de la loi de Student	-
V_0	Échelle de ségrégation	μl
V_{solide}	Volume occupé par les grains solides	ml
V_{vide}	Volume poreux	ml
w	Composition massique en un constituant clé	-
w_i	Fraction massique de la classe taille i	-
W	Vecteur de distribution granulométrique	-
W_p	Poids d'une particule	N
W_r	Matrice de voisinage	-
$w_{r,ij}$	Éléments de la matrice de voisinage	-
x_i	Grangeure physique	-
z	Composition surfacique en un constituant clé	-
Z	Nombre maximal d'échantillons possibles	-
z_0	Distance interparticulaire	-
Z_0	Distance des centres de gravité $Z_0 = z_0 + d$	-
Lettres grecques		
α	Risque admis dans la loi du χ^2	-
β	Demi angle de ménisque	$^\circ$
γ	Tension de surface du liquide	N m^{-1}
Γ	Couple	N m
γ_s^d	Composante dispersive de l'énergie de surface	mN m^{-1}
ΔP	Différentiel de pression au ménisque	Pa
ε	Porosité du lit de poudre	-
ε_k	Seuil d'acceptabilité pour la tolérance k	-
ε_r	Constante diélectrique relative	-
ε_0	Constante diélectrique du vide	$\text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$
θ	Angle de talus maximal	$^\circ$
μ	Coefficient d friction	-
$\bar{\mu}$	Composition moyenne réelle du mélange	-
μ_w	Coefficient de friction à la paroi	-
π_i	Nombre adimensionnel	-
ρ_{app}	Masse volumique apparente	g cm^{-3}
ρ_{bulk}	Masse volumique en vrac	g cm^{-3}
ρ_f	Masse volumique du fluide	g cm^{-3}
ρ_s	Masse volumique vraie	g cm^{-3}
ρ_{tap}	Masse volumique tassée	g cm^{-3}
σ	Contrainte normale	kPa
σ_1	Contrainte majeure de consolidation	kPa
σ_3	Contrainte mineure de consolidation	kPa
ς	Ecart type	-
ς^2	Variance	-
ς_0^2	Variance du mélange ségrégé	-
ς_r^2	Variance du mélange aléatoire	-

Symbole	Paramètre	Unités usuelles
τ	Contrainte tangentielle	kPa
Φ	Angle interne de frottement	°
χ^2	Paramètre de la loi du χ^2	-
ω	Vitesse angulaire de la jarre	rad s ⁻¹

Matériels et méthodes

2.1 Poudres et caractérisations

2.1.1 Poudres utilisées

Cinq poudres inactives différentes de type oxyde ont été utilisées pour cette thèse. Ces poudres ont été sélectionnées de façon à disposer d'un large spectre de coulabilité et de propriétés de grains. En outre ces poudres présentent des caractéristiques proches des poudres d' UO_2 et de PuO_2 mises en œuvre pour la préparation du combustible MOX en termes de coulabilité, de taille des particules et d'énergie de surface. Les références des cinq poudres identifiées sont regroupées dans le tableau 2.1. Ces poudres ont été utilisées telles que fournies par le fabricant sans traitement particulier. Elles ont toutes été caractérisées finement en termes de taille, de morphologie des grains, d'énergie de surface, de densité et d'aptitude à l'écoulement. L'ensemble des caractérisations réalisées sont décrites dans cette section. Les propriétés ainsi mesurées ont permis d'évaluer l'intensité des diverses forces interparticulaires susceptibles d'agir sur l'écoulement des poudres. Les principales caractéristiques de chaque poudre sont regroupées en annexe A.

2.1.2 Propriétés rhéologiques des poudres

Le comportement rhéologique des poudres a principalement été étudié à travers des tests de cisaillement et de compression, chacun étant réalisé avec un rhéomètre à poudre FT4® (Freeman Technology, Tewkesbury, UK).

2.1.2.1 Tests de cisaillement

Les tests de cisaillement permettent d'obtenir la courbe des lieux de rupture d'une poudre en suivant la méthode standardisée de Jenike (EFCE, 1989). L'ensemble de la procédure

Table 2.1 – Liste des poudres inactives utilisées pour la thèse.

Nom utilisé	Nature chimique	Référence	Fabricant
Al_2O_3 G	Alumine	GE15	Baikowski®, Poisy, France
Al_2O_3 C	Alumine	CR6	Baikowski®, Poisy, France
ZrO_2 G	Zircone	GY3Z-R60	S ^t Gobain®, Courbevoie, France
ZrO_2 C	Zircone	CY3Z-RA	S ^t Gobain®, Courbevoie, France
Y_2O_3 G	Oxyde d'yttrium	Grade C	H.C. Stark®, Newton, USA

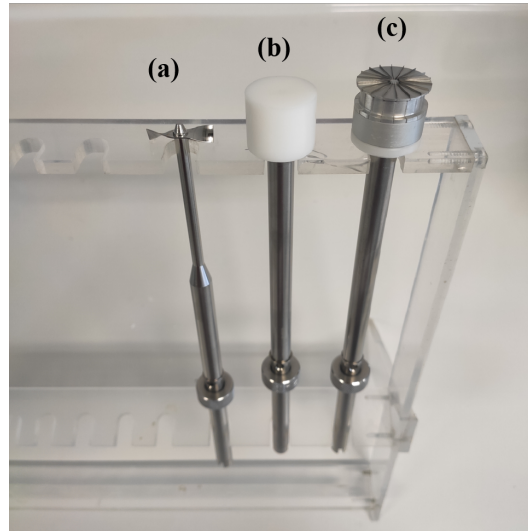


Figure 2.1 – Outils utilisés pour le test de cisaillement au FT4® : hélice (a), piston plat (b) et piston de cisaillement (c).

expérimentale se déroule en trois étapes : conditionnement, pré-consolidation et cisaillement (Condotta, 2005).

Conditionnement : Dans un premier temps la poudre est introduite dans une cellule, dans notre cas il s’agit d’une cellule cylindrique en verre de 10 ml, puis balayée de haut en bas par une hélice, représentée sur la figure 2.1 (a), animée par un mouvement de rotation horizontale. Cette étape a pour objectif de réarranger les particules, de façon à effacer l’historique de la poudre pour limiter la variabilité due à l’opérateur. La poudre est ensuite comprimée par un piston plat, représenté sur la figure 2.1 (b), qui applique une contrainte normale dite de pré-consolidation σ_c . Le rhéomètre FT4® propose par défaut quatre contraintes normales de pré-consolidation : 3 kPa, 6 kPa, 9 kPa et 15 kPa.

Pré-consolidation : Avant de procéder aux essais de cisaillement, la poudre est d’abord cisailée horizontalement avec l’outil dédié, représenté sur la figure 2.1 (c) sous la contrainte normale de pré-consolidation σ_c jusqu’à atteindre la rupture du lit. Cette étape est répétée jusqu’à ce que la contrainte de cisaillement critique de rupture du lit de poudre τ_c se stabilise, comme on peut le voir sur l’exemple de la figure 2.2. Le couple de contraintes $(\sigma_c; \tau_c)$ correspond alors aux contraintes de consolidation critique.

Essais de cisaillement : Une fois que la poudre est consolidée à l’état critique, une contrainte normale $\sigma_i < \sigma_c$ est appliquée sur le lit de poudre qui est à nouveau cisailé progressivement jusqu’à la rupture. La contrainte tangentielle τ_i nécessaire pour provoquer la rupture du lit est alors enregistrée. La poudre est ensuite consolidée à nouveau à l’état critique $(\sigma_c; \tau_c)$ avant de mesurer une nouvelle contrainte tangentielle de rupture τ_{ii} sous une contrainte normale $\sigma_{ii} < \sigma_i$. Chaque nouvelle mesure de contrainte de rupture est ainsi précédée d’une consolidation à l’état critique dont les conditions sont définies par l’étape de pré-consolidation, comme l’illustre l’exemple de la figure 2.2. La méthodologie de Jenike préconise de mesurer la contrainte tangentielle de rupture sous au moins quatre contraintes normales de plus en plus faibles. L’ensemble des couples de rupture $(\sigma; \tau)$ mesurés permet d’établir la courbe des lieux de rupture à partir de l’équation de droite de Mohr-Coulomb, comme décrit au paragraphe 1.2.3 (Koynov et al., 2015).

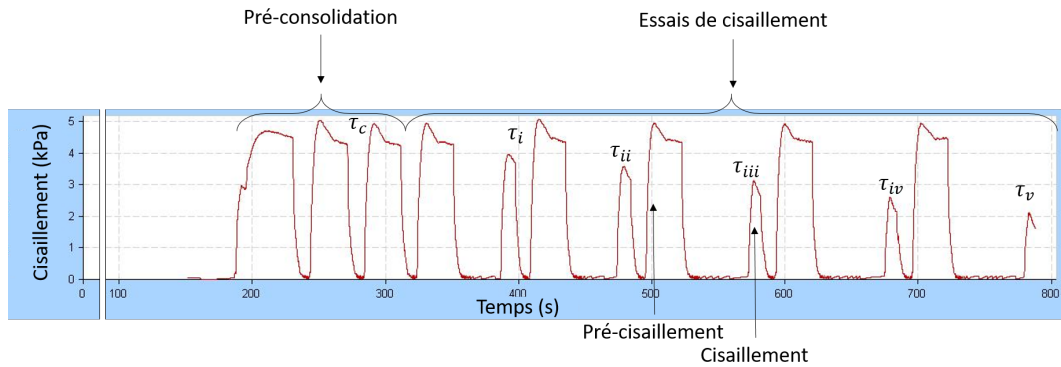


Figure 2.2 – Evolution de la contrainte de cisaillement appliquée au lit de poudre au cours d'un essai de cisaillement avec un rhéomètre FT4®.

Table 2.2 – Classification de la coulabilité des poudres en fonction de leur indice d'écoulement.

Indice d'écoulement	Coulabilité
$ffc < 1$	Pas d'écoulement
$1 < ffc < 2$	Écoulement très difficile
$2 < ffc < 4$	Écoulement difficile
$4 < ffc < 10$	Écoulement facile
$10 < ffc$	Écoulement libre

Placés dans l'espace de Mohr, les points de rupture ($\sigma; \tau$) mesurés permettent de tracer la droite de Mohr-Coulomb en supposant que le comportement du lit de poudre évalué est coulombique. L'équation de la droite obtenue permet de calculer la cohésion c comme l'ordonnée à l'origine ainsi que l'angle interne de frottement φ et le coefficient de friction $\mu = \tan \varphi$ qui correspond à la pente de la droite. La droite des lieux de rupture permet également de remonter à d'autres paramètres caractéristiques de l'écoulement comme indiqué sur la figure 2.3 :

La contrainte mineure de consolidation (σ_3 ou MCS) aussi appelée contrainte de clef de voute, correspond à la contrainte principale de compression minimale à laquelle la poudre a été soumise au cours du test.

La contrainte majeure de consolidation (σ_1 ou MPS) correspond à la contrainte principale de compression maximale à laquelle la poudre a été soumise au cours du test.

La contrainte de cohésion (f_c ou UYS) correspond à la contrainte minimale à appliquer pour rompre le lit de poudre après consolidation.

L'indice d'écoulement (ffc) correspond au rapport entre la contrainte majeure de consolidation σ_1 et la contrainte de cohésion f_c comme indiqué par l'équation (2.1). Plus ce rapport est élevé, meilleure est l'aptitude à l'écoulement de la poudre. En effet, un indice d'écoulement élevé signifie que la force à appliquer pour provoquer l'écoulement du lit de poudre après consolidation est faible. On peut ainsi classer la coulabilité des poudres en fonction de leur indice d'écoulement suivant la classification du tableau 2.2 (Leturia et al., 2014).

$$ffc = \frac{\sigma_1}{f_c} \quad (2.1)$$

En principe, l'indice d'écoulement ffc doit être mesuré sous plusieurs contraintes de pré-

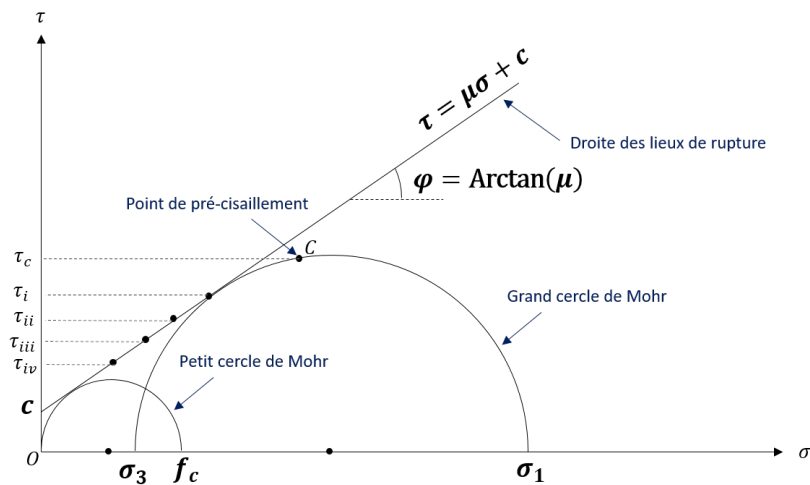


Figure 2.3 – Identification des paramètres d'écoulement à partir du diagramme de Mohr.

consolidations σ_c . En effet, l'état de consolidation du lit de poudre a une influence sur la densité de contacts interparticulaires et peut ainsi faire varier l'indice d'écoulement mesuré. On peut représenter l'évolution de l'indice d'écoulement pour différents états de consolidation sur un graphique représentant l'évolution de la contrainte de cohésion f_c en fonction de la contrainte majeure de consolidation σ_1 ; la courbe obtenue est alors appelée fonction d'écoulement. Les différentes étapes menant à l'établissement de la fonction d'écoulement à partir de la procédure de Jenike sont schématisées sur la figure 2.4. Les fonctions d'écoulement de chaque poudre, mesurées au FT4® dans une cellule de 10 ml sous des contraintes de pré-consolidations de 3 kPa, 6 kPa, 9 kPa et 15 kPa, sont représentées sur la figure 2.5. Les poudres d' Al_2O_3 C et d' Y_2O_3 C présentent toutes les deux une mauvaise coulabilité. En revanche, les poudres d' Al_2O_3 G, de ZrO_2 G et de ZrO_2 C présentent toutes une bonne, voire très bonne, coulabilité. On peut remarquer que l'ordre de coulabilité n'est pas exactement le même suivant la valeur de la contrainte de pré-consolidation appliquée. En particulier, les poudres de zircon s'écoulent mieux que l' Al_2O_3 G sous des faibles contraintes, puis cet ordre s'inverse lorsque la contrainte augmente, à partir de $\sigma_c \approx 6$ kPa. Les poudres d' Al_2O_3 G, Al_2O_3 C et Y_2O_3 C présentent des fonctions d'écoulement relativement linéaires, ce qui veut dire que leur coulabilité reste identique indépendamment de leur état de consolidation dans la gamme testée. En revanche les deux poudres de zircon présentent des fonctions d'écoulement légèrement concaves, ce qui peut traduire une dégradation de la coulabilité des poudres lorsqu'elles sont soumises à une consolidation plus élevée. Cela peut être dû à la rupture d'agglomérats en particules plus fines et moins sphériques lorsqu'ils sont soumis à une pression trop élevée. L'augmentation de la fraction de particules plus fines et moins sphériques au sein du lit de poudres se traduit alors par une détérioration de la coulabilité.

L'établissement de la fonction d'écoulement suivant la procédure représentée sur la figure 2.4 est relativement fastidieuse et chronophage. Par conséquent, les essais à 9 kPa seront utilisés comme référence pour évaluer rapidement la coulabilité d'une poudre par rapport à une autre. Afin de s'assurer de la bonne répétabilité des essais, les poudres sont systématiquement conditionnées en étuve à 110 °C pendant 24 h en amont des tests de cisaillement afin de limiter au maximum l'influence d'une éventuelle humidité adsorbée par les poudres. De plus les essais sont toujours doublés voire triplés. Les mesures sont alors réalisées en sortie d'étuve, dans un laboratoire dans lequel la température ambiante est régulée à 23 °C et l'humidité relative est comprise entre 30% et 50%. Les courbes des lieux de rupture obtenues dans la cellule de 10 ml à 9 kPa pour chaque poudre sont représentées sur la figure 2.6 et les

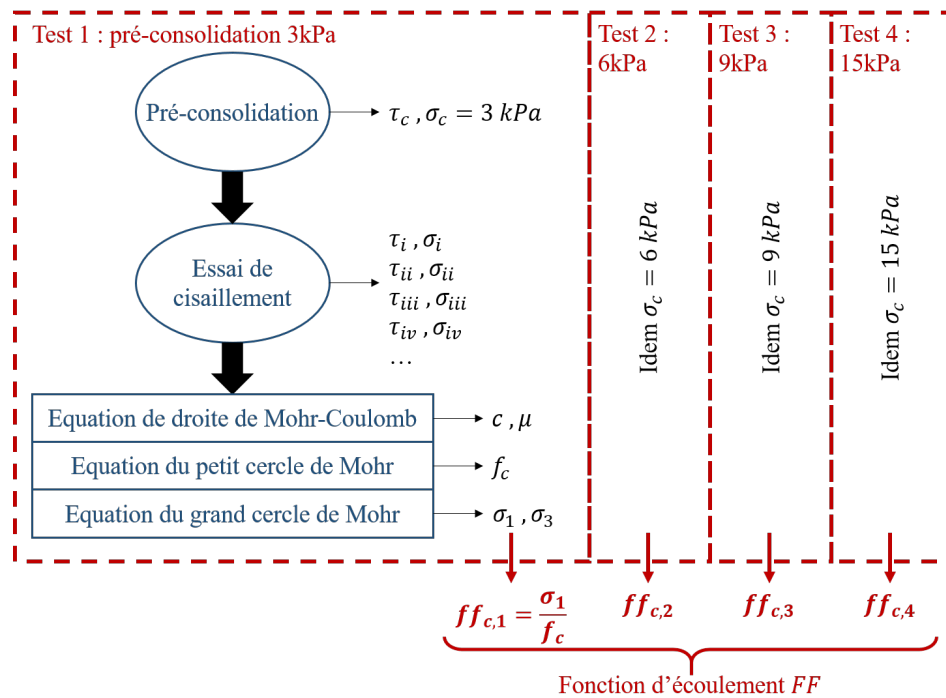


Figure 2.4 – Schéma récapitulatif des différentes étapes de la procédure de Jenike, jusqu'à la détermination de la fonction d'écoulement.

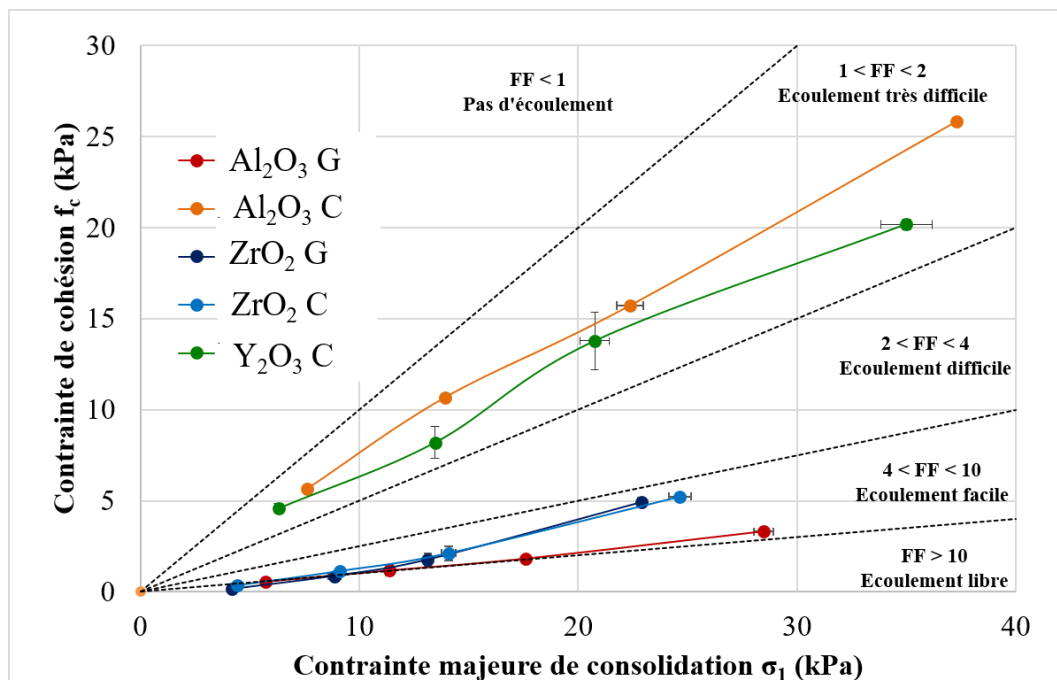


Figure 2.5 – Fonctions d'écoulement des poudres mesurées à des contraintes normales de pré-consolidations de 3 kPa, 6 kPa, 9 kPa et 15 kPa au rhéomètre FT4®.

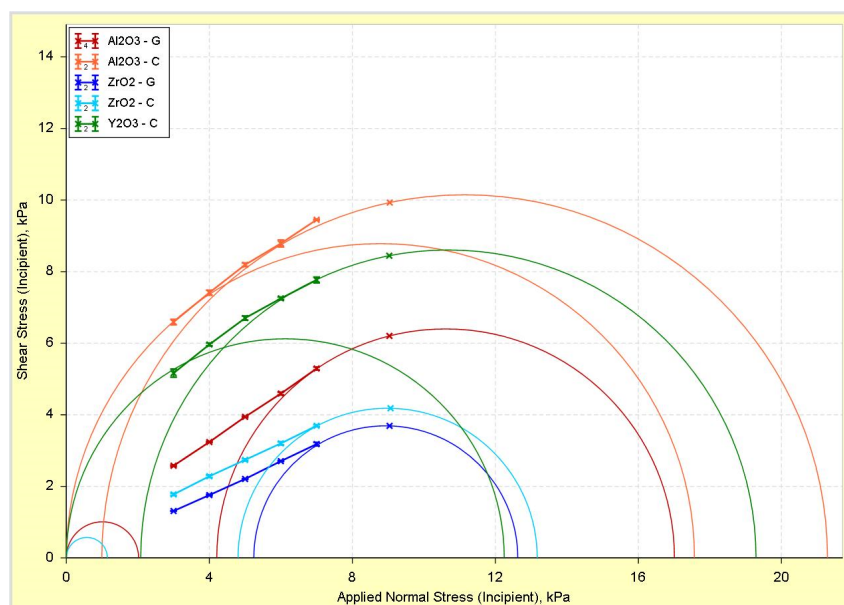


Figure 2.6 – Courbe des lieux de rupture des poudres mesurées par test de cisaillement au rhéomètre FT4® dans une cellule de 10 ml avec une contrainte de pré-consolidation de 9 kPa.

paramètres caractéristiques obtenus à partir de ces courbes sont regroupés dans le tableau 2.3, où les incertitudes correspondent aux écart-types obtenus en répétant les mesures. Sur la figure 2.6 on peut remarquer que la poudre d' Al_2O_3 C est celle qui présente la courbe des lieux de rupture ayant la position la plus haute. Cela veut dire que sous une contrainte normale donnée σ , la contrainte tangentielle τ nécessaire pour provoquer la rupture du lit de poudre, et donc son écoulement, est plus élevée. On peut donc en conclure que la poudre d' Al_2O_3 C est celle qui présente la moins bonne coulabilité, ce qui se traduit par l'indice d'écoulement ff_c le plus élevé dans le tableau 2.3. En suivant ce raisonnement, on peut ainsi établir l'ordre de coulabilité des poudres sous 9 kPa de la plus cohésive à la plus coulable : Al_2O_3 C, Y_2O_3 C, Al_2O_3 G, ZrO_2 C et enfin ZrO_2 G. L'indice d'écoulement correspondant à la poudre de ZrO_2 G n'est pas donné car celle-ci présente un écoulement libre sous 9 kPa. En effet, l'extrapolation de la courbe des lieux de rupture par la loi de Mohr-Coulomb donne une cohésion nulle et le petit cercle de Mohr ne peut donc pas être tracé. On peut noter que l'indice d'écoulement de la ZrO_2 G a pourtant pu être calculé pour chaque contrainte de pré-consolidation sur la figure 2.5. Cela est dû au fait que les poudres n'ont pas été conditionnées en étuve au préalable des mesures qui ont permis d'établir les fonctions d'écoulements. Cela permet de mettre en évidence l'importance des forces capillaires, à température et humidité ambiante, sur le comportement rhéologique des poudres. En effet, la poudre de ZrO_2 G semble s'écouler moins bien sans séchage, comme on le voit sur la figure 2.5 où les indices d'écoulement ont pu être mesurés et correspondent à un écoulement facile selon le tableau 2.2, tandis qu'après passage en étuve la poudre semble s'écouler parfaitement librement. On peut enfin remarquer que l'ordre de coulabilité donné par l'indice d'écoulement ff_c dans le tableau 2.3 est le même que celui donné par la cohésion c tandis que l'angle de friction interne φ , qui varie relativement peu, semble avoir moins l'influence. Cela peut traduire la prédominance des phénomènes cohésifs dans le comportement rhéologique global de ces poudres.

La cellule FT4® de 10 ml a été choisie car celle-ci permet de mesurer la coulabilité de la poudre à une échelle mésoscopique voire macroscopique, tout en consommant une quantité raisonnable de poudre. Cependant, cette cellule ne peut pas systématiquement être utilisée

Table 2.3 – Indice d’écoulement ff_c , cohésion c et angle de friction interne φ des poudres mesurées à partir des lieux de rupture représentés sur la figure 2.6.

Poudre	ff_c (-)	c (kPa)	φ (°)
Al_2O_3 G	8.42 ± 0.11	0.54 ± 0.01	34.2 ± 0.35
Al_2O_3 C	1.19 ± 0.04	4.57 ± 0.31	35.7 ± 0.17
ZrO_2 G	Écoulement libre	0	25.1 ± 0.21
ZrO_2 C	12.5 ± 0.43	0.34 ± 0.04	25.6 ± 0.64
Y_2O_3 C	1.58 ± 0.05	3.32 ± 0.14	33.0 ± 0.42

lors des essais qui sont réalisés en actif, en complément de cette thèse, notamment ceux mettant en jeu des poudres de PuO_2 en raison des débits de dose élevés. Dans ce cas, une cellule de 1 ml sera utilisée à la place, ce qui pose la question de la pertinence de comparer des résultats issus de deux géométries de cellules différentes. Pour cette raison, des tests de cisaillements complémentaires ont également été effectués avec une contrainte de pré-consolidation de 9 kPa dans des cellules de 1 ml et 10 ml ainsi que dans celle de 85 ml à titre de comparaison. Ces derniers essais ont été réalisés sans conditionnement particulier, ce qui explique les différences entre les valeurs des paramètres clés présentés en annexe B.1 comparativement à celles résumées dans le 2.3. Il apparaît, d’après les résultats donnés en annexe B.1, que les paramètres d’écoulement obtenus dans les cellules de 1 ml et 10 ml sont très proches. Pour toutes les poudres testées, l’indice d’écoulement ainsi que la cohésion sont les mêmes, quelle que soit la cellule utilisée. En revanche l’angle de frottement interne est systématiquement plus élevé d’environ 20% pour la cellule de 10 mL par rapport à la cellule de 1 mL. Cette dernière observation s’explique certainement par les effets de paroi du fond de la cellule. En effet, les deux cellules ont un même diamètre ce qui implique que la hauteur de la cellule de 1 ml est nettement plus faible que celle de 10 ml. Or la hauteur du lit de poudre est susceptible d’influer sur les forces de frictions perçues par l’outil de cisaillement. On peut également noter que la cellule de 10 ml est en verre borosilicate tandis que la cellule de 1 ml est en Téflon®.

En raison de la plus faible quantité de matière disponible pour les autres poudres, seule la poudre Al_2O_3 G a été caractérisée dans la cellule de 85 ml à quatre contraintes de pré-consolidations différentes : 3 kPa, 6 kPa, 9 kPa et 15 kPa. On constate, sur les résultats donnés en annexe B.2 que l’indice d’écoulement est plus élevé dans la cellule de 85 ml que dans la cellule de 10 ml, quelle que soit la contrainte de pré-consolidation, alors que les deux cellules conservent les mêmes rapports géométriques. Si la différence d’indice d’écoulement reste raisonnable pour les faibles contraintes de pré-consolidations (3 kPa et 6 kPa), on constate une différence particulièrement élevée pour les contraintes de pré-consolidations élevées (9 kPa et 15 kPa). En effet, l’extrapolation de la courbe des lieux de rupture aux faibles contraintes donne une ordonnée à l’origine, c’est à dire une cohésion, anormalement faible dans les cellules de 85 ml, ce qui implique un indice d’écoulement anormalement élevé.

Pour résumer, on peut conclure que les résultats sont comparables entre les cellules de 1 ml et 10 ml moyennant une correction sur le coefficient de friction qui semble influencé par des effets de parois dans la cellule de 1 ml. Concernant la cellule de 85 ml, les résultats semblent cohérents avec ceux obtenus à 10 ml à condition de choisir une contrainte de pré-consolidation relativement faible, ce qui permet de réduire l’incertitude due à l’extrapolation vers les faibles contraintes.

2.1.2.2 Tests de compressibilité

La compressibilité des poudres a également été mesurée avec le rhéomètre à poudre FT4®. Le test est réalisé dans les mêmes cellules cylindriques de 10 ml que pour les tests de cisaillement et consiste simplement à appliquer une contrainte uniaxiale normale croissante de 1 kPa à

Table 2.4 – Indices de Carr et Rapports d’Hausner des poudres mesurés par test de compressibilité au FT4®.

Poudre	I_C	R_H	Aptitude à l’écoulement
Al_2O_3 G	27.7	1.38	Médiocre
Al_2O_3 C	32.4	1.48	Très médiocre
ZrO_2 G	5.3	1.06	Excellente
ZrO_2 C	7.0	1.08	Excellente
Y_2O_3 C	37.0	1.59	Très médiocre

15 kPa sur le lit de poudre. La hauteur du piston est alors mesurée en fonction de la contrainte appliquée donnant ainsi accès à l’évolution de la masse volumique apparente de la poudre. Les courbes de compressibilité des poudres ainsi obtenues sont représentées en annexe A. On constate que celles-ci suivent une loi logarithmique du type : $C(P) = A \cdot \ln P + B$ où P correspond à la pression appliquée par le piston en kPa, A et B sont des constantes qui peuvent être utilisées pour comparer la compressibilité des poudres (Vasilenko et al., 2011) et $C(P)$ correspond au taux de compressibilité défini par l’équation (2.2).

$$C(P) = 100 \times \frac{V_0 - V(P)}{V_0} \quad (2.2)$$

où $V(P)$ correspond au volume occupé par le lit de poudres sous la pression normale P et V_0 correspond au volume occupé à la pression normale la plus faible, ici $P_0 = 1$ kPa, soit une force appliquée de $F_0 = 0,5$ N.

Les mesures de compressibilité à partir d’un volumétre (tap-tap) ont été abandonnées en raison de la trop grande quantité de poudre nécessaire pour une mesure et de l’incertitude trop élevée sur la lecture du volume. Par ailleurs les interactions électrostatiques de certaines poudres avec la paroi en verre de l’éprouvette faussent les mesures. En revanche, la masse volumique mesurée par compressibilité au FT4® à 1 kPa peut être interprétée comme la masse volumique en vrac de la poudre ρ_{bulk} , tandis que la masse volumique mesurée à 15 kPa est considérée comme sa masse volumique tassée ρ_{tap} . Les indices de Carr I_C et Rapports d’Hausner R_H , définis dans la section 1.2.1, peuvent donc être calculés à partir de ces valeurs. Les résultats obtenus pour les différentes poudres sont regroupés dans le tableau 2.4. On remarque que l’ordre de coulabilité des poudres est le même qu’avec le test de cisaillement à l’exception des poudres d’ Y_2O_3 C et d’ Al_2O_3 C qui sont inversées mais restent proches. On peut tout de même remarquer que la poudre d’ Al_2O_3 G se positionne dans la catégorie des poudres à écoulement facile selon les tests de cisaillement alors que son écoulement est médiocre selon le test de compressibilité. A l’inverse, la poudre de ZrO_2 C présente une coulabilité facile selon le test de cisaillement, alors qu’elle est excellente selon le test de compressibilité. Ainsi, on constate, conformément à la littérature (Leturia et al., 2014), que la coulabilité mesurée pour une poudre dépend de son mode de sollicitation.

2.1.3 Propriétés microscopiques des grains

2.1.3.1 Distribution granulométrique

Les distributions granulométriques des poudres ont été mesurées avec un granulomètre LASER Mastersizer 3000® (Malvern Panalytical, Malvern, UK) en utilisant un module de dispersion liquide Hydro MV® permettant de disperser dans l’eau et transporter la poudre vers la cellule de détection. Des mesures en voie sèche ont également été réalisées en utilisant un module Aero S® constitué d’une trémie vibrante chargée de transporter la poudres vers un Venturi depuis lequel la poudre est acheminée par transport pneumatique vers les détecteurs. Les distributions granulométriques de toutes les poudres ont ainsi été

Table 2.5 – Indices de réfraction utilisés pour l’application de la théorie de Mie pour chaque matériau et chaque longueur d’onde (Shannon et al., 2002).

Matériau	Al_2O_3	ZrO_2	Y_2O_3
Indice de réfraction à la lumière bleu (470 nm)	1.777	2.1887	1.9551
Indice de réfraction à la lumière rouge (633 nm)	1.766	2.1517	1.9248

Table 2.6 – Grandeurs caractéristiques correspondant aux distributions granulométriques des poudres présentées sur la figure 2.7.

Poudre	$d_{10}(\mu\text{m})$	$d_{50}(\mu\text{m})$	$d_{90}(\mu\text{m})$	$span$	$d_{4,3}(\mu\text{m})$	$d_{3,2}(\mu\text{m})$
Al_2O_3 G	10.0	33.9	79.6	2.05	40.0	23.1
Al_2O_3 C	2.2	5.1	22.1	3.87	11.0	4.4
ZrO_2 G	31.3	64.0	165.0	2.08	84.3	52.6
ZrO_2 C	23.0	43.5	70.1	1.08	44.6	34.7
Y_2O_3 C	2.2	7.8	109.0	13.56	36.6	5.4

mesurées en utilisant différentes pressions de transport allant de 0,1 bar à 3,5 bar. Comme on peut le voir en annexe A, les résultats dépendent largement de la pression de transport utilisée. De plus, pour certaines poudres, en particulier l’ Al_2O_3 C et l’ Y_2O_3 C, la distribution granulométrique obtenue en voie sèche suggère l’existence de nombreux gros agglomérats d’une centaine de micromètres voire de plus d’un millimètre. Bien que ces agglomérats semblent exister (Bernard-Granger et al., 2019), ils n’apparaissent que très rarement à l’œil nu ou au microscope (voire section 2.1.3.2). On peut supposer que certains de ces agglomérats apparaissent de manière intempestive lors du transport de la poudre sur la trémie vibrante ou au cours du transport pneumatique. Cela tend à rendre les mesures obtenues en voie sèche difficilement exploitables et peu répétables. D’autant plus que les distributions sont présentées en volume et sont donc particulièrement sensibles à la présence de quelques gros agglomérats. Pour ces différentes raisons, les distributions granulométriques ont été également mesurées en utilisant le module de dispersion liquide. L’échantillon de quelques milligrammes de poudre est alors dispersé par agitation dans l’eau, sans ultrasons et sans dispersant, pendant une durée donnée (généralement 30 s) avant de passer dix fois devant les détecteurs pour finalement garder la moyenne des dix acquisitions. La mesure en elle-même consiste à traiter la figure de diffraction obtenue au passage d’un grain devant un faisceau LASER. Les figures de diffractions sont traitées grâce à la théorie de Mie qui permet de déduire le diamètre d’une sphère de volume équivalent, connaissant les indices de réfraction du milieu et du matériau. Deux faisceaux LASER émettant des longueurs d’onde de 633 nm (rouge) et 470 nm (bleu) sont utilisés pour une mesure plus complète. Les indices de réfractifs utilisés pour chaque matériaux pour les deux longueurs d’onde sont données dans le tableau 2.5 (Shannon et al., 2002).

Pour chaque mesure, au moins cinq prélèvements de la même poudre sont réalisés et mesurés dix fois chacun. Ce protocole a été défini car il s’est avéré satisfaisant en terme de répétabilité. Les distributions granulométriques ainsi obtenues pour chaque poudre sont représentées en volume sur la figure 2.7. Les grandeurs caractéristiques correspondant à ces distributions sont regroupées dans le tableau 2.6. Parmi celles-ci on trouve les diamètres médians d_{50} ainsi que les premiers et derniers déciles d_{10} et d_{90} , l’élargissement de la distribution, représenté par le $span$ et enfin les diamètres moyens de Sauter et de Brouckere. Tous ces paramètres ont été définis précédemment dans la section 1.1.2.1.

On constate que les poudres s’écoulant le moins bien, à savoir les poudres d’ Al_2O_3 C et d’ Y_2O_3 C sont également celles qui présentent la plus grande polydispersité ainsi que le plus de particules fines ayant un diamètre inférieur à 10 μm (voir figure 2.7 et tableau 2.6). A l’inverse, la poudre de ZrO_2 G, qui présente la meilleure coulabilité, est celle qui présente

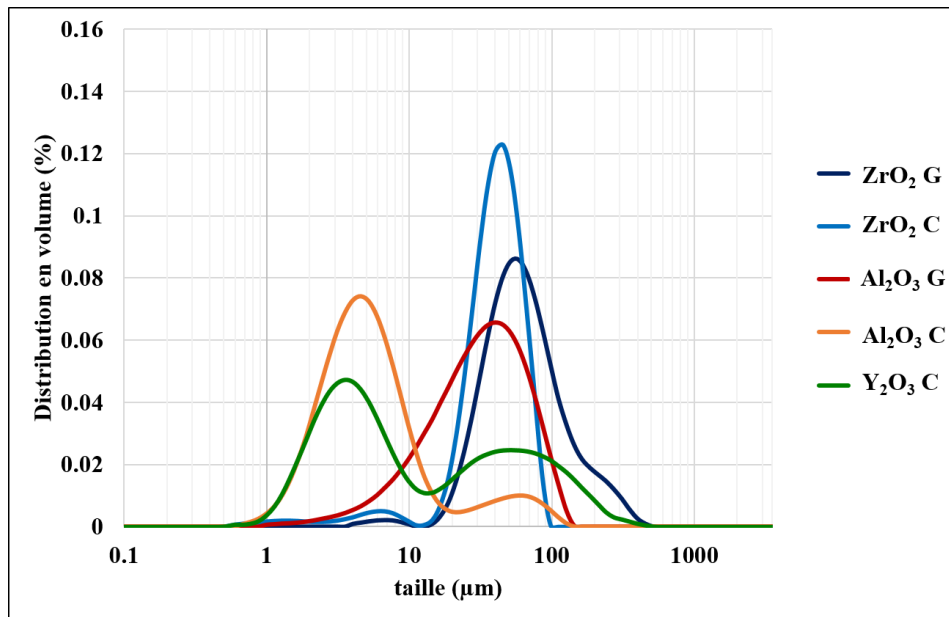


Figure 2.7 – Distribution granulométrique en volume des poudres, obtenues par granulométrie LASER en voie liquide.

la plus grande part de particules de plus de 100 µm, taille à partir de laquelle on considère généralement que le poids des grains est nettement plus important que l'intensité des forces cohésives (Mayer-Laigle, 2012). Enfin, les poudres d' Al_2O_3 G et de ZrO_2 C, de coulabilités intermédiaires, présentent des distributions granulométriques relativement peu dispersées et de tailles intermédiaire, principalement dans la plage de 10 µm à 100 µm.

2.1.3.2 Morphologie des particules

Les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage avec un microscope ESEM-FEG XL30® (Philips, Amsterdam, Pays-Bas) à différents grossissements sont représentés sur la figure 2.8. La poudre de ZrO_2 G présente des agglomérats entre 50 µm et 100 µm relativement sphériques, ce qui est favorable à l'écoulement. La poudre de ZrO_2 C présente également des agglomérats sphériques plus petits, inférieurs à 80 µm, mais on observe également de nombreuses particules fines en vrac. La poudre d' Al_2O_3 G présente des agglomérats de 20 µm à 80 µm en forme des plaquettes. Les plaquettes semblent se rompre facilement pour donner des plus petits agglomérats de 10 µm. Enfin, les poudres d' Al_2O_3 C et Y_2O_3 C semblent constituées d'agrégats ou de cristallites de moins de 10 µm qui s'assemblent pour former des agglomérats difformes et faiblement liés. On note que la forme plutôt sphériques des agglomérats qui constituent les poudres de zirconne peut expliquer leur changement de comportement rhéologique sous des contraintes plus élevées comme l'indiquent les fonctions d'écoulement représentées sur la figure 2.5. En effet, on peut supposer que ces agglomérats, lorsqu'ils sont soumis à des contraintes normales plus élevées, ont tendance à se déformer, voire à se briser en particules moins sphériques, ce qui a un effet néfaste pour l'écoulement.

A titre de comparaison, des clichés MEB des poudres d' UO_2 et de PuO_2 typiquement utilisés pour la préparation du combustible MOX sont représentés sur la figure 2.9. La poudre d' UO_2 présente des agglomérats globalement sphériques de diamètres compris entre 10 µm et 100 µm, tandis que la poudre de PuO_2 présente des agglomérats en forme de plaquettes dont les côtés ont une dimension allant de 10 µm à 30 µm.

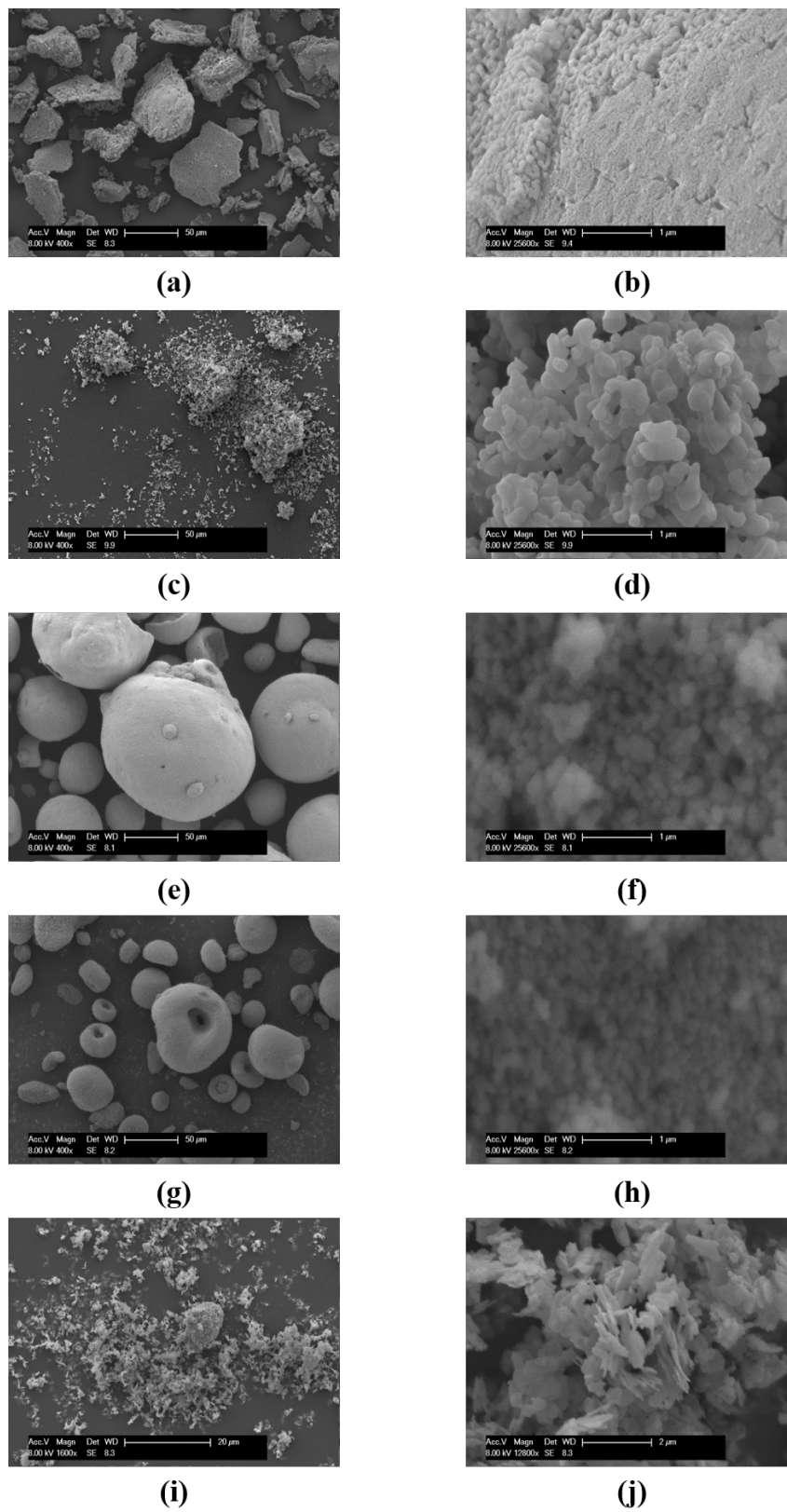


Figure 2.8 – Clichés MEB des poudres d' Al_2O_3 G x400 (a) et x25 600 (b), Al_2O_3 C x400 (c) et x25 600 (d), ZrO_2 G x400 (e) et x25 600 (f), ZrO_2 C (g) et x25 600 (h) et Y_2O_3 x1 600 (i) et x12 800 (j).

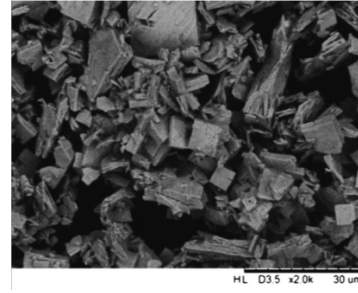
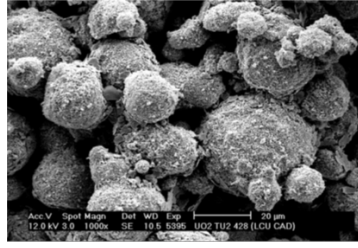


Figure 2.9 – Clichés MEB des poudres d' UO_2 x1 000 (gauche) et de PuO_2 x2 000 (droite) typiquement utilisées pour la préparation du MOX (Vaudez et al., 2015).

Table 2.7 – Masses volumiques vraies ρ_s , surfaces spécifiques s_{sa} et taille des cristallites d_c des poudres.

Poudre	ρ_s (g ml ⁻¹)	ρ_{bulk} (g ml ⁻¹)	ε_{bulk} (-)	s_{sa} (m ² g ⁻¹)	d_c (nm)
Al_2O_3 G	4.017 ± 0.070	0.36 ± 0.01	91%	13.93 ± 0.02	120
Al_2O_3 C	4.080 ± 0.005	0.51 ± 0.01	88%	6.57 ± 0.03	120
ZrO_2 G	5.408 ± 0.010	1.42 ± 0.02	74%	4.27 ± 0.01	40
ZrO_2 C	5.874 ± 0.012	1.81 ± 0.11	69%	6.96 ± 0.01	43
Y_2O_3 C	4.986 ± 0.093	0.33 ± 0.03	93%	15.18 ± 0.09	84

2.1.3.3 Masse volumique vraie

Les masses volumiques vraies des poudres, ρ_s , ont été mesurées avec un pycnomètre à hélium AccuPyc II 1340® (Micromeritics, Mérignac, France) dans une cellule de 10 ml. La mesure consiste à injecter de l'hélium dans une cellule hermétique de volume connu contenant la poudre. L'hélium est utilisé pour son faible diamètre atomique qui lui permet de s'infiltrer dans la plupart des porosités ouvertes. Des capteurs de pression permettent de déduire le volume occupé par l'hélium à partir de la loi de Mariotte, ce volume donne ainsi accès au volume exact occupé par l'échantillon de poudre dont on a préalablement pesé la masse. Les cycles de mesure comprennent 25 purges, suivies de 25 mesures à une température de 23 °C et une pression de 135 kPa dans la cellule. Trois à six cycles sont réalisés par échantillon et les mesures sont répétées sur cinq échantillons par poudre. Les résultats obtenus, regroupés dans le tableau 2.7, sont proches des masses volumiques théoriques des poudres : autour de 4 g ml⁻¹ pour l'alumine, 5 g ml⁻¹ pour l'yttrine et 6 g ml⁻¹ pour la zircone.

2.1.3.4 Masse volumique en vrac

La masse volumique en vrac, ρ_{bulk} , des poudres a été déterminée en mesurant la masse de poudre contenue dans un récipient de volume connu de 10 ml. La cellule du rhéomètre FT4® (Freeman Technology, Tewkesbury, UK) a été utilisée comme récipient car la poudre à caractériser peut y être arasée facilement, ce qui limite significativement l'incertitude sur le volume. Avant d'araser et de peser l'échantillon, la poudre est conditionnée par un passage de l'hélice du FT4® de façon à obtenir des résultats répétables. La porosité intergranulaire ε_{bulk} du lit de poudre en vrac peut alors être déduite suivant l'équation (2.3) à partir des masses volumiques vraies ρ_s et en vrac ρ_{bulk} mesurées. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.7.

$$\varepsilon_{bulk} = 1 - \frac{\rho_{bulk}}{\rho_s} \quad (2.3)$$

Malgré des masses volumiques vraies relativement proches, on constate des différences importantes de masses volumiques en vrac selon la poudre. Ces différences proviennent de

l'empilement des lits de poudre : les poudres de zirconie présentent un empilement plus compact que les autres poudres, ce qui conduit à une densité en vrac plus élevée. La compacité plus élevée des poudres de zirconie pourrait s'expliquer par la forme plus sphérique des agglomérats qui les constituent. On note également une différence notable entre les masses volumiques de la ZrO_2 G et de la ZrO_2 C alors que celles-ci ont une masse volumique vraie très proche. Cela s'explique par la présence en plus grande quantité de fines particules au sein de la poudre de ZrO_2 C qui viennent combler les porosités intergranulaires laissées entre les agglomérats plus gros, d'où une porosité résiduelle plus faible du lit de poudre.

2.1.3.5 Surfaces spécifiques

Les mesures de surface spécifique ont été réalisées avec un sorptomètre à azote TriStar 3020® (Micromeritics, Mérignac, France). Cet appareil permet de mesurer le volume d'azote gazeux adsorbé à la surface des échantillons à la température de liquéfaction de l'azote (77,4 K) jusqu'à une pression relative de 1, afin de tracer l'isotherme complète d'adsorption. La surface spécifique est ensuite calculée en appliquant la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) (Arai, 1996), basée sur l'équation d'isotherme (2.4) qui fait le lien entre le volume de gaz adsorbé v à une pression donnée p en fonction du volume adsorbé sur une monocouche v_m .

$$\frac{1}{v \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{C - 1}{v_m C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{v_m C} \quad (2.4)$$

où p_0 est la pression de saturation du gaz à la température d'adsorption et C est une constante propre à la poudre. Ainsi, en traçant $\frac{1}{v \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)}$ en fonction de la pression partielle $\frac{p}{p_0}$, on obtient une droite dont la pente a et l'ordonnée à l'origine b permettent de calculer v_m et C à partir des équations (2.5) et (2.6) respectivement.

$$v_m = \frac{1}{a + b} \quad (2.5)$$

$$C = \frac{a}{b} + 1 \quad (2.6)$$

On peut donc finalement calculer la surface totale S développée par les grains à partir de l'équation (2.7).

$$S = \frac{v_m N_A a_{cs}}{V} \quad (2.7)$$

où N_A est la constante d'Avogadro, a_{cs} est la surface équatoriale de l'azote gazeux ($16,2 \text{ \AA}^2$) et V est le volume moléculaire à la pression p . La surface spécifique s_{sa} est obtenue en divisant la surface totale S développée par l'échantillon par sa masse.

Dans notre cas, les droites ont été tracées à partir de mesures réalisées à dix valeurs de pressions partielles différentes, comprises entre 0.05 et 0.25. Le coefficient de détermination, R^2 , des droites obtenues est toujours supérieur à 0.999 pour chaque poudre. Les mesures sont réalisées après dégazage sous vide pendant 16 h à 100 °C. Les isothermes de sorption de l'azote de chaque poudre sont données en annexe A, les surfaces spécifiques correspondantes sont données dans le tableau 2.7. Les isothermes obtenues pour les poudres de ZrO_2 G, ZrO_2 C et Al_2O_3 C correspondent à des isothermes de type II selon la classification de l'IUPAC (Sing, 1982), caractéristiques des poudres non poreuses ou macroporeuses. L'isotherme de l' Al_2O_3 G présente quant à elle un léger phénomène d'hystérésis, caractéristique d'une isotherme de type IV, correspondant à une poudre mésoporeuse. Le modèle BJH a été appliqué sur la branche de désorption pour estimer la taille de ces mésopores. On obtient alors un volume poreux très faible de $0,064 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ pour un diamètre moyen des pores de 27 nm. On peut donc considérer qu'aucune des poudres utilisées n'est particulièrement poreuse, d'autant plus que les surfaces spécifiques des poudres données dans le 2.7 sont relativement faibles. On

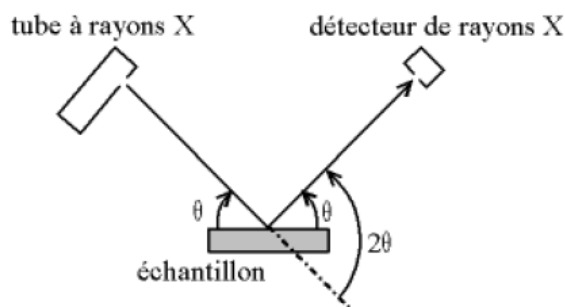


Figure 2.10 – Schéma du montage de Bragg-Brentano.

peut donc considérer que les masses volumiques vraies mesurées par pycnométrie hélium (tableau 2.7) sont justes dans la mesure où les grains ne présentent pas de porosités fermées significatives.

2.1.3.6 Taille des cristallites

Un diffractomètre X'Pert Pro MRD® (Malvern Panalytical, Malvern, UK) a été utilisé pour obtenir les diffractogrammes des poudres représentés en annexe A. Un faisceau de rayons X de longueur d'onde donnée est envoyé sur l'échantillon à analyser, l'interaction entre le rayon et les cristaux élémentaires qui constituent les grains donne lieu à une diffraction qui se caractérise en mesurant l'intensité des rayons X diffractés selon la direction par rapport au faisceau incident. Le diffractomètre utilisé travaille en réflexion avec une géométrie de Bragg-Brentano, représentée sur la figure 2.10. L'échantillon est enfermé dans un porte échantillon horizontal, le tube et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement comme indiqué sur la figure 2.10. L'appareil est équipé d'un tube à anticatode en cuivre qui produit des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Un filtre en nickel permet d'éliminer la raie $K\beta$ du cuivre ainsi que la radiation blanche. Un système de fentes du côté incident et du côté diffracté permet de limiter la divergence axiale du faisceau. Les mesures ont été collectées sur une plage angulaire en 2θ comprise entre 10° et 90° , avec un pas de mesure de $0,0167^\circ$ et un temps d'acquisition de 99,7s par pas. A partir des diffractogrammes, la formule de Scherrer (2.8) permet de relier la taille des cristallites d_c à la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction B (Arai, 1996).

$$d_c = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (2.8)$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau incident, $K = 0.9$ est un facteur correctif et θ est le demi angle de déviation.

Les tailles des cristallites ainsi obtenues pour chaque poudre sont regroupées dans le tableau 2.7. Les résultats sont en accord avec les observations MEB : autour de 40 nm pour la zircone, 80 nm pour l'yttrine et 120 nm pour l'alumine.

2.1.3.7 Énergie de surface

L'énergie de surface des particules constitutrices de chacune des poudres a été mesurée par gravimétrie d'adsorption de vapeur avec un appareil DVS (SMS, London, UK). L'appareil est constitué par une micro-balance placée dans une chambre dans laquelle la température est régulée à 25°C . Environ 100 mg de poudre ainsi qu'un échantillon référence sont placés de chaque côté de la balance et sont balayés par de l'azote gazeux dont la teneur en vapeur d'heptane est contrôlée par un humidificateur. L'évolution de la masse de l'échantillon est alors

Table 2.8 – Pression d'étalement à l'équilibre π_e , travail d'adhésion à l'interface liquide/solide w_{sl} , composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d et constante de Hamaker H_A des poudres, mesurés par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'heptane.

Poudre	π_e (mN m ⁻¹)	w_{sl} (mN m ⁻¹)	γ_s^d (mN m ⁻¹)	H_A (10 ⁻¹⁹ J)
Al_2O_3 G	38.0 ± 0.8	77.4 ± 0.8	76.1 ± 1.6	1.57 ± 0.03
Al_2O_3 C	38.3	77.7	76.6	1.56
ZrO_2 G	25.5 ± 1.3	65.8 ± 2.3	55.2 ± 3.8	1.13 ± 0.08
ZrO_2 C	36.6	75.9	73.2	1.50
Y_2O_3 C	34.56	73.9	69.3	1.42

mesurée en fonction de l'humidité du gaz, qui varie graduellement par paliers de 0% à 95%, ce qui permet d'obtenir les isothermes de sorption et de désorption.

La composante dispersive de l'énergie de surface peut alors être calculée en utilisant le modèle de Fowkes (Tisserand et al., 2009). A partir des isothermes d'adsorption de l'heptane, la pression d'étalement à l'équilibre π_e peut être calculée grâce à la théorie de Gibbs représentée par l'équation (2.9).

$$d\pi_e = \frac{RT}{MS} \cdot Q \cdot d \ln p \quad (2.9)$$

où R est la constante des gaz parfaite, T est la température de la chambre, M est la masse moléculaire de l'heptane et Q représente la masse en gramme d'heptane adsorbée par gramme de poudre à la pression partielle d'heptane p (donné par l'isotherme). L'équation de Young (2.10) permet alors de calculer le travail d'adhésion à l'interface solide/liquide w_{sl} .

$$w_{sl} = \gamma_l^d (1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (2.10)$$

où γ_l^d représente la tension de surface liquide ($\gamma_l^d = 19,68$ mN m⁻¹) et θ est l'angle de contact entre une goutte d'heptane liquide et un grain, que l'on peut considérer comme nul. Finalement la composante dispersive de l'énergie de surface des grains γ_s^d , peut être calculée par l'équation de Fowkes (2.11). Cette équation peut être considérée comme valide dans la mesure où seules les forces dispersives de London sont significatives parmi les forces de Van der Waals, pour les poudres utilisées.

$$w_{sl} = 2\sqrt{\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d} \quad (2.11)$$

Enfin, la constante de Hamaker, H_A responsable des forces de Van der Waals, peut être calculée à partir de l'équation de Frenkel (2.12), où $D_0 \approx 0,165$ nm correspond à une distance limite d'isolation (Israelachvili, 2011b).

$$H_A = 24\pi D_0^2 \gamma_s^d \quad (2.12)$$

Les résultats obtenus pour chaque poudre sont regroupés dans le tableau 2.8, les mesures ont été dupliquées pour les poudres d' Al_2O_3 G et de ZrO_2 G. Les constantes de Hamaker obtenues sont cohérentes avec leurs valeurs théoriques que l'on peut calculer à partir de la théorie de Lifshitz (Bernard-Granger et al., 2019).

2.1.4 Forces interparticulaires

2.1.4.1 Calcul des forces capillaires

Les poudres sont stockées dans un laboratoire dans lequel l'humidité relative peut varier entre 20 % et 50 % au cours de l'année. L'humidité des poudres dans ces conditions ambiantes a été mesurée avec un dessiccateur thermique infrarouge MB90® (Ohaus, Nänikon, Switzerland).

Les humidités mesurées sont comprises entre 0,02 % et 0,40 % de la masse totale des poudres. Ces résultats sont peu répétables car ils correspondent aux limites de précision de la balance. L'humidité des poudres a également été mesurée par titrage dans un coulomètre Karl-Fischer C30 SX® (Mettler Toledo, Columbus, USA) avec des résultats similaires et guère plus répétables. Cependant, pour certaines poudres, on constate une différence significative de la coulabilité sur les tests de cisaillement avant et après passage en étuve à 110 °C. Pour ces raisons, les poudres sont systématiquement séchées en étuve avant les tests rhéologiques, de cette façon, la contribution des forces capillaires aux forces cohésives peut être négligée.

2.1.4.2 Calcul des forces électrostatiques

La charge de surface développée par chaque poudre a été mesurée par tribo-électrification dans une cuve cylindrique en INOX inclinée à 40° et mise en rotation à 92 tours par minute. La charge développée par la poudre après 1 min à 30 min de rotation est mesurée dans une cage de Faraday avec un électromètre 6514® (Keithley, Cleveland, USA). Connaissant la masse de poudre introduite et la surface spécifique, mesurées par la méthode BET dans le section 2.1.3.5, on peut alors calculer la charge spécifique en coulombs par mètres carrés. Les charges mesurées correspondent à la charge globale développée par l'échantillon d'environ 1 g et non à la charge d'une particule individuelle, cependant il s'agit de la meilleure approximation disponible.

L'ordre de grandeur des charges acquises ou cédées par les poudres au cours des rotations n'excède jamais $1 \mu\text{C kg}^{-1}$, à l'exception de la poudre d' Y_2O_3 C qui atteint $-3,8 \mu\text{C kg}^{-1}$ au bout de 15 min de rotation dans la cuve. A partir de la surface spécifique de la poudre d' Y_2O_3 C, donnée dans le tableau 2.7, on peut en déduire la charge spécifique correspondante de $q = 0,37 \text{ nC m}^{-2}$. Finalement, l'équation (2.13) peut être utilisée pour donner une approximation des forces électrostatiques développées par les poudres, en supposant deux particules sphériques en contact et de même diamètre d .

$$|F_{el}|_{max} = \frac{\pi q^2 d^2}{4\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (2.13)$$

où $\varepsilon_0 = 8,90 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$ est la constante diélectrique du vide et $\varepsilon_r = 1$ est la constante diélectrique relative de l'air.

En prenant le diamètre de Sauter mesuré par granulométrie LASER dans le tableau 2.6 comme diamètre des particules, on peut ainsi mesurer un ordre de grandeur des forces électrostatiques actives entre les particules d'une poudre donnée. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2.9 où on peut constater que les forces électrostatiques sont pratiquement nulles comparées aux forces de Van der Waals (calculées au paragraphe suivant 2.1.4.3) et peuvent donc être négligées.

2.1.4.3 Calcul des forces de Van der Waals

Deux modèles sont utilisés pour le calcul des forces de Van der Waals, le premier est le modèle simple de Hamaker (Hamaker, 1937), représenté par l'équation (2.14), qui considère deux particules sphériques lisses de même diamètre d .

$$F_{vdw} = \frac{H_A d}{24z_0^2} \quad (2.14)$$

où $z_0 = 0,4 \text{ nm}$ correspond à la distance entre deux grains en contact et H_A est la constante de Hamaker, mesurée par DVS (paragraphe 2.1.3.7). Le second modèle est l'équation de Rumpf modifiée (Chen et al., 2008) (2.15), qui prend en compte une rugosité de surface sur les particules, représentée par le diamètre caractéristique d_{asp} . En première approximaion,

Table 2.9 – Valeurs calculées des Forces de van der Waals avec (F_{vdw}^*) ou sans (F_{vdw}) aspérités, forces électrostatique ($|F_{el}|_{max}$) et forces de pesanteur (W_p) appliquées sur deux grains d'une même poudre en interaction.

Poudre	F_{vdw} (N)	F_{vdw}^* (N)	$ F_{el} _{max}$ (N)	W_p (N)
Al_2O_3 G	9.4×10^{-10}	5.9×10^{-9}	1.1×10^{-30}	2.6×10^{-28}
Al_2O_3 C	1.8×10^{-10}	5.9×10^{-9}	4.0×10^{-32}	1.8×10^{-30}
ZrO_2 G	2.1×10^{-9}	5.9×10^{-9}	5.7×10^{-30}	3.0×10^{-27}
ZrO_2 C	1.4×10^{-9}	5.9×10^{-9}	2.5×10^{-30}	8.8×10^{-28}
Y_2O_3 C	2.2×10^{-10}	5.9×10^{-9}	6.0×10^{-32}	3.3×10^{-30}

on peut considérer une rugosité de surface de l'ordre de $d_{asp} = 200$ nm qui est une valeur caractéristique de la rugosité naturelle des particules (Capece et al., 2015).

$$F_{vdw}^* = \frac{H_A}{12z_0^2} \cdot \left[\frac{d}{2 \left(1 + \frac{d_{asp}}{2z_0}\right)^2} + 3 \cdot \frac{d \cdot d_{asp}}{d + d_{asp}} \right] \quad (2.15)$$

En utilisant le diamètre de Sauter, mesuré par granulométrie LASER (paragraphe 2.1.3.1), comme diamètre de grain, on peut ainsi calculer les forces de Van der Waals à partir de ces deux modèles. Les résultats sont donnés pour chaque poudre dans le tableau 2.9, et comparés aux forces électrostatiques, dont le calcul est détaillé au paragraphe 2.1.4.2, et au poids, calculé à partir de l'équation (2.16).

$$W_p = \frac{\pi}{6} \rho_s g d^3 \quad (2.16)$$

où g est l'accélération de la pesanteur et ρ_s représente la masse volumique vraie des poudres, mesurée par pycnométrie hélium dans le paragraphe 2.1.3.3.

On constate d'abord que la présence d'aspérités en surface de la poudre augmente globalement d'un ordre de grandeur l'intensité des forces de Van der Waals. On remarque également que les forces de Van der Waals calculées à partir du modèle de Rumpf modifiée (2.15) sont identiques quelle que soit la poudre. Ce résultat s'explique par le fait que le diamètre des aspérités utilisé est le même pour chaque poudre ($d_{asp} = 200$ nm). On note tout de même que les forces interparticulaires présentées dans le tableau 2.9 sont calculées à partir du diamètre de Sauter des poudres et ne prennent pas en compte l'ensemble de la distribution granulométrique. Or on peut supposer que la proportions de particules fines dans la poudre sera déterminante pour le bilan des forces interparticulaires. Quoi qu'il en soit, les forces cohésives de Van der Waals, prises avec rugosité ou non, sont nettement supérieures au poids des particules. Ainsi, deux particules en contact ont largement plus tendance à former un agglomérat cohésif, plutôt qu'à s'écouler sous l'effet de la pesanteur. Il faut toutefois noter que les forces de pesanteur évoluent en fonction de d^3 (équation (2.16)) tandis que les forces de Van der Waals sont proportionnelles à d (équations (2.14) et (2.15)). Ainsi, l'équilibre entre les forces cohésives et le poids est susceptible d'évoluer avec la taille des particules et donc avec la distribution granulométrique des poudres. Enfin, il faut noter que le bilan de forces présenté dans le tableau 2.9 s'applique à deux particules en contact mais que les forces de Van der Waals diminuent rapidement avec le carré de la distance interparticulaire z_0 , tandis que leur poids reste inchangé.

L'évolution des différentes forces s'appliquant sur deux particules d' Y_2O_3 C en contact est tracée en fonction de leur taille sur la figure 2.11; la distribution granulométrique de la poudre d' Y_2O_3 C est tracée en pointillés à titre d'information. La même démarche a été appliquée pour toutes les poudres étudiées avec des résultats similaires. On constate que les forces électrostatiques sont absolument négligeables quelle que soit la taille des particules.

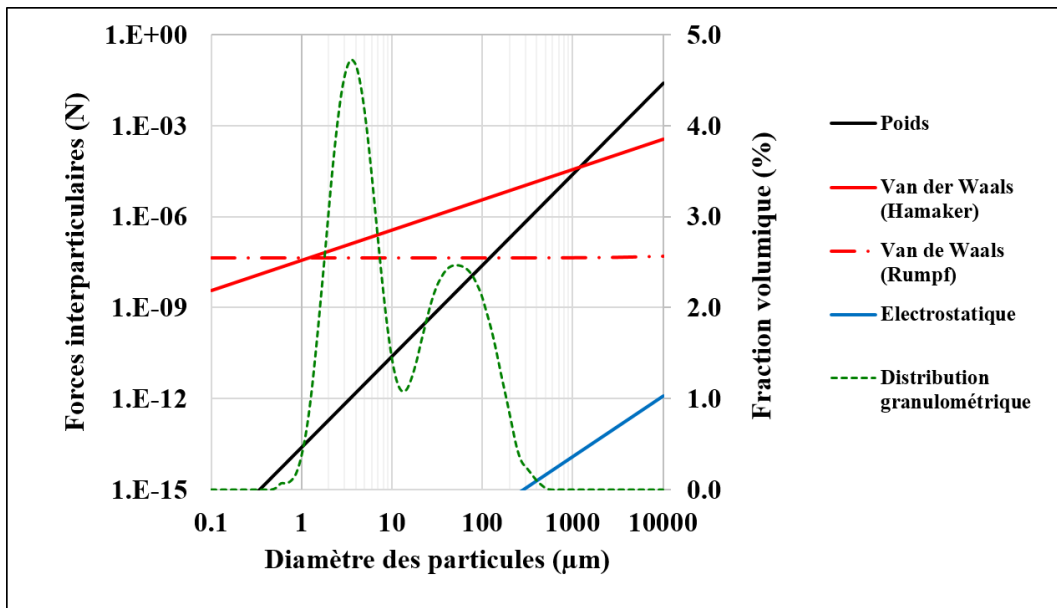


Figure 2.11 – Évolution des forces interparticulaires en fonction de la taille des particules d' Y_2O_3 C. La distribution granulométrique de la poudre d' Y_2O_3 C est représentée en pointillés, sur une échelle secondaire (droite).

Comme évoqué plus haut, le poids des particules et les forces de Van der Waals, prises avec ou sans rugosité, n'évoluent pas de la même façon avec le diamètre des grains. Le diamètre à partir duquel le poids croise les forces attractives de Van der Waals correspond à la taille critique à partir de laquelle deux particules en contact s'écouleront sous l'effet de leur poids malgré les forces cohésives. Dans le cas où l'on considère des particules rugueuses (équation de Rumpf modifiée (2.15)), cette taille critique est atteinte à partir de $d \geq 100 \mu\text{m}$ tandis que pour des particules lisses (équation de Hamaker (2.14)), seules les particules de plus d'un millimètre ont un poids suffisamment élevé pour vaincre les forces cohésives. Dans tous les cas, la grande majorité des particules qui constituent la poudre d' Y_2O_3 C se trouvent en dessous de cette limite et présentent donc un comportement cohésif. A l'échelle macroscopique, cela se traduit par une mauvaise aptitude à la coulabilité comme montré par les tests de cisaillement et de compressibilité présentés aux paragraphes 2.1.2.1 et 2.1.2.2 respectivement.

2.2 Mise en œuvre des poudres

2.2.1 Mélangeur Turbula®

Le Turbula® (WAB, Muttenz, Suisse) est un mélangeur de type tambour qui est animé d'un mouvement tridimensionnel complexe : la trajectoire de la cuve est contrainte par six liaisons pivot qui permettent d'obtenir un mouvement constitué de rotations et de translations suivant trois axes. Le mouvement du Turbula® peut être décomposé sur une période complète en dix étapes élémentaires (Mayer-Laigle et al., 2015). Ce mouvement particulier permet d'obtenir un mélange de poudres de bonne qualité relativement rapidement. Par exemple, Mayer-Laigle et al. obtient un coefficient de variation inférieur à 3 % à une échelle d'observation de 0,6 g au bout d'une dizaine de tours pour un mélange de 420 g constitué de semoule (15 % massique, diamètre moyen en volume des grains de $1014 \mu\text{m}$) et de lactose (85 % massique, diamètre moyen en volume des grains de $65 \mu\text{m}$). De plus, Marigo et al. montre par simulation numérique que le mélange axial semble s'effectuer à la même vitesse que le mélange radial, qui plus est avec un temps de mélange significativement faible comparé à un mélangeur tambour

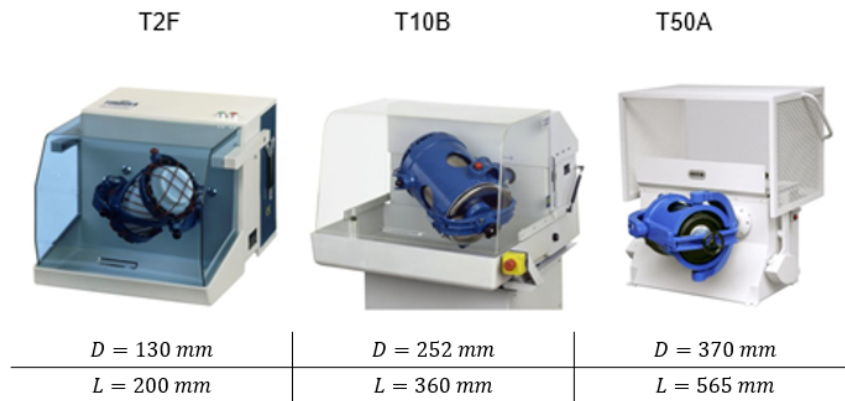


Figure 2.12 – Modèles de Turbula® commercialisés : T2F (échelle laboratoire 21), T10B (échelle laboratoire 171) et T50A (échelle laboratoire 551).

dans des conditions similaires (Marigo et al., 2012). Cela permet à la fois de diminuer le temps de mélange et de réduire l'influence de la configuration de remplissage du mélangeur. Trois différentes tailles de Turbula® sont commercialisées avec des volumes internes de 21, 171 et 551 représentés sur la figure 2.12. Dans cette thèse, le modèle T2F de 21 sera utilisé.

Afin de limiter la consommation de poudre en multipliant les essais, les mélanges ont été réalisés dans un récipient cylindrique en polyéthylène de 300 ml fixé au centre de la cuve de 21 du Turbula® à l'aide de papier. Le récipient a été choisi pour ses rapports géométriques similaires à ceux de la cuve du Turbula® avec un rapport longueur sur diamètre d'environ 1.5. Le récipient est rempli à 40% en volume avec le mélange de poudre qui occupe donc 120 ml. A titre de comparaison, un test de cisaillement FT4® consomme environ 15 ml de poudre par essai. La taille du récipient est donc largement suffisante pour pouvoir réaliser tous les essais de caractérisation nécessaire avec des répétitions. Enfin, la vitesse de rotation de la cuve a été fixée par défaut à 32 rpm (révolutions par minutes) et le temps de mélange à 10 min (Mayer-Laigle et al., 2015).

2.2.2 Broyeur à boulets

Le système de broyage, représenté sur la figure 2.13 est constitué de deux rouleaux entraînant une jarre de broyage cylindrique en rotation à l'horizontale. L'un des rouleaux est motorisé, tandis que l'autre est libre. La vitesse de rotation des rouleaux est contrôlée par un potentiomètre gradué entre 0 et 100. Les galets puis la poudre sont introduits l'un après l'autre dans la jarre à la verticale. Lors de la mise en rotation de la jarre, les chocs des galets entre eux et entre les galets et les parois de la jarre provoquent le fractionnement de la poudre suivant différents mécanismes présentés dans le paragraphe 1.4.1.2. Parallèlement, l'homogénéisation du mélange de poudre a lieu au cours de l'opération de broyage de la même façon que dans un mélangeur tambour uniaxial, comme décrit au paragraphe 1.4.3. Trois jarres cylindriques en INOX de 11, 21 et 71 ont été dimensionnées et approvisionnées en début de thèse. Les plans de la jarre de 11 sont donnés en annexe C. Les jarres ont été spécialement dimensionnées de façon à respecter certaines similitudes géométriques, en particulier le rapport hauteur sur diamètre, aux différentes échelles. Les jarres de 11 et 21 disposent de couvercles transparents en PMMA qui permettent d'observer et de filmer le contenu des jarres en rotation comme le montre le dispositif présenté sur la figure 2.14. Des galets cylindriques de $8 \times 8 \text{ mm}$ et $15 \times 15 \text{ mm}$ en acier ont été approvisionnés. Leur taille a été choisie de façon à conserver le même rapport taille de galet sur diamètre de la jarre entre les jarres de 11 et 71. La forme des galets, a quant à elle été fixée de façon à représenter au mieux la situation industrielle du procédé réel.



Figure 2.13 – Dispositif de broyage (gauche) et variateur de vitesse (droite).

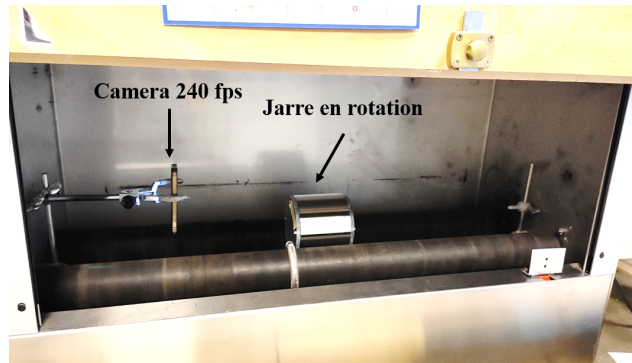


Figure 2.14 – Dispositif mis en place pour filmer l'intérieur de la jarre en rotation, la caméra est placée dans l'axe longitudinal de la jarre.

Le remplissage de la jarre est défini d'une part avec le facteur de remplissage des galets, noté J , et d'autre part avec le niveau de poudre, noté U , définis par les équations (2.17) et (2.18) respectivement. Par défaut, le nombre de galets et la masse de poudre introduits dans la jarre sont ajustés de façon à avoir $J = 0.3$ et $U = 1$, qui sont des valeurs typiques en broyage (Petrakis et al., 2017; Shoji et al., 1982).

$$J = \frac{V_{\text{lit galets}}}{V_{\text{jarre}}} \quad (2.17)$$

où $V_{\text{lit galets}}$ correspond au volume occupé par le lit de galets avant rotation de la jarre et V_{jarre} correspond au volume interne de la jarre.

$$U = \frac{V_{\text{lit poudre}}}{\varepsilon_g \cdot V_{\text{lit galets}}} \quad (2.18)$$

où $V_{\text{lit poudre}}$ correspond au volume occupé par la poudre en vrac avant broyage (celui-ci étant susceptible d'évoluer pendant le broyage) et ε_g correspond à la porosité interstitielle du lit de galets. Un niveau de poudre de $U = 1$ correspond ainsi à une situation où le lit de poudre arrive au même niveau que les galets dans la jarre avant broyage.

La vitesse de rotation de la jarre ω peut être définie par rapport à la vitesse critique de centrifugation ω_c , donnée par l'équation (2.19), qui correspond à la vitesse à laquelle un galet est centrifugé dans la jarre.

$$\omega_c = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{2g}{D}} \quad (2.19)$$

où D représente le diamètre de la jarre.

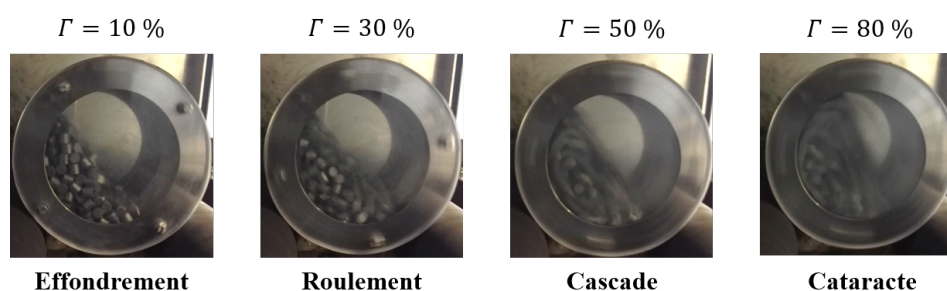


Figure 2.15 – Illustration des différents régimes d’écoulement dans un mélangeur tambour et applications usuelles (Mellmann, 2001).

Table 2.10 – Conditions opératoires typiques utilisées pour le broyage et le co-broyage dans le broyeur à boulets.

Paramètre	Valeur typique	Gamme étudiée
Remplissage des galets J	0.3	[0.1 – 0.5]
Niveau de poudre U	1.0	[0.2 – 1.0]
Vitesse de la jarre Γ	30%	[10% – 50%]
Temps de broyage t	4 min	[0.4 – 16] min

On note alors Γ le rapport ω/ω_c . Dans une configuration donnée, le mouvement des galets dans la jarre peut être décrit par différents régimes de rotation lorsque Γ varie de 0% à 100%. On peut alors utiliser la classification des régimes d’écoulement dans un mélangeur tambour proposée par Mellmann, présentée dans le section 1.3.3. Cette classification suggère l’existence de trois régimes d’écoulement subdivisés en sept sous-régimes, représentés sur le figure 1.24 allant du régime de glissement à la centrifugation (Mellmann, 2001). On note néanmoins que le régime de rotation des galets est susceptible d’évoluer également avec le facteur de remplissage, le coefficient de friction entre les galets et la paroi de la jarre et des dimensions géométriques des galets et de la jarre. Les régimes recherchés dans notre cas sont les régimes de roulement et de cascade qui permettent à la fois le mélange et le broyage des poudres.

Les différents régimes de broyage ont été identifiés à partir d’images prises des jarres de 1 l et 2 l à différentes vitesses de rotation, remplies de galets 8×8 mm à un facteur de remplissage des galets $J = 0,3$. Visuellement, le régime de roulement semble commencer aux alentours de $\Gamma = 20\%$, le régime de cascade vers $\Gamma = 40\%$ et enfin, le régime de cataracte apparaît à partir de $\Gamma = 80\%$. Quelques exemples d’images obtenues dans la jarre de 2 l opérant à 10%, 30%, 50% et 80% de la vitesse de centrifugation sont représentées sur la figure 2.15. Afin de rester dans les régimes de roulement et de cascade, la vitesse de rotation des jarres est ajustée de façon à tourner entre 20% et 40% de la vitesse de centrifugation.

Lors des premiers essais de broyage, un tapissage important de la paroi des jarres par la poudre a été observé pour toutes les poudres. En particulier lorsque les temps de broyage dépassent 20 min, les poudres de ZrO_2 C, Al_2O_3 C et Y_2O_3 C présentent systématiquement un taux de récupération inférieur à 50% de la masse de poudre initialement introduite. Par conséquent, le temps de broyage a été limité à 15 min au maximum. Certains broyages plus longs, d’une durée d’une demi-heure à une heure, ont été réalisés pour les poudres de Al_2O_3 G et ZrO_2 G, qui sont celles qui tapissent le moins. Malgré des cycles de dé-colmatage manuels tous les quarts d’heure, seulement 75% de la masse de poudre initialement introduite dans les jarres, a pu être récupérée, dans le meilleur des cas. Les conditions typiques de broyage mises en œuvre avec ce dispositif dans cette thèse sont résumées dans le tableau 2.10.

Table 2.11 – Propriétés de pastilles réalisées à partir d' Al_2O_3 G et de ZrO_2 C broyées, avec une presse uniaxiale sous une pression de 263 MPa, la densité relative est calculée à partir de la masse volumique vraie des poudres mesurée par pycnométrie hélium (voir section 2.1.3.3).

Poudre	Al_2O_3 G broyée	ZrO_2 C broyée
Diamètre de la pastille	11,20 mm	11,2 mm
Hauteur de la pastille	4,45 mm	12,07 mm
Masse de la pastille	0,7646 g	3,7744 g
Densité de la pastille	1,74 g ml ⁻¹	3,17 g ml ⁻¹
Masse volumique réelle du matériau	4,017 g ml ⁻¹	5,874 g ml ⁻¹
Densité relative de la pastille	43%	54%

2.2.3 Presse uniaxiale

Une presse uniaxiale Instron 5567® (Instron, Elancourt, France) a été utilisée pour mettre sous forme de pastille les poudres issues de co-broyage. Les pastilles obtenues sont des cylindres de diamètre 11,20 mm et de hauteur variable suivant la poudre. Une contrainte normale de 25 kN, qui équivaut à une pression de 263 MPa sur les pastilles, permet de compacter la poudre jusqu'à obtenir une densité relative de l'ordre de 50 %. Les propriétés de pastilles réalisées dans ces conditions à partir de poudres d' Al_2O_3 G et de ZrO_2 C broyées dans le broyeur à boulets sont données dans le tableau 2.11.

2.2.4 Méthode d'estimation de l'homogénéité de poudres co-broyées

Afin de s'assurer de la qualité des co-broyages réalisés dans le broyeur à boulets, l'homogénéité de co-broyage de poudres d' Al_2O_3 G et de ZrO_2 G a été estimée à différentes échelles, suivant la méthodologie décrite dans la section 1.3.2.5. Celle-ci se décompose en trois étapes :

- l'échantillonnage, mis en place suivant un protocole rigoureux,
- l'analyse des échantillons, qui permet de mesurer la teneur de chaque prélèvement en un constituant clé,
- puis l'estimation de l'homogénéité à partir d'indices de mélanges qui caractérisent l'état de mélange.

Ce protocole a été répété deux fois afin d'estimer l'homogénéité d'un co-broyage à deux échelles d'observations différentes de 1 g, puis de 0,1 g. La première échelle d'observation de 1 g est proche de la taille des pastilles réalisées à partir des poudres co-broyées (voir section suivante 2.2.3). L'enjeu à cette échelle étant de produire des pastilles qui présentent une composition identique et qui est égale à celle du mélange de poudres. L'homogénéité qui correspond à cette échelle peut être appelée homogénéité macroscopique. La seconde échelle de 0,1 g correspond à un dixième de pastille et permet de s'assurer de l'homogénéité macroscopique des co-broyages avec une marge de sécurité plus importante.

Dans cette section, la méthode mise en place pour estimer l'homogénéité à ces deux échelles d'observation sera présentée pour un co-broyage de poudres d' Al_2O_3 G et de ZrO_2 G, contenant 30% en masse d'alumine. Le broyage a été préparé dans la jarre de broyage de 1 l, en utilisant les galets de 8 × 8 mm. La vitesse de rotation de la jarre a été fixée à 25 rpm pour un temps de seulement une minute. Si l'homogénéité macroscopique du co-broyage réalisé dans ces conditions s'avère satisfaisante, on pourra alors estimer qu'elle l'est également pour des temps de broyage plus longs en l'absence de phénomènes de démixage, qui sont rarement observés pour des poudres cohésives (Berthiaux, 2002). La quantité de galets et de poudres introduites dans la jarre a été choisie de façon à obtenir un facteur de remplissage des galets



Figure 2.16 – Poudre co-broyée étalée sur une bande plastique pour la procédure de prélèvements. La bande d'environ 80 cm de long est divisée virtuellement en 40 compartiments de 2 cm de long chacun. Les prélèvements sont réalisés dans les compartiments qui sont tirés au hasard.

de $J = 0.3$ et un niveau de poudre de $U = 1.0$. Les galets sont introduits en premier dans la jarre, placée à la verticale, puis les poudres sont versées l'une après l'autre, en commençant par celle qui s'écoule le moins bien (ici la poudre d' Al_2O_3 G).

2.2.4.1 Homogénéité à l'échelle d'une pastille

Protocole d'échantillonnage : La masse totale de la poudre co-broyée à caractériser est d'approximativement 70 g. Le nombre d'échantillons à prélever a été fixé en première approche à 10, ce qui correspond à un volume prélevé de 10 g qui représente 14% du volume total. L'intégration des échantillons a été défini suivant une loi stratifiée au hasard. La poudre a d'abord été étalée en ligne sur une bande plastique, puis divisée virtuellement en 40 compartiments de tailles égale (voir figure 2.16). Dix compartiment ont été sélectionnés au hasard, puis un échantillon de 1 g a été prélevé dans chaque compartiment sélectionné.

Méthode de caractérisation (pycnométrie à hélium) : Le pycnomètre à hélium Accu-Pyc II 1340®, présenté dans la section 2.1.3.3, a été utilisé afin de mesurer la composition de chaque échantillon prélevé. La mesure consiste à injecter de l'hélium gazeux dans une cellule hermétique de volume connu qui contient l'échantillon de poudre à analyser. La quantité de gaz injectée permet de déduire le volume total occupé réellement par l'échantillon dont la masse est mesurée au préalable. Les mesures ont été réalisées dans une cellule de 1 ml, adaptée pour caractériser des échantillons de 1 g prélevés des poudres co-broyées. Connaissant la masse volumique vraie des deux poudres élémentaires d' Al_2O_3 G et de ZrO_2 G, il est possible de remonter à la composition d'un échantillon en mesurant sa masse volumique vraie. La relation entre la composition massique d'un échantillon en Al_2O_3 G, w_{sample} , et sa masse volumique vraie $\rho_{s,\text{sample}}$ est donnée par l'équation (2.20).

$$w_{\text{sample}} = \frac{\rho_{s,Al_2O_3} (\rho_{s,\text{sample}} - \rho_{s,ZrO_2})}{\rho_{s,\text{sample}} (\rho_{s,Al_2O_3} - \rho_{s,ZrO_2})} \quad (2.20)$$

Les masses volumiques vraies ρ_{s,Al_2O_3} et ρ_{s,ZrO_2} des poudres d' Al_2O_3 G et de ZrO_2 G ont été mesurées avec le même appareil et dans les mêmes conditions (cellule de 1 ml). Pour chaque poudre, cinq échantillons différents ont été analysés de façon à connaître l'incertitude sur la mesure liée à l'appareil. Les valeurs de $\rho_{s,Al_2O_3} = 3.929 \pm 0.002 \text{ g cm}^{-3}$ pour l'alumine et $\rho_{s,ZrO_2} = 5.354 \pm 0.002 \text{ g cm}^{-3}$ pour la zircone, ont été obtenues. Ainsi, suivant l'équation (2.20), pour un échantillon contenant 30% en masse d'alumine et 70% de zircone, la masse volumique théorique attendue est de $\rho_{s,30\%} = 4.829 \pm 0.014 \text{ g cm}^{-3}$, où l'incertitude correspond à l'incertitude combinée de la mesure des masses volumiques des deux poudres élémentaires. On peut par ailleurs noter que la masse volumique des poudres d' Al_2O_3 G et de ZrO_2 G ne semble pas varier significativement au cours du broyage. On peut donc appliquer l'équation (2.20) à des co-broyages, comme s'il s'agissait de mélanges simples de composition donnée.

Table 2.12 – Masse volumique et composition massique en alumine, mesurés pour chaque échantillon de 1 g prélevé à partir d’un co-broyage de poudres d’ Al_2O_3 G et de ZrO_2 G dans une jarre de 1 l à une vitesse de rotation de 25 rpm pendant 1 min.

Échantillon	$\rho_{s,sample}$ (g cm ⁻³)	w_{sample} (-)
N1	4.8509	0.286
N2	4.8356	0.296
N3	4.8361	0.295
N4	4.8363	0.295
N5	4.8299	0.299
N6	4.8356	0.296
N7	4.8364	0.295
N8	4.8254	0.302
N9	4.8282	0.300
N10	4.8435	0.291
moyenne $\bar{\mu}_{pycno}$	4.8358	0.295
écart type ς_{pycno}	0.0074	0.005
coefficient de variation CV_{pycno}	0.15%	1.57%

Estimation de l’homogénéité à l’échelle d’une pastille : La masse volumique mesurée pour chacun des dix échantillons prélevés à partir du co-broyage, ainsi que les compositions massiques correspondantes en alumine, sont regroupés dans le tableau 2.12. La moyenne des mesures, $\bar{\mu}_{pycno}$, ainsi que l’écart type, ς_{pycno} , et le coefficient de variation, CV_{pycno} , correspondant sont donnés à la fin du tableau. Tout d’abord, on peut noter que la composition mesurée, $w_{co-broyage} = 0.295 \pm 0.005$ est proche de la composition théorique du mélange qui est de 30%. De plus, le coefficient de variation correspondant obtenu entre la composition des différents échantillons est de 1.57%, ce qui traduit un mélange homogène à l’échelle d’une pastille. En particulier, le coefficient de variation obtenu est largement inférieur à la valeur standard de 6% admise dans l’industrie pharmaceutique (FDA, 2003). On peut donc considérer que le broyeur à boulets permet d’obtenir des mélanges de poudres homogènes à l’échelle de 1 g au bout d’une minute seulement. Par conséquent, cette échelle ne semble pas être la plus adaptée pour étudier une cinétique d’homogénéisation dans le broyeur à boulets. En effet, on peut s’attendre à ce que l’homogénéité à cette échelle n’évolue plus après une minute, soit parce que l’on a atteint l’homogénéité minimale théorique, soit parce que les variations seront négligeables par rapport aux variances imputables à la méthode de prélèvement et à la technique d’analyse.

2.2.4.2 Homogénéité à l’échelle d’un dixième de pastille

Protocole d’échantillonnage : Afin d’estimer l’homogénéité du même co-broyage à l’échelle de 100 mg, un protocole d’échantillonnage similaire à celui mis en place dans la section 2.2.4.1 a été utilisé. Vingt échantillons de 100 mg de poudre ont été sélectionnés aléatoirement suivant la même loi d’intégration stratifiée au hasard que celle présentée dans la partie 2.2.4.1. Étant donné que la poudre co-broyée est homogène à l’échelle de 1 g, comme montré dans la section précédente, on peut considérer qu’une masse totale d’échantillonnage de 2 g, répartis aléatoirement, est suffisante pour caractériser l’homogénéité du mélange.

Méthode de caractérisation (ICP) : La spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-OES) permet de détecter pratiquement n’importe quel élément dans un échantillon liquide, même à une concentration très faible. L’échantillon liquide est transporté vers un nébuliseur où il est converti en brume dont les micro-gouttes sont introduites dans un plasma généré par un champ magnétique intense. Les molécules constituant les gouttes sont séparées en atomes qui perdent des électrons suivant un spectre d’émission qui leur est propre. Ces spectres

Table 2.13 – Concentration en atomes d’aluminium et de zirconium mesurés par ICP-OES et compositions massiques en alumine, w_{ICP} , correspondantes, pour des échantillons de référence contenant 30% d’ Al_2O_3 G et 70% de ZrO_2 G.

Échantillon	C_{Al} (mg l ⁻¹)	C_{Zr} (mg l ⁻¹)	w_{ICP}
Ref. 1	15.212	60.890	0.251
Ref. 2	15.500	60.612	0.256
Ref. 3	14.312	55.075	0.259
Ref. 4	14.652	56.608	0.258
Moyenne	16.919 ± 0.536	58.296 ± 2.905	0.251 ± 0.003

caractéristiques sont détectés dans une chambre optique puis analysés afin de déduire la composition des échantillons liquides analysés. Cette technique nécessite une préparation particulière afin de pouvoir analyser des échantillons liquides. Ici, les échantillons de 100 mg de poudres sont dissouts dans un creuset en Téflon® contenant une solution de 5 ml d’acides purs contenant 1,5 ml d’acide sulfurique, 3 ml d’acide nitrique et 0,5 ml d’acide chlorhydrique. La solution est ensuite portée à 280 °C pendant 10 h afin d’assurer une bonne minéralisation des poudres de zircon et d’alumine. Finalement, les solutions de 5 ml sont diluées avec de l’eau déionisée. Finalement, les mesures sont réalisées avec un appareil Ultima 2C® (Horiba Jobin Yvon, Kyoto, Japon) afin de connaître la teneur en atomes d’aluminium et de zirconium des échantillons analysés. La précision de cet appareil est telle que l’incertitude de la technique d’analyse provient essentiellement des pesées et des dilutions réalisées avec une pipette graduée.

Afin de s’assurer du bon fonctionnement de la méthode, quatre échantillons de référence, contenant chacun exactement 30 mg d’ Al_2O_3 G et 70 mg de ZrO_2 G ont été analysés. Les concentrations en atomes d’aluminium et de zirconium mesurées pour ces échantillons peuvent ainsi servir de référence pour un échantillon de teneur massique en alumine $w = 0.30$. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.13. La fraction massique, w_{IPC} , des échantillons peut être calculée à partir des concentrations en atomes d’aluminium, C_{Al} , et de zirconium, C_{Zr} , à partir de l’équation (2.21). Les valeurs calculées pour les échantillons de référence sont données dans la dernière colonne du tableau 2.13.

$$w_{ICP} = \frac{C_{Al} \cdot \eta_{Zr/ZrO_2}}{C_{Al} \cdot \eta_{Zr/ZrO_2} + C_{Zr} \cdot \eta_{Al/Al_2O_3}} \quad (2.21)$$

où $\eta_{Zr/ZrO_2} = 0.740$ est la masse d’atomes de zirconium par gramme de zircon tandis que $\eta_{Al/Al_2O_3} = 0.529$ est la masse d’atomes d’aluminium par gramme d’alumine.

On peut voir dans le tableau 2.13 que la composition mesurée pour les échantillons, w_{ICP} , de référence est inférieure à leur composition réelle, $w = 0.30$. Cet écart non négligeable peut venir des différentes étapes qui ont conduit à l’obtention d’un échantillon liquide. En particulier, il est possible que la poudre n’ait pas été totalement dissoute, ce qui impliquerait que la composition mesurée ne reflète pas totalement la composition réelle de l’échantillon. De plus, on observe un écart type sur la mesure de la composition de 0.003, ce qui correspond à un coefficient de variation de 1.3%. Cette variation est observée alors que les échantillons de références sont supposés tous avoir la même composition. Ainsi, cet écart type de 0.003 peut être imputé à la méthode de caractérisation. Pour rappel, la variance mesurée à l’issue de la procédure d’estimation de l’homogénéité est en réalisé la somme des variances du mélange, qui caractérise son homogénéité, et des variances imputables à la technique d’analyse et au protocole d’échantillonnage. Dans le cas de cette étude, cela implique que la variance mesurée à partir des co-broyages est nécessairement perturbée par la variance de la technique d’analyse.

Table 2.14 – Concentration en atomes d’aluminium et de zirconium mesurés pas ICP-OES et compositions massiques en alumine, w_{ICP} , correspondantes, pour des échantillons prélevés à partir d’un co-broyage de poudres d’ Al_2O_3 G et de ZrO_2 G dans une jarre de 1 l à une vitesse de rotation de 25 rpm pendant 1 min.

Échantillon	C_{Al} (mg l ⁻¹)	C_{Zr} (mg l ⁻¹)	w_{ICP}
M1	15.431	60.558	0.255
M2	14.927	58.056	0.257
M3	15.123	62.728	0.244
M4	14.518	59.768	0.246
M5	14.646	60.657	0.245
M6	14.114	58.557	0.244
M7	15.483	63.307	0.247
M8	15.712	61.601	0.255
M9	14.720	64.442	0.235
M10	14.420	63.593	0.233
M11	15.567	63.928	0.246
M12	14.507	63.122	0.236
M13	14.743	62.593	0.240
M14	14.923	62.384	0.243
M15	15.598	64.053	0.246
M16	14.769	63.967	0.237
M17	14.968	56.347	0.263
M18	14.019	59.885	0.239
M19	13.789	62.816	0.228
M20	14.433	59.979	0.244
moyenne $\bar{\mu}_{ICP}$			0.244
écart type ς_{ICP}			0.009
coefficient de variation CV_{ICP}			3.53%

Estimation de l’homogénéité à l’échelle d’un dixième de pastille : Les 20 échantillons prélevés à partir du co-broyage contenant 30% de poudre d’ Al_2O_3 G et 70% de poudre de ZrO_2 G ont été analysés par ICP, en suivant la méthodologie décrite dans le paragraphe précédent. La teneur massique en alumine de chaque échantillon est donnée dans le tableau 2.14. Une moyenne de $\bar{\mu}_{ICP} = 0.244$ a été obtenue avec un écart type entre les 20 échantillons de $\varsigma_{ICP} = 0.009$, correspondant à un coefficient de variation 3.53%. Compte tenu des résultats obtenus au paragraphe précédent (section 2.2.4.2), il faut noter que ce coefficient de variation ne reflète pas complètement l’homogénéité de la poudre co-broyées puisqu’il a été établi que la technique d’analyse, à elle seule, induit un coefficient de 1.3% qui n’est absolument pas négligeable devant la valeur de 3.53% obtenue au total. Il est tout de même intéressant de noter que, comme attendu, le coefficient de variation observé à cette échelle de 100 mg est inférieur à la valeur de 1.57% constatée pour une échelle d’observation plus grande, de 1 g. En revanche, ce coefficient de variation est toujours nettement inférieur à la valeur standard de 6% et la poudre co-broyée peut toujours être considérée comme homogène à une échelle de 100 mg, qui correspond à un dixième de pastille.

On peut donc estimer très raisonnablement que la technique de co-broyage dans un broyeur à boulets, employé dans ces travaux, conduit bien à un mélange homogène à l’échelle d’une pastille. Cependant, les échelles d’observations considérées, de 1 g et de 100 mg, semblent toutes les deux trop larges par rapport à l’échelle de ségrégation et ne permettent pas d’étudier une cinétique d’homogénéisation. En effet, il faudrait étudier l’homogénéité à une échelle d’observation plus fine encore afin de pouvoir comparer entre-elles différentes conditions de broyage. Cette échelle, à laquelle l’intensité de ségrégation réelle du mélange peut être

étudiée est inconnue. Il semble donc que la procédure standard mise en œuvre pour estimer l'homogénéité d'un mélange de poudres soit limitée dans la mesure où elle nécessite de connaître au préalable l'échelle de ségrégation qui dépend à la fois des conditions opératoires de mélange et des propriétés des poudres. Cette problématique sera discutée au chapitre 8.

2.3 Synthèse des appareils et techniques utilisées

Pour conclure, les différents appareils de caractérisation et de mise en œuvre des poudres utilisés dans cette thèse sont récapitulés dans le tableau 2.15 :

Table 2.15 – Récapitulatif des techniques de caractérisations et de mise en œuvre de poudres utilisées dans les différents chapitres de la thèse.

Caractérisation des poudres		Section	Chapitre				
Propriété mesurée	Appareil de caractérisation		1	2	3	4	5
Aptitude à l'écoulement	Cisaillement FT4®	2.1.2.1	X	X	X	X	
Compressibilité	Compressibilité FT4®	2.1.2.2					
Distribution granulométrique	Granulomètre LASER	2.1.3.1	X	X	X	X	X
Morphologie granulaire	MEB	2.1.3.2		X			X
Masse volumique vraie	Pycnométrie à hélium	2.1.3.3	X	X	X	X	X
Masse volumique apparente	Cellule arasable FT4®	2.1.3.4					X
Surface spécifique	BET	2.1.3.5	X				
Taille des cristallites	DRX	2.1.3.6	X				
Énergie de surface	DVS	2.1.3.7	X	X	X		
Humidité relative des poudres	Descicateur IR - Coulométrie KF	2.1.4.1					
Charge électrostatique	Triboélectrification	2.1.4.2	X		X		
Mise en œuvre des poudres		Section	Chapitre				
Opération	Appareil		1	2	3	4	5
Mélange de poudres	Mélangeur Turbula®	2.2.1		X			X
Broyage de poudres	Broyeur à boulets	2.2.2		X	X	X	X
Compaction	Presse uniaxiale	2.2.3					X

Nomenclature

Symbole	Paramètre	Unités usuelles
Lettres latines		
a	Pente de la courbe BET	cm^{-3}
a_{cs}	Surface équatoriale de l'azote gazeux	Å
b	Ordonnée à l'origine de la courbe BET	cm^{-3}
B	Largeur à mi-hauteur du pic de diffraction	°
c	Cohésion	kPa
C	Constante BET	-
$C(P)$	Compressibilité de la poudre sous une pression P	-
d	Diamètre d'un grain	μm
D	Diamètre de la jarre	mm
d_{asp}	Taille des aspérités de surface	nm
d_c	Diamètre des cristallites	nm
D_0	Distance limite d'isolation	nm
$d_{3,2}$ ou d_S	Diamètre de Sauter	μm
$d_{4,3}$	Diamètre de De Brouckere	μm
d_{10}, d_{50}, d_{90}	Premier décile, médiane et dernier décile	μm
F	Force normale appliquée sur le lit de poudre	N
f_c	Contrainte de cohésion	kPa
F_{el}	Forces électrostatiques	N
FF	Fonction d'écoulement	-
ff_c	Indice d'écoulement	-
F_{vdw}	Force de Van der Waals	N
F_{vdw}^*	Force de Van der Waals d'une particule rugueuse	N
g	Accélération de la pesanteur	m s^{-2}
H_A	Constante de Hamaker	J
I_C	Indice de Carr	J
J	Facteur de remplissage des galets	-
K	Facteur correctif de la loi de Scherrer	-
M_{C7}	Masse moléculaire de l'heptane	g
N_A	Constante d'Avogadro	mol^{-1}
P	Pression appliquée au lit de poudre	kPa
p	Pression partielle de gaz	Pa
p_0	Pression partielle du gaz à la température d'adsorption	Pa
q	Charge électrostatique spécifique	nC m^{-2}
Q_{C7}	Masse d'heptane absorbée par gramme de poudre	g g^{-1}
R	Constante des gaz parfaits	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_H	Rapport d'Haussner	-
S	Surface totale développée par la poudre	m^2
s_{sa}	Surface spécifique	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$span$	Span de la distribution	-
T	Température	K
t	Temps de broyage	min
U	Niveau de poudre dans la jarre	-
v	Volume de gaz adsorbé	cm^3
V_{galets}	Volume apparent occupé par les galets	cm^3
V_{jarre}	Volume utile de la jarre	cm^3
v_m	Volume adsorbé sur une monocouche	cm^3
V_{poudre}	Volume apparent occupé par la poudre	cm^3
$V(P)$	Volume occupé par la poudre sous la pression P	cm^3
W_p	Poids d'une particule	N
w_{sl}	Travail d'adhésion à l'interface solide liquide	mN m^{-1}
z_0	Distance interparticulaire	μm

Symbole	Paramètre	Unités usuelles
Lettres grecques		
Γ	Taux de centrifugation de la jarre	-
γ_l^d	Tension de surface su liquide	mN m^{-1}
γ_s^d	Composante dispersive de l'énergie de surface	mN m^{-1}
ε_0	Constante diélectrique du vide	$\text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$
ε_{bulk}	Porosité intergranulaire en vrac	-
ε_g	Porosité du lit de galets	-
ε_r	Constance diélectrique relative	-
η_{Al, Al_2O_3}	Masse d'atomes d'aluminium par gramme d'alumine	-
η_{Zr, ZrO_2}	Masse d'atomes de zirconium par gramme de zircon	-
θ	Angle de contact	$^\circ$
λ	Longueur d'onde	nm
μ	Coefficient de friction	-
$\bar{\mu}$	Moyenne arithmétique	-
π_e	Pression d'étalement à l'équilibre	mN m^{-1}
ρ_{bulk}	Masse volumique en vrac	g cm^{-3}
ρ_s	Masse volumique vraie	g cm^{-3}
σ	Contrainte normale	kPa
σ_c	Contrainte normale de pré-consolidation	kPa
σ_1	Contrainte majeure de consolidation	kPa
σ_3	Contrainte mineure de consolidation	kPa
ζ	Écart type	-
ζ^2	Variance	-
τ	Contrainte tangentielle	kPa
τ_c	Contrainte de cisaillement critique de rupture	kPa
ω	Vitesse angulaire de rotation	rad s^{-1}
ω_c	Vitesse angulaire critique de centrifugation	rad s^{-1}

Partie I

Lien entre la coulabilité d'une poudre et les propriétés des grains qui la constituent

Présentation de la Partie 1	87
Étude d'un modèle rhéologique basé sur le nombre de Bond granulaire pour prédire la coulabilité de poudres polydisperses	87
Prédire la coulabilité de mélanges et co-broyages de poudres à partir des propriétés des grains qui constituent les poudres élémentaires	88
3 Investigation of a granular Bond number based rheological model for polydispersed particulate systems	89
Abstract	89
3.1 Introduction	90
3.2 Materials and methods	92
3.3 Theoretical developments	99
3.4 Experimental results and discussion	107
3.5 Conclusion and perspectives	111
Nomenclature	113
4 Predicting the flowability of powder mixtures from their single components properties through the multi-component population-dependent granular Bond number; extension to ground powder mixtures	115
Abstract	115
4.1 Introduction	116
4.2 Materials and methods	118
4.3 Experimental results and discussion	124
4.4 Conclusion and perspectives	131
Nomenclature	133
5 Conclusion intermédiaire et mise en perspective des travaux	135
5.1 Conclusion sur le lien entre la coulabilité des poudres et les propriétés des grains	135
5.2 Autres applications du modèle	136
5.3 Nombre de Bond et mode de sollicitation de la poudre	137

Cette partie est constituée de deux articles traitant du lien entre la coulabilité d'une poudre et les propriétés des grains qui la constituent. Ces articles, dont les principaux résultats sont résumés en français dans cette section, sont à des stades différents du processus de publication.

Présentation de la Partie 1

Cette partie est constituée de deux chapitres qui traitent du lien entre la coulabilité d'une poudre et les propriétés des grains qui la constituent. On a vu précédemment que les forces interparticulaires, qui régissent le comportement des grains les uns par rapport aux autres, sont à l'origine des phénomènes cohésifs. On peut donc s'attendre à ce que ces forces, qui agissent à l'échelle microscopique, soient corrélées au comportement rhéologique de poudres cohésives, à l'échelle macroscopique. De plus, il est possible de calculer l'intensité de ces interactions interparticulaires à partir des propriétés des grains, comme cela a été fait dans la section 2.1.4. On peut donc proposer un modèle, basé sur les forces interparticulaires, qui fait le lien entre les propriétés des grains microscopiques qui constituent les poudres, et leur écoulement macroscopique. Le chapitre 3 a pour objectif d'étudier la faisabilité et la pertinence d'un tel modèle et le chapitre 4 confirme et étend ce modèle en l'appliquant à des mélanges et à des co-broyages de poudres.

Les deux chapitres qui constituent cette partie sont des travaux rédigés sous la forme d'articles qui sont à des stades différents du processus de publication. En tant que tels, ils peuvent être lus indépendamment, mais leur place dans les travaux de thèse ainsi que les motivations qui ont poussé à leur réalisation sont précisées dans les parties d'introduction et de conclusion de cette partie.

Étude d'un modèle rhéologique basé sur le nombre de Bond granulaire pour prédire la coulabilité de poudres polydisperses

Le premier article de cette partie (chapitre 3), intitulé "*Investigation of a granular Bond number based rheological model for polydispersed particulate systems*" présente un modèle basé sur les forces interparticulaires qui permet de prédire la coulabilité d'une poudre à partir des propriétés des grains qui la constituent. Les cinq poudres, présentées et caractérisées finement dans la section 2.1, sont utilisées pour vérifier expérimentalement la validité du modèle. Celui-ci utilise le nombre adimensionnel de Bond granulaire, qui correspond au rapport entre les forces interparticulaires et le poids des particules. Un nombre de Bond granulaire élevé traduit donc la prédominance des phénomènes cohésifs par rapport à l'écoulement gravitaire des grains, ce qui se manifeste par une coulabilité médiocre à l'échelle macroscopique. On montre effectivement que ce nombre de Bond granulaire, que l'on calcule à partir des propriétés des grains uniquement, semble corrélé à l'indice d'écoulement des poudres, qui caractérise l'aptitude à l'écoulement des poudres à l'échelle macroscopique et qui peut être mesuré au

rhéomètre FT4®. L'un des principaux avantages de ce modèle réside dans le fait qu'il permet de prendre en compte l'ensemble de la distribution granulométrique d'une poudre, là où la plupart des modèles existants reposent sur des diamètres moyens caractéristiques. En outre, en comparant différentes configurations de distributions granulométriques, le modèle a permis de mettre en évidence l'importance du taux de particules fines sur le comportement rhéologique d'une poudre. Enfin, l'étude propose également une interprétation physique de la corrélation macro/micro qui fait le lien entre l'indice d'écoulement des poudres et leur nombre de Bond granulométrique, en se basant sur la théorie de Rumpf. Cette analyse a ainsi permis de donner une interprétation physique aux paramètres de la corrélation, jusqu'alors empiriques.

Cet article a fait l'objet d'une publication dans *Chemical Engineering Science* (2020, vol.228, 115971, <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115971>) (Giraud et al., 2020).

Prédire la coulabilité de mélanges et co-broyages de poudres à partir des propriétés des grains qui constituent les poudres élémentaires

Le modèle développé et validé dans le chapitre 3 est étendu aux mélanges et aux co-broyages de poudres dans le second article de cette partie (chapitre 4), intitulé "*Predicting the flowability of powder mixtures from their single components properties through the multi-component population-dependent granular Bond number ; extension to ground powder mixtures*". L'objectif de l'article est de proposer un modèle permettant de prédire la coulabilité d'un mélange de poudres à partir des propriétés des poudres élémentaires et en fonction de sa composition. Pour ce faire, des mélanges binaires et ternaires ont été réalisés au mélangeur Turbula®, à partir des cinq poudres décrites et caractérisées dans la section 2.1. Des mélanges ont également été réalisés par co-broyage dans un broyeur à boulets. L'étude utilise une définition étendue du nombre de Bond granulaire qui permet de tenir compte de la teneur en différents composants qui constituent le mélange ou le co-broyage. On montre expérimentalement qu'un tel modèle permet effectivement de prédire l'indice d'écoulement d'un mélange en fonction de sa composition, à partir des propriétés mesurables des poudres élémentaires. De la même façon, la coulabilité d'un co-broyage peut être déduite des propriétés des poudres élémentaires broyées dans les mêmes conditions. Après avoir justifié la pertinence du modèle "nombre de Bond" d'un point de vue physique dans le chapitre 3, son potentiel applicatif est donc démontré à travers l'exemple du mélange et du co-broyage de poudres dans le chapitre 4.

Cet article a fait l'objet d'une publication dans *Powder Technology* (2021, vol.379, 26-37, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.10.047>) (Giraud et al., 2021).

Investigation of a granular Bond number based rheological model for polydispersed particulate systems

Martin GIRAUD^{a,b}, Cendrine GATUMEL^a, Stéphane VAUDEZ^b, Guillaume BERNARD-GRANGER^b, Jeremy NOS^c, Thierry GERVAIS^d, Henri BERTHIAUX^a

^a: *Laboratoire RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi, Campus Jarlard, 81013 Albi, France*

^b: *CEA Marcoule, DEN, DMRC, Université de Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France*

^c: *Orano, 125 avenue de Paris, 92320 Châtillon, France*

^d: *Orano Melox, Les Tourettes, D138A, 30200 Chusclan, France*

Publication reference:

Chemical Engineering Science, 228 (2020) 115971, doi.org/10.1016/j.ces.2020.115971

Abstract

Granular materials are used in many industrial processes among various fields, such as pharmaceutical, food, metallurgy or nuclear fuel production. However, compared to other commonly used media, such as liquids, powders are known to behave unpredictably, leading to uncontrolled process operations. Since the flow behavior of the powders originates from interparticle forces, we suggest a model, linking the macroscopic flowability of powder beds, and the properties of the microscopic particles constituting the powder. A population-dependent granular Bond number (Capece et al., 2016), that takes into account the particle properties such as the particles' true density, surface energy, rugosity and the whole particle size distribution, is used. This non-dimensional number was found to correlate well with the flowability of polydispersed powder beds, which can be measured by shear testing with a Freeman FT4® powder rheometer. The results found in previous studies (Bernard-Granger et al., 2019; Capece et al., 2016) are extended and discussed using five different oxide powders exhibiting various flow behaviors. In particular, a short sensitivity analysis of the model is carried out. The results show that the fraction of fine particles within a polydispersed powder is a critical parameter for the flowability of the powder bed. Finally, the Rumpf's theory is used to suggest a physical meaning for the model parameters.

Keyword: powder rheology - flowability - shear test - population-dependent granular Bond number

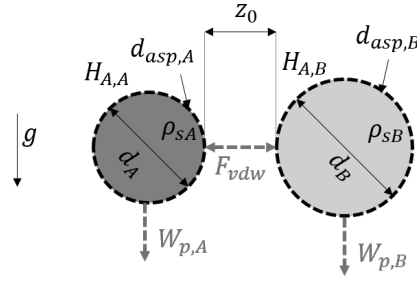


Figure 3.1 – Forces applied between two spherical particles A and B in close contact.

3.1 Introduction

Flow behavior of powders is critical in many industrial processes involving granular materials such as pharmaceutical and chemical production or metal and mineral processing. Indeed, a poor flowability may lead to various problems such as segregation, agglomeration or arching during bulk powder handling or processing.

Up to now, the link between the physicochemical properties of the individual particles and the flowability of bulk powders is still unclear. This is because granular materials exhibits highly variable and unpredictable behaviors. It is generally considered that under a certain size, around 100 μm , interparticle attractive forces starts to overcome particle's weight, resulting in cohesive behaviors (Aulton, 2002). However, flowability is not only correlated to particle's size but is also influenced by particle's shape (Cleary, 2008; Podczec et al., 1996), surface energy, mechanical properties (Tomas, 2001), environmental conditions (Tomasetta et al., 2014) and polydispersity of the particle size distribution (Vlachos et al., 2011).

Since a cohesive behavior originates from interparticle attractive forces, many efforts are undertaken in order to correlate intermolecular forces, such as Van der Waals, capillarity and electrostatic forces, to the bulk powder behavior. Therefore, flowability criterions based on the preponderance of either gravity or interparticle forces between individual particles were proposed (Li et al., 2004; L. Liu et al., 2008). Models assessing the flow performance of powders from the force balance at an individual particle level were then derived (Li et al., 2004; L. Liu et al., 2008; Tomasetta et al., 2014). Although these models seem to be in good agreement with empirical data, they are not commonly used for predictions since they involve very specific particles' properties, such as the Poisson's ratio or the Young's modulus, which are not always measurable. It can also be noticed that most of these models are based on the assumption that the particle properties are identical within the whole powder. However, in most granular mediums, various particle properties, such as the size, shape or surface energy, may be actually distributed (Arai, 1996).

The granular Bond number is defined as the ratio between interparticle forces and gravity contribution between two particles, A and B on Figure 3.1 for example. It can be computed from quite simple particle properties, such as size distribution, particles' rugosity, surface energy and true density, which are easily measurable or documented in the literature. Assuming that the electrostatic and capillary forces can be neglected, the interparticle forces are equal to the Van der Waals forces developed between the particles. The granular Bond number between particles A and B ($Bo_{g,AB}$) can then be expressed using equation (3.1):

$$Bo_g = \frac{F_{vdw,AB}}{W_{p,AB}} \quad (3.1)$$

where $F_{vdw,AB}$ is the Van der Waals force and $W_{p,AB}$ is the weight of the particles. The Van der Waals force can be assessed from particle properties using commonly known cohesion force models (Chen et al., 2008; Derjaguin et al., 1975; Hamaker, 1937; Johnson et al., 1971; Rabinovich et al., 2000; Rumpf, 1990; Xie, 1997). In particular, the Van der Waals Force between two spherical

particles may be estimated using equation (3.2) from the Hamaker theory (Hamaker, 1937):

$$F_{vdw,AB} = \frac{\sqrt{H_{A,A}H_{A,B}}}{12z_0^2} \frac{d_A d_B}{d_A + d_B} \quad (3.2)$$

where $H_{A,A}$ and $H_{A,B}$ are the Hamaker constants of particles A and B respectively, d_A and d_B are the diameter of particles A and B respectively, and z_0 is the distance between the two particles in close contact which can be assumed to be $z_0 = 0.4 \text{ nm}$ (Israelachvili, 2011a). Since real powders are rarely constituted of spherical and smooth particles, the rugosity of particles A and B can be taken into account by using the modified Rumpf equation (3.3), which shows a better agreement with empirical data (Chen et al., 2008):

$$F_{vdw,AB} = \frac{\sqrt{H_{A,A}H_{A,B}}}{12z_0^2} \left[\frac{\hat{d}}{2 \left(1 + \frac{\hat{d}_{asp}}{2z_0}\right)^2} + \frac{3\hat{d}_{asp}\hat{d}}{\hat{d}_{asp} + \hat{d}} \right] \quad (3.3)$$

In the above equation, \hat{d} is the harmonic mean diameter of particles A and B. Similarly, \hat{d}_{asp} is the harmonic mean of the size of asperities of particles A and B. It was shown in the literature that $\hat{d}_{asp} = 200 \text{ nm}$ is a reasonable approximation for the size of natural roughness of powders (Capece et al., 2015). The geometric mean of the weight of particles A and B is used to represent the weight of both particles ($W_{p,AB}$) in equation (3.1) (Capece et al., 2016). The true densities of particles A and B, respectively $\rho_{s,A}$ and $\rho_{s,B}$, allow to compute the weight of the particles, represented by the powder's true density, as shown in equation (3.4):

$$W_{p,AB} = \frac{\pi}{6} g \sqrt{\rho_{s,A} \rho_{s,B} d_A^3 d_B^3} \quad (3.4)$$

where $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$ is the gravity constant. In case of two particles in close contact within a mono-constituent powder, particles A and B are of the same chemical nature, which means that they share approximately the same Hamaker constant, true density and asperity diameters. The granular Bond number between these two particles can then be computed using equation (3.5):

$$Bo_{g,AB} = \frac{H_A}{2\pi\rho_s g z_0^2} \frac{\hat{d}}{\sqrt{d_A^3 d_B^3}} \left[\frac{1}{2 \left(1 + \frac{\hat{d}_{asp}}{2z_0}\right)^2} + \frac{3\hat{d}_{asp}}{\hat{d}_{asp} + \hat{d}} \right] \quad (3.5)$$

where H_A is the Hamaker constant of the powder, ρ_s is its true density and $\hat{d} = 2 \frac{d_A d_B}{d_A + d_B}$. Despite the fact that it only accounts for individual interparticle cohesion, and not for the whole bulk powder bed structure, the granular Bond number was shown to correlate well with the flow behavior for cohesive powders. Castellanos (Castellanos, 2005) noticed a link between the granular Bond number and the bulk properties of powders, such as the gas velocity over which the fluidized bed exhibits non-bubbling regime. He also proposed an agglomerate Bond number, which takes into account the agglomeration events occurring within fine powders. This concept of granular and agglomerate Bond numbers are also used by Huang et al. (Huang et al., 2015) who showed that the flow function coefficient, measured with a powder shear tester, evolves with the Bond number according to a power law. The same type of correlation was highlighted and further explored by Capece et al. (Capece et al., 2015). In particular, a population dependent granular Bond number was developed (Capece et al., 2016) in order to take into account the whole particle size distribution of the powder investigated. Indeed, the granular Bond number allows to consider distributed properties, while most anterior models only considered means or median properties, assuming that particles' size or shape are identical for all the particles constituting the powdered medium. Finally, Capece's granular Bond number and population dependent granular Bond number have also been extended to multi-component mixture of powders (Capece et al., 2015).

The correlation obtained by Capece et al. between the flow function coefficient and the granular Bond number of pharmaceutical powders, is a power law given by equation (3.6). In this equation, the empirical parameters α and β are supposed to be material independent. ff_c corresponds to the flow function coefficient, also denoted as the flow index in this paper, and Bo_g is the granular Bond number.

$$ff_c = \alpha \cdot Bo_g^{-\beta} \quad (3.6)$$

Such a correlation has also been verified experimentally by investigating the rheological behavior of powder mixtures constituted by different amounts of two alumina powders (Bernard-Granger et al., 2019).

The correlation represented by equation (3.6) was obtained by Capece et al. for various pharmaceutical powders and with multi-component mixtures involving these powders. Although the powders investigated exhibit different flow behaviors, from very poor flowability to free flowing, most of them share a similar true density, between 1 and 3 g cm^{-3} while powders used in other fields may be heavier. Moreover, Capece used an RST-XS® Schulze shear tester to measure the flowability of the powders, while different equipment, such as the FT4® Freeman's rheometer, are becoming commonly used (Leturia et al., 2014). Even if these two equipment are based on the same principle, it is well known that they differ in some aspects that may affect the results (Koynov et al., 2015). Among other things, the RST-XS® Schulze and the FT4® Freeman rheometer cannot apply the same pre-consolidations stress, although it was shown that the consolidation state of the powder might affect the flowability measurements (Legoix et al., 2017b). Thereby, it appears that the correlation found by Capece et al. needs to be verified and extended using different powders and different types of rheometer.

Since most investigations focus only on the Van der Waals force contributions for the calculation of interparticle forces, Bernard-Granger et al. attempted to take also into account the capillary forces in the calculation of the granular Bond number (Bernard-Granger et al., 2019). However, this study was done with alumina powders that appear to be sparsely sensitive to relative humidity. Then, the influence of capillary forces has to be discussed for powders that are more sensitive to humidity as well. Both authors show that the correlation (3.6) obtained between the granular Bond number and the flowability of powders has a strong potential for predicting the flowability of powder mixtures according to their formulation (Bernard-Granger et al., 2019; Capece et al., 2015). However, despite its good ability to predict the flowability of powders and mix of powders, the physical meaning of the correlation has never been investigated extensively. In particular, the value of the correlation parameters α and β , that are supposed to be material independent, is poorly discussed. Besides, it is well known that the consolidation state of a powder bed affects significantly the flowability measurements (Legoix et al., 2017b; Tomasetta et al., 2014). Then, the effect of the pre-consolidation stress, applied to the powder during shear testing, on the correlation parameters has to be investigated. Finally, a sensitivity analysis of the correlation has never been carried out in the literature although it has to be done out in order to evaluate the relevance of the predictive model. In particular, since the granular Bond number depends on various particle's properties, it would be of a great interest to assess which parameter is the most influent on its value, and therefore on the flowability of the bulk powder medium.

In this paper, Capece's model will be extended, by comparing experimental results obtained with an FT4® powder rheometer, to the model predictions for non-pharmaceutical powders exhibiting various properties in terms of flow behavior, true density, particle size distributions or sensibility to relative humidity. Besides, a sensitivity analysis of the granular Bond number will be carried out in order to investigate the influence of different powder properties on the value of the granular Bond number. First, the influence of non-distributed properties, such as the true density, will be studied. Then, the influence of distributed properties, such as particle size distribution, will be investigated in order to take into account the polydispersity of real powders. Then, the physical meaning of the correlation (3.6) linking the flowability of bulk powders and the granular Bond number, will be discussed. In particular, a physical interpretation of the value of empirical parameters α and β , involving the state of consolidation of the powder, will be suggested.

3.2 Materials and methods

3.2.1 Powders

Five different powders have been used for this work. They were chosen because they all exhibit different properties in terms of flow behavior, particle size and shape distribution, true density and bed porosity:

- Two different grades of alumina powder (GE15 and CR6) from Baikowski®, Poisy, France.

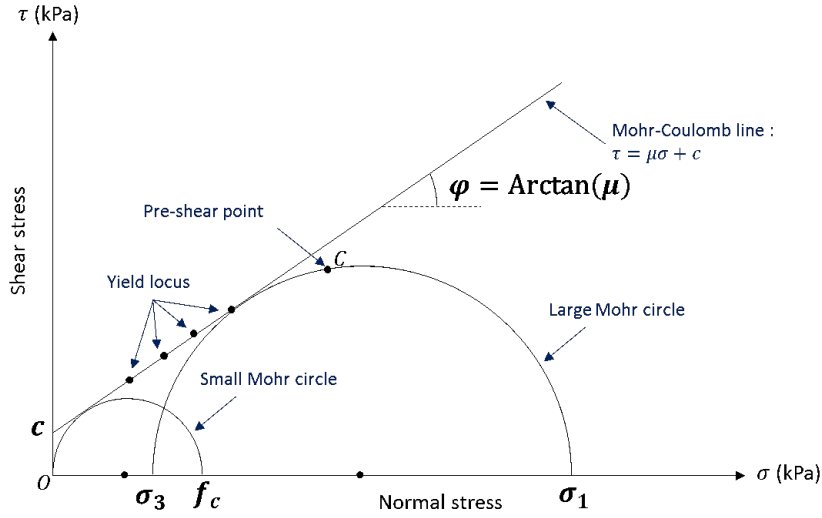


Figure 3.2 – Mohr-Coulomb yield locus and Mohr circles.

- Two different grades of zirconia powder (GY3Z-R60 and CY3Z-RA) from Saint Gobain®, Courbevoie, France.
- An yttrium oxide powder (grade C) from H.C. Starck®, Newton, USA.

In this paper, alumina GE15, alumina CR6, zirconia GY3Z-R60, zirconia CY3Z-RA and yttria grade C will be referred as Al_2O_3 G, Al_2O_3 C, ZrO_2 G, ZrO_2 C and Y_2O_3 C respectively.

3.2.2 Characterization methods

Each powder has been characterized in terms of flow behavior, particle size distribution, true density and surface energy. Then, the granular Bond number has been computed for all powders using the methodology described in section 3.2.3.

3.2.2.1 Powder flowability

The flowability of the powders was assessed from the yield locus measured with a powder rheometer FT4® (Freeman, Tewkesbury, UK). Measurements were performed using a 10 ml cylindrical cell in which powder is pre-consolidated under a 9 kPa normal stress. Shear tests are then performed successively at 3, 4, 5, 6 and 7 kPa normal stresses following the Jenike standard procedure (EFCE, 1989). According to the Mohr's theory, the five points obtained should be aligned on the yield locus line, represented on Figure 3.2, whose parametric equation is given by equation (3.7):

$$\tau = \mu\sigma + c \quad (3.7)$$

where τ and σ are respectively the shear and the normal stresses. c gives the cohesion of the powder in kPa, and μ is the friction coefficient from which the angle of internal friction φ can be deduced using equation (3.8). The friction coefficient comes from friction between the surfaces of the particles while cohesion originates from interparticle forces taking place between particles.

$$\mu = \tan \varphi \quad (3.8)$$

The Mohr circles can then be constructed from the yield locus curve, as shown on Figure 3.2. The small Mohr circle is tangent to the yield locus and passes through the origin while the large Mohr circle is tangent to the yield locus and passes through the pre-consolidation point. The cohesion stress f_c and the major consolidation stress σ_1 corresponds to the shear stress values of the highest intersections between the x-axis and the small and large Mohr circles respectively. The flow index, which is given by equation (3.9), is used in order to assess the flowability of a powder, the

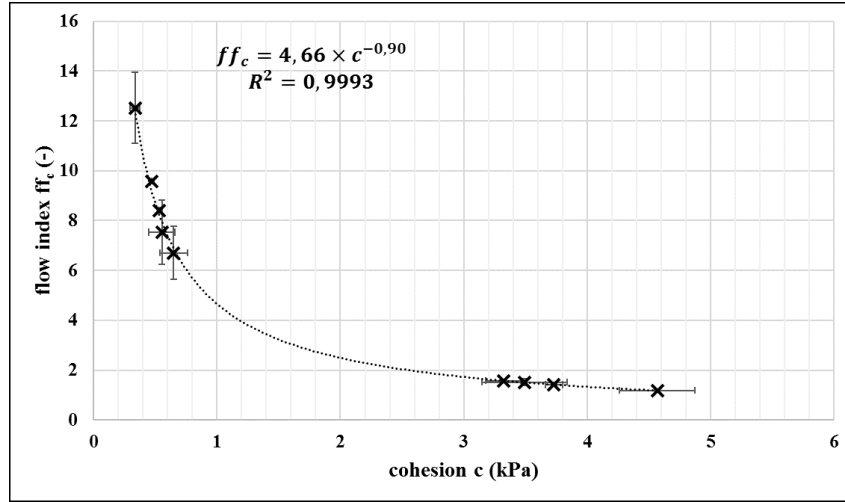


Figure 3.3 – Flow index of dry and wet powders according to their cohesion measured by FT4@powder rheometer in a 10 ml cell, under a pre-consolidation stress of 9 kPa.

Table 3.1 – Classification of the flowability of powders according to the flow index value.

Flow index value	Flowability
$ff_c < 1$	Not flowing
$1 < ff_c < 2$	Very poor
$2 < ff_c < 4$	Poor
$4 < ff_c < 10$	Easy
$10 < ff_c$	Free flowing

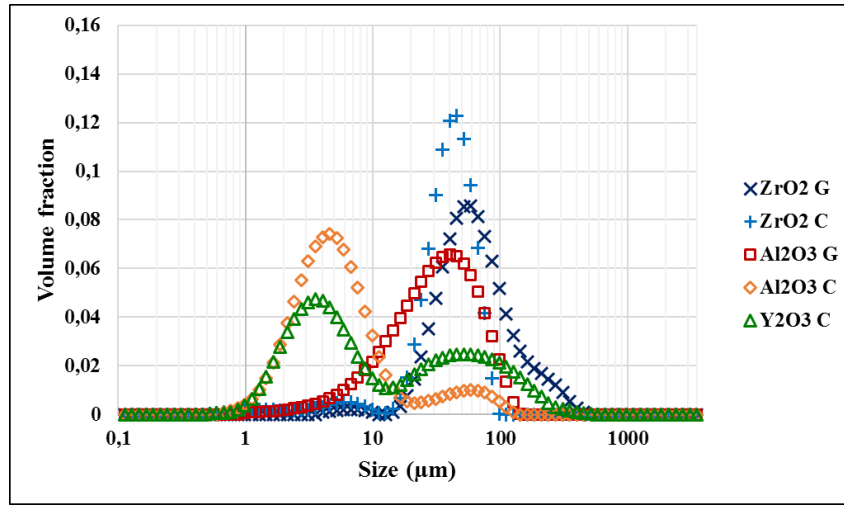
classification given in Table 3.1 being commonly used in the literature to classify the flow behavior of a given powder (Leturia et al., 2014).

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{f_c} \quad (3.9)$$

The flow index ff_c and cohesion c , measured by shear tests for each powder, are reported in Table 3.2. Each measurement was performed at least twice with different samples, the incertitude given in the table corresponding to the standard deviation. The first column shows results for powders in ambient conditions, while the second column shows results obtained for the same powders after drying in a stove at 110 °C for 24 h. The humidity content of the powders in ambient conditions was measured with an MB90@moisture analyzer (Ohaus, Parsippany, USA) by heating the samples at 110 °C for two minutes. The results showed that all the powders had a humidity content between 0.2 % and 0.5 % in natural ambient conditions. The flow index of the dry ZrO_2 G powder was not calculated because its flowability is too high for the equipment under that level of consolidation. Indeed, for this specific powder, the rheometer gives a cohesion parameter slightly below zero, which has no physical meaning. Thus, the cohesion of the ZrO_2 G was assumed to be 0 kPa, corresponding to a free flowing powder, and its flow index is not calculated. Concerning the other powders, it can be noted that the flowability of the dry and ambient powders are very similar for alumina and yttrium oxide while it differs significantly for both zirconia powders. This means that powders of different nature may react differently to ambient humidity. For this reason, all the samples were conditioned in a stove before any measurement with the rheometer. Figure 3.3 shows the flow index of each dry and wet powders according to their cohesion. It seems that these two parameters are strongly correlated according to a power law which parameters are given in equation (3.10), where

Table 3.2 – Flow index and cohesion parameter of the powders measured using a FT4® powder rheometer, under ambient and dry conditions.

Material	Ambient conditions (around 30 % relative humidity and 23 °C)		Dry conditions (stove at 110 °C for 42 h)	
	$ff_{c,amb}(-)$	$c_{amb}(\text{kPa})$	$ff_{c,dry}(-)$	$c_{amb}(\text{kPa})$
Al_2O_3 G	9.58 ± 0.01	0.47 ± 0.00	8.42 ± 0.11	0.54 ± 0.01
Al_2O_3 C	1.42 ± 0.06	3.73 ± 0.07	1.19 ± 0.04	4.57 ± 0.31
ZrO_2 G	7.54 ± 1.29	0.56 ± 0.11	—	0
ZrO_2 C	6.71 ± 1.07	0.65 ± 0.11	12.5 ± 1.43	0.34 ± 0.04
Y_2O_3 C	1.42 ± 0.13	3.49 ± 0.35	1.58 ± 0.05	3.32 ± 0.14

**Figure 3.4** – Particle volume distribution of the powders measured by LASER granulometry with liquid dispersion.

the cohesion parameter c is in kPa, through a determination coefficient of $R^2 = 0.9993$.

$$ff_c \approx 4.66 \times c^{-0.90} \quad (3.10)$$

3.2.2.2 True density

The true density of the particles ρ_s was measured using a helium pycnometer AccuPyc II 1340® (Micromeritics, Mérégnac, France) in a 10 ml cell. Five samples per powder were taken and measured, the average result being kept for each powder. Between three and six cycles including of 25 purges and 25 measurements were performed on each powder at 23 °C and 135 kPa. Results are given in Table 3.4 where the incertitude corresponds to the standard deviations between different samples.

3.2.2.3 Particle size distribution

Particle size distributions of the powders were measured with a LASER diffraction equipment Mastersizer 3000® (Malvern, Malvern, UK) using a liquid dispersion unit (Hydro MV®) in order to obtain adequate dispersion of the agglomerated powders. Dry dispersion (Aero S®) has also been performed but the particle size distribution is too variable and highly dependent on the transport pressure through the venturi. The Mie theory was used in order to compute the size of the particles. Ten samples per powder were analyzed and a measurement was taken ten times for each sample. The Sauter mean diameter and the span of the distributions are given in Table 3.4. The average of

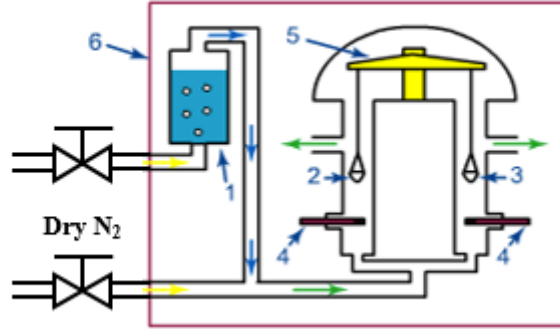


Figure 3.5 – Schematic representation of the DVS system.

each measurements was kept and the incertitude intervals correspond to the standard deviation. The particle size distribution of each powder is given on Figure 3.4. It should be noted that the powders exhibiting the worse flowability values in Table 3.2 (Al_2O_3 C and Y_2O_3 C) are those containing the largest fraction of very fine particles, under $10\ \mu m$. On the contrary, the only free flowing powder according to Table 3.2 (ZrO_2 G) is also the only one that exhibits the most significant fraction of particles larger than $100\ \mu m$. Finally, Al_2O_3 G and ZrO_2 C both have intermediate flow behavior and also intermediate particle size distributions, as compared to the other ones. The link between particle size distribution and flowability will be further explored in next sections.

3.2.2.4 Particle surface energy

Dynamic vapor sorption was performed with a DVS system (SMS, London, UK) in order to measure surface energy of the particles. The device, illustrated on Figure 3.5, is constituted of a micro-balance (5) placed in a thermal chamber (6), here regulated at $25\ ^\circ C$. Around $100\ mg$ of powder (2) and a reference sample (3) are placed on both sides of the balance and are swept by a gas, here nitrogen. The humidity of the gas (heptane vapor) is controlled by two valves and a humidifier (1) and measured with two probes (4) on each sides of the chamber. The humidity of the gas varies from $0\ %$ to $95\ %$ relative humidity and the mass loss is measured, giving the sorption and desorption isotherms.

The dispersive surface energy is then computed using the method described in SMS application note 17 (Levoguier et al., n.d.). This method was shown to give similar results than inverse gas chromatography for alumina powders (Tisserand et al., 2009). Knowing the specific surface area of the sample, the equilibrium spreading pressure π_e can be deduced from the adsorption isotherm of the sample, using Gibbs theory. The value of π_e allows then to compute the work of adhesion between the liquid and solid phases w_{sl} from solid/liquid interaction theory described by Young's equation:

$$w_{sl} = \gamma_l^d (1 + \cos \theta) + \pi_e \quad (3.11)$$

where γ_l^d is the liquid surface tension and θ is the angle of contact between the droplet and the solid surface. For heptane, the surface tension is well known ($\gamma_l^d = 19.68\ mN\ m^{-1}$) and the contact angle can be assumed to be null. Finally, the dispersive surface energy of the sample γ_s^d is computed from the Fowkes model represented by equation (3.12), which is valid since the van der Waals of the powders used in this study are London dispersive interactions.

$$w_{sl} = 2\sqrt{\gamma_l^d \cdot \gamma_s^d} \quad (3.12)$$

The Hamaker constant can then be computed using the Frenkel equation (Israelachvili, 2011b):

$$H_A = 24\pi D_0^2 \gamma_s^d \quad (3.13)$$

where $D_0 = 0.165\ nm$ is a cut off distance. DVS measurements are carried out on two different samples for Al_2O_3 G and ZrO_2 G, other powders being measured only once. The values obtained

Table 3.3 – Surface properties of the particles, measured by dynamic vapor sorption (DVS) of heptane at 25 °C.

Material	Specific surface area	Equilibrium spreading pressure	Work of adhesion solid/liquid	Dispersive surface energy
	s_{sa} (m ² g ⁻¹)	π_e (mN m ⁻¹)	w_{sl} (mN m ⁻¹)	γ_s^d (mN m ⁻¹)
Al_2O_3 G	11.8 ± 0.8	38.0 ± 0.8	77.4 ± 0.8	76.1 ± 1.6
Al_2O_3 C	4.2	38.3	77.7	76.6
ZrO_2 G	2.4 ± 0.3	25.5 ± 1.3	65.8 ± 2.3	55.2 ± 3.8
ZrO_2 C	5.5	36.6	75.9	73.2
Y_2O_3 C	10.2	34.5	73.9	69.3

Table 3.4 – Powders properties and population dependent granular Bond number calculated.

Material	Sauter mean diameter	Span of the distribution	Asperity size
	d_s (μm)	$span(-)$	d_{asp} (nm)
Al_2O_3 G	21.3 ± 1.3	2.07 ± 0.10	200
Al_2O_3 C	4.4 ± 0.8	4.28 ± 1.20	200
ZrO_2 G	52.6	2.08	200
ZrO_2 C	34.7 ± 11.1	1.04 ± 0.06	200
Y_2O_3 C	5.4 ± 3.5	13.6 ± 5.88	200

Material	True density	Hamaker constant	Population-dependent granular Bond number
	ρ_s (g cm ⁻³)	H_A (10 ⁻¹⁹ J)	$Bo_g(-)$
Al_2O_3 G	4.017 ± 0.070	1.57 ± 0.03	(1.16 ± 0.05) × 10 ²
Al_2O_3 C	4.080 ± 0.005	1.56	(1.09 ± 0.23) × 10 ⁴
ZrO_2 G	5.408 ± 0.010	1.13 ± 0.08	7.40 × 10 ⁰
ZrO_2 C	5.874 ± 0.012	1.50	(3.39 ± 0.66) × 10 ¹
Y_2O_3 C	4.986 ± 0.093	1.42	(2.57 ± 1.32) × 10 ³

by DVS for each powders are given in Table 3.3 and the average Hamaker constant values and the corresponding standard deviations are summarized in Table 3.4. The values obtained from this method are consistent with those that can be computed from the Lifshitz theory (Bernard-Granger et al., 2019; Lifshitz et al., 1992).

3.2.3 Population-dependent granular Bond number calculation

3.2.3.1 Interparticle forces

In this study, the capillary forces have been neglected since all the samples have been dried before rheological measurements. The electrostatic forces have been measured by a tribo-electrification technique: a few grams of powder is introduced in a cylindrical vessel made of INOX, oriented at 40° from the horizontal, isolated from the ground and rotating at 92 rotations per minute. The total charge acquired or conceded by the powder after a certain amount of time is obtained by placing the sample in a Faraday cage, linked to an electrometer. The magnitude of the specific charge acquired or conceded by the samples never exceeds one micro Coulomb per kilogram except from the Y_2O_3 C powder, which reaches $-3.8 \mu\text{C kg}^{-1}$ after 15 minutes of rotation. Finally, the magnitude of the

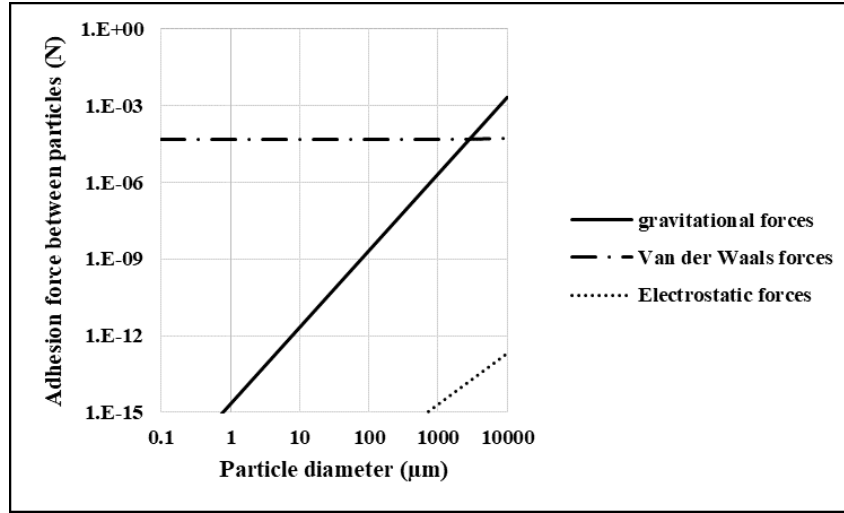


Figure 3.6 – Estimation of the gravity, Van der Waals and electrostatic forces of Y_2O_3 C particles according to their size.

electrostatic forces within the powder, assuming that particles are in close contact, can then be estimated using equation (3.14), where q is the surface charge of the particle, obtained from the specific charge of the powder and the specific surface area of the particles (Bernard-Granger et al., 2019). However, it should be noted that in this technique, the charge measured corresponds to the total charge of the sample and does not account for the individual particle electrostatic charges. Thus, this method only allows to get an order of magnitude of the effective electrostatic forces.

$$|F_{el}|^{max} = \frac{\pi q^2 d^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (3.14)$$

here, $\varepsilon_0 = 8.90 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$ is the vacuum dielectric constant and $\varepsilon_r = 1$ is the relative dielectric constant of the air.

Figure 3.6 shows the evolution of the electrostatic forces (equation (3.14)), the weight (equation (3.4)) and Van der Waals forces (equation (3.3)), according to the particle diameter of Y_2O_3 C powder, which is the powder where the electrostatic forces are the most significant. It appears clearly that the magnitude of the electrostatic forces is negligible compared to other forces acting on the particles. Thus, the van der Waals forces are the only interparticle force taken into account for the evaluation cohesive forces in this study.

3.2.3.2 Calculation method of population dependent granular Bond number accounting for size polydispersity

For real powders, it was shown that the Sauter mean diameter can be used in order to represent the particle size of one powder exhibiting poorly dispersed size distribution (Capece et al., 2015). However, this approximation becomes questionable when the powders exhibit more complex particle size distributions. Therefore, Capece et al. developed a population dependent granular Bond number Bo_G allowing to take into account the whole size distribution of a powder. This population-dependent granular Bond number consists of a weighted harmonic mean of all the potential individual granular Bond numbers within the powder as shown in equation (3.15) (Capece et al., 2016).

$$Bo_G = \left(\sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{f_s(x_k) f_s(x_l)}{Bo_{g,kl}} \right)^{-1} \quad (3.15)$$

where all size classes are indexed from 1 to N , x_k and x_l correspond to the size of the classes k and l respectively and $f_s(x_{k,l})$ is the surface distribution function according to the size $x_{k,l}$ which can be obtained from the volume distribution given by LASER diffraction, assuming that the particles are

Table 3.5 – Root mean square of the asperities measured by atomic force microscopy (AFM) on the surface of the particles.

Material	Root mean square <i>rms</i> (nm)
Al_2O_3 G	195.3 ± 17.9
Al_2O_3 C	251.6 ± 48.5
ZrO_2 G	120.9 ± 16.1
ZrO_2 C	207.0 ± 62.3
Y_2O_3 C	271.1 ± 6.4

spherical. Finally, $B_{o_{g,kl}}$ is the individual granular Bond number between particles of size x_k and x_l computed as shown in equation (3.5).

In order to compute the population dependent granular Bond number, using equations (3.5) and (3.15), the true density, the Hamaker constants and the size distribution of each powder were measured. All the results are summarized in Table 3.4. As explained in the introduction, the asperity size can be reasonably assumed to be around 200 nm. AFM measurements, were carried out in contact mode with a confocal Raman microscope alpha300 R® (WITec, Ulm, Germany), the root mean squares observed on the surface of several particles are given in Table 3.5, the uncertainty given corresponds to the standard deviation between several particles of the same powder (between three and six particles per powder). Despite the large deviations between different measurements and the low amount of particles analyzed, the results showed that 200 nm is reasonable for all the powders investigated. The last column of Table 3.4 gives the population dependent granular Bond number calculated for each powder. In particular, the whole granulometric distribution was used to compute the population dependent granular Bond number, but some key parameters of the size distributions are given in Table 3.4. The high standard deviation on the Y_2O_3 C Bond number comes from the poor repeatability of the particle size measurements for this powder, due to its very wide distribution.

3.3 Theoretical developments

3.3.1 Sensitivity analysis of the population dependent granular Bond number

As shown in the introduction section 3.1, the granular Bond number seems to be correlated to the flowability of the powders. Besides, the population dependent granular Bond number, computed in section 3.2.3.2, depends on various particle properties, such as the Hamaker constant, the true density, the particle size distribution and the particles' rugosity. It is then of great interest to investigate the ranking of these different input factors according to their relative influence on the Bond number variability. Indeed, such a study would allow to identify which particle properties have the most significant impact on the population dependent granular Bond number calculated, and therefore on the powder flow behavior, according to relation (3.6).

The sensitivity analysis of a model consist in investigating how the variation of the output of the model can be attributed to the variations of the input factors. In particular, it can be used in order to identify the parameters that might have a significant, or negligible, influence on the output variability (Pianosi et al., 2016). Applied to this study, it allows assessing which particle properties are the most critical on the powder macroscopic flow behavior. In this section, we provide a brief local sensitivity analysis, meaning that the variations of the input factors are investigated around a specific value, and not all the space of variability. A “one-at-a-time” (OAT) perturbation and derivative method is used for its simplicity (Norton, 2015). Even if this method provides relevant information as a first approach, it should be noted that it does not take into account the interactions between input factors and considers local sensitivity only.

The granular Bond number, as defined by equations (3.5) and (3.15), depends on four physical particle properties: the true density ρ_s , the Hamaker constant H_A , the particle asperity size d_{asp}

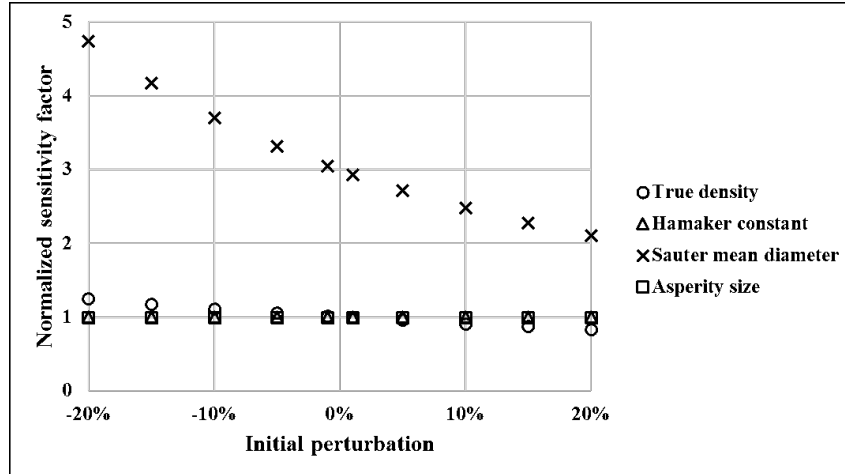


Figure 3.7 – Sensitivity factors of the mean granular Bond number according to different parameters, for initial perturbations in a range of -20% to +20%.

and the particle size distribution. Among these input properties, the particle size is a distributed parameter, while the other three properties are non-distributed. Rigorously, the surface energy and the particles' rugosity should be distributed as well as they might depend on the size of the particles. However, much further characterizations would be needed in order to take these specifications into account, making the model way more difficult to use for quick predictions. In a first step, an analysis is carried out considering only non-distributed properties. Then, in a second step, the particle size distribution is considered.

3.3.1.1 Non-distributed properties

As a first approach, we will consider that the particle size can be represented by the Sauter mean diameter d_s , as it was already done in previous studies (Capece et al., 2015). The mean granular Bond number \overline{Bo}_G of a mono-constituent powder can then be defined, using equation (3.16), as a continuous function, depending on four non-distributed variables: $\overline{Bo}_G = f(H_A, \rho_s, d_s, d_{asp})$.

$$\overline{Bo}_G = \frac{H_A}{6\pi g \rho_s z_0^2} \cdot \frac{1}{d_s^2} \left[\frac{1}{2 \left(1 + \frac{d_{asp}}{2z_0}\right)^2} + \frac{3d_{asp}}{d_{asp} + d_s} \right] \quad (3.16)$$

The sensitivity of the mean granular Bond number according to each parameter is investigated by analyzing the variation induced by a perturbation, one at a time, of each individual parameter (Pianosi et al., 2016). For example, The variation induced by a perturbation of the true density $\Delta\rho_s$ can be expressed as:

$$\Delta_{\rho_s} \overline{Bo}_G = \frac{\overline{Bo}_G(\rho_s, H_A, d_s, d_{asp}) - \overline{Bo}_G[(\rho_s + \Delta\rho_s), H_A, d_s, d_{asp}]}{\overline{Bo}_G(\rho_s, H_A, d_s, d_{asp})} \quad (3.17)$$

Then, the normalized sensitivity factor of first order, s_{ρ_s} related to the true density is defined as the ratio between the variation induced by the perturbation and the initial perturbation itself as shown by equation (3.18). Thus, a sensitivity factor $s_\chi = 1$ means that a perturbation on the parameter χ will produce a perturbation of the same magnitude on the mean granular Bond number. Likewise, a sensitivity factor $s_\chi \gg 1$ means that the mean granular Bond number is highly sensitive to the parameter χ .

$$s_{\rho_s} = \left| \frac{\Delta_{\rho_s} \overline{Bo}_G}{\Delta\rho_s} \right| \quad (3.18)$$

The sensitivity factors of each parameter were computed for perturbations in a range of -20% to +20% around a nominal value. The measured properties of the Al_2O_3 G powder are chosen as the nominal values because this powder exhibits an intermediate flow behavior and granular Bond number

compared to the other powders investigated ($\rho_s = 4.107 \text{ g cm}^{-3}$, $H_A = 1.57 \times 10^{-19} \text{ J}$, $d_s = 23.1 \text{ }\mu\text{m}$ and $d_{asp} = 200 \text{ nm}$). Figure 3.7 shows the sensitivity factors obtained for each parameter and for different initial perturbations. The results indicate that the sensitivity factor corresponding to the Sauter mean diameter is significantly higher compared to those related to other parameters. Besides, the sensitivity factors related to the true density and the Hamaker constant appears to be equal to one. This is perfectly consistent with equation (3.18) in which the mean granular Bond number appears to be proportional to the Hamaker constant, and inversely proportional to the true density. Finally, the sensitivity parameter of the particle asperity size is also close to one, assuming that its value is around 200 nm.

The sensitivity analysis of non-distributed parameters shows that all the particles properties considered in this paper have significant influence on the value of the mean granular Bond number computed. However, among these properties, the particle size is the most critical one. According to relation (3.6), this means that particles' size, density, surface energy and rugosity have an effect on the macroscopic flow behavior of the powders, but particle size seems to be of first importance. This result is perfectly consistent with most experimental studies reported in the literature (Fu et al., 2012; Tomas, 2001; Yu et al., 2010).

3.3.1.2 Distributed properties

Previous section showed that the size of the particles is the most important particle parameter regarding the mean granular Bond number. However, the population dependent granular Bond number uses the whole size distribution instead of the Sauter mean diameter. In order to investigate the influence of the particle size distribution on the population dependent granular Bond number, different volume particle distributions $F_{RR}(x)$ were artificially created using the Rosin-Rammler law, given by equation (3.19). This law, commonly used for distribution simulation (Vesilind, 1980), uses two parameters: x_0 which is the location parameter of the distribution, and n which is the spread parameter. A high value of n corresponds to a narrow distribution.

$$F_{RR}(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{x_0}\right)^n} \quad (3.19)$$

Eleven artificial particle size distributions were made up and the population dependent granular Bond number was computed for each distribution using the Al_2O_3 G powder properties ($\rho_s = 4.107 \text{ g cm}^{-3}$, $H_A = 1.57 \times 10^{-19} \text{ J}$, $d_s = 23.1 \text{ }\mu\text{m}$, $d_{asp} = 200 \text{ nm}$ and $z_0 = 0.4 \text{ nm}$). However, the same results were obtained using the properties of the other powders investigated in this study. The spread and location parameters of the distributions are shown in Table 3.6. These parameters were chosen in order to obtain distributions in the same range than those corresponding to the real powders, given on Figure 3.4. Table 3.6 shows also the population dependent granular Bond number computed from these distributions. The decile (d_{10} , d_{50}), the Sauter mean diameter d_s and the span parameter of the distributions were also calculated and are given in the same Table 3.6. Distributions AA1 and AA2 are created from a linear combination of two Rosin-Rammler distributions in order to obtain bimodal distributions.

The curves corresponding to the distributions of Table 3.6 are shown on Figure 3.8. Distributions A1, A2, A3 and A4 share the same location parameter $x_0 = 55 \text{ }\mu\text{m}$ but have different spread parameters n (Figure 3.8 (a)). Whereas distributions A2, A5 A6 and A7 share the same spread parameter $n = 3.0$ with different location parameters (Figure 3.8 (b)). Finally, distributions A3, A8, AA1 and AA2 almost share the same median diameter d_{50} around $32.5 \text{ }\mu\text{m}$, but have different span parameters (Figure 3.8 (c)). In that case, the distributions AA1 and AA2 are bimodal, while A3 and A8 are monomodal. In particular, one can notice that A8 and AA1 have the same median diameter and almost the same span parameter but with different modalities (bimodal or monomodal). The median diameter and the span are used instead of x_0 and n for these distributions because AA1 and AA2 are not Rosin-Rammler type distributions.

The population dependent granular Bond number corresponding to each distribution of Table 3.6 were computed using the Al_2O_3 G powder properties. The values obtained are plotted against the spread parameter n , the location parameter x_0 , the span and the median diameter d_{50} on Figure 3.9 (a), (b), (c) and (d) respectively.

Figure 3.9 (a) shows that, for a given location parameter, the Bond number becomes smaller when the spread parameter is higher. This result implies that the cohesive forces become less important

Table 3.6 – Distribution parameters corresponding to the particle size distributions modeled by Rosin-Rammler law. The population dependent granular Bond numbers are computed from the distributions using the Al_2O_3 G powder properties.

Name	$x_0(\mu\text{m})$	n	$d_{10}(\mu\text{m})$	$d_{50}(\mu\text{m})$	$d_s(\mu\text{m})$	span	Bo_G
A1	55	4.0	23.6	42.4	38.4	0.9	3.56×10^1
A2	55	3.0	15.7	37.3	28.7	1.2	7.19×10^1
A3	55	2.5	10.4	32.6	19.8	1.6	1.71×10^2
A4	55	1.9	3.6	22.5	5.0	2.5	3.52×10^3
A5	90	3.0	25.7	61.1	46.9	1.2	1.66×10^1
A6	20	3.0	5.7	13.6	10.4	1.2	1.48×10^4
A7	5	3.0	1.4	3.40	2.6	1.2	9.08×10^4
A8	90	1.8	4.2	3.40	5.0	2.8	2.33×10^3
A9	89	3.0	25.4	60.4	46.6	1.2	1.71×10^1
AA1	A6 + 5*A5		11.6	32.6	25.4	2.7	8.15×10^1
AA2	A7 + 20*A9		2.9	32.4	7.5	3.0	1.28×10^3

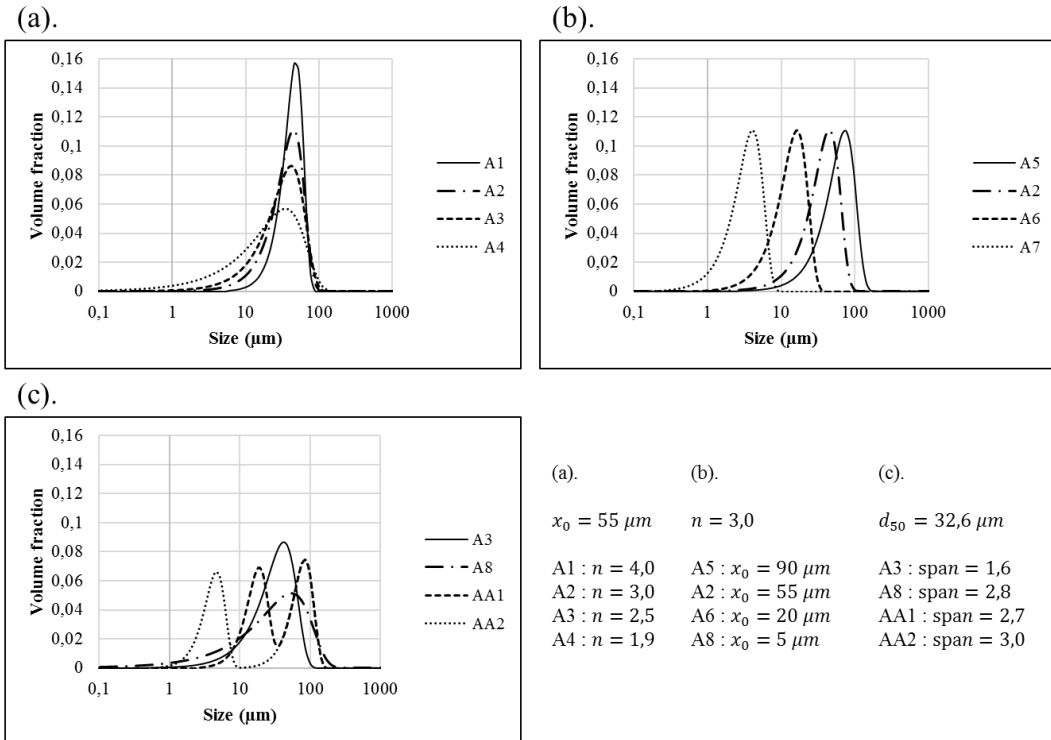


Figure 3.8 – Size distributions of Table 3.6, simulated through the Rosin-Rammler equation.

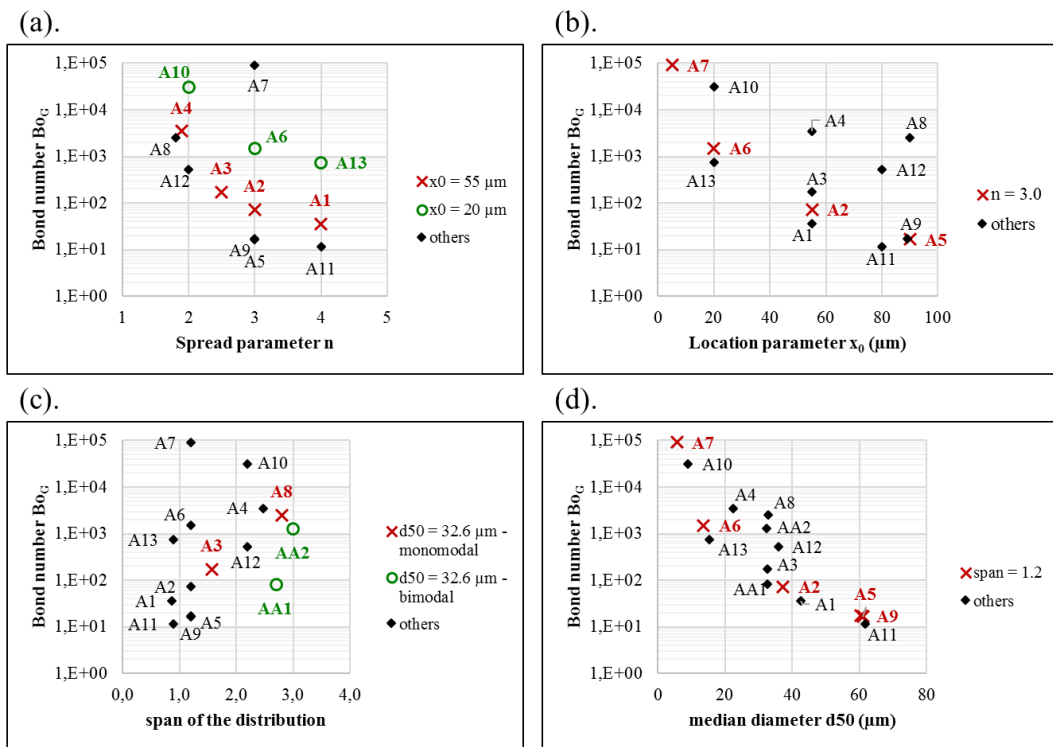


Figure 3.9 – Evolution of the population dependent granular Bond number according to different distribution parameters: spread parameter n (a), location parameter x_0 (b), span (c) and median diameter d_{50} (d).

when the distribution is narrower. However, Figure 3.9 (a) also shows that two distributions sharing the same spread parameter can demonstrate very different Bond numbers depending on their location parameter (A5 and A7 for example). Figure 3.9 (b) represents the population dependent granular Bond number as a function of the Rosin-Rammler location parameter x_0 . For a given spread parameter ($n = 3.0$ for this example), the Bond number decreases when the position parameter increases. Indeed, the cohesion forces are expected to become less influent than the weight of the particles as their size increases. However, it also appears that two distributions having the same location parameter can show significantly different Bond number depending on their spread parameter. Figure 3.9 (a) and (b) show that both location and spread of the distributions have an influence on the population dependent granular Bond number.

Figure 3.9 (c) and (d) show the evolution of the population dependent granular Bond numbers according to the span parameter and to the median diameter d_{50} of the distributions, respectively. The span and the median diameter are used instead of the Rosin-Rammler parameters in order to include the bimodal distributions AA1 and AA2 that cannot be described using two simple Rosin-Rammler parameters. The observations made on Figure 3.9 (a) and (b) also applies to Figure 3.9 (c) and (d): the Bond number seems to be higher for more disperse and smaller particle sizes, but both parameters seem to be interdependent. We can also note on Figure 3.9 (c) that distributions AA1 (bimodal) and A8 (monomodal) have very different Bond numbers despite the fact that they almost share the same span and median diameters. This suggests that the span and the median diameter might not be the most relevant parameters to assess the population dependent granular Bond number, especially for polydispersed powders. However, we can notice a global trend on Figure 3.9 (d) suggesting that the Bond number decreases with the median diameter even if there is still significant differences between some distributions having different spreads.

Considering that the Bond number is correlated to the flowability, Figure 3.9 suggests that the flowability increases when the distribution becomes narrower and when the mean particle diameter increases. This is consistent with many theoretical and experimental studies found in the literature (Fu et al., 2012). However, it is not possible to assess which is the most influent parameter among the location and the spread of the distribution from this data. One possible explanation for these results is that the finest particles of the distribution are the most influent on the computed Bond number. Indeed, the amount of fine particles within a given distribution depends simultaneously on its location and its spread: it increases when the location parameters, x_0 and d_{50} decrease and when the distribution becomes more disperse (n decreases and span increases). This would be consistent with Hamaker's theory suggesting that the Van der Waals force applied to two particles in interaction is dominated by the size of the smallest particle (Hamaker, 1937). Applied to a polydispersed mixture, that would imply that the flowability of the whole powder is mostly controlled by the contribution of the finest particles.

3.3.1.3 Links between the population dependent granular Bond number and some characteristic distribution parameters

Previous section 3.3.1.2 showed that the Rosin-Rammler parameters, the span or the median diameter were not sufficient to explain the value of the population dependent granular Bond number. However, Figure 3.10 show that the population dependent granular Bond number seems to be closely correlated to the first decile d_{10} and the Sauter mean diameter d_s , whatever the other characteristics of the distributions (spread, modality etc.). The dotted lines of Figure 3.10 corresponds to power law interpolations. The equations and determination coefficients corresponding to these power laws are given in Table 3.7. The fact that the population dependent granular Bond number seems to be correlated to those two parameters can be explained physically:

- The first decile diameter is characteristic of the finest particles among a given particle size distribution. As discussed in the previous paragraph, according to the Hamaker's theory, these fine particles are expected to be the more influent on the overall cohesion of the powder.
- The Sauter mean diameter takes into account the ratio between the surface and the volume of the particles. Yet, the Van der Waals force and the weight applies respectively on the surface and for the volume of the particles. Then it is not surprising to find that the Bond number, defined as the ratio between Van der Waals force and weight, appears correlated to the Sauter mean diameter.

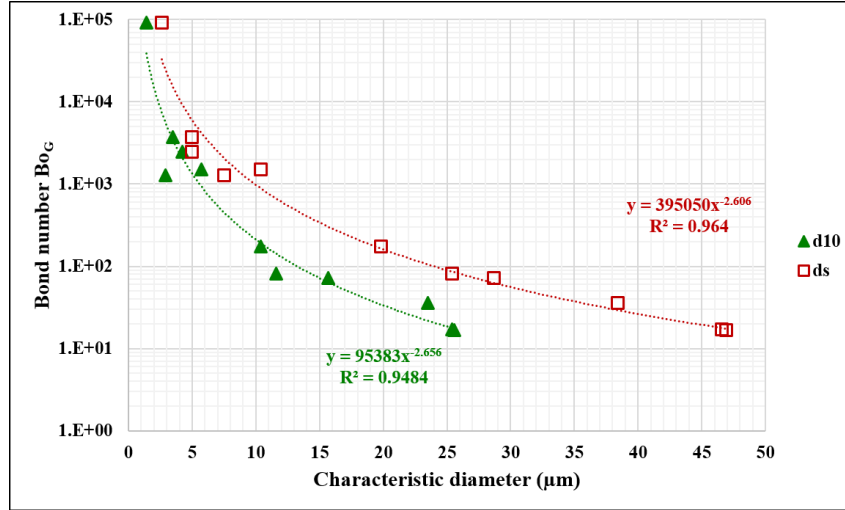


Figure 3.10 – Population dependent granular Bond number computed for the distributions of Table 3.6, plotted against the first decile diameter (d_{10} , triangles) and the Sauter mean diameter (d_s , squares). The dotted curves corresponds to power law interpolations those parametric equations are given in Table 3.7).

Table 3.7 – Parametric equations and regression coefficients corresponding to the powder law interpolations of Figure 3.10.

Material	Correlation type	Parametric equation	Determination coefficient
$Bo_G = f(d_{10})$	Power law	$Bo_g = 9.5 \times 10^4 \times d_{10}^{-2.7}$	$R^2 = 0.9484$
$Bo_G = f(d_s)$	Power law	$Bo_g = 3.9 \times 10^5 \times d_s^{-2.6}$	$R^2 = 0.9640$

As a conclusion for this section, the population dependent granular Bond number, as defined in sections 3.1 and 3.2.3, depends on four physical properties of the particles constituting a powder medium: the true density, the Hamaker constant, the particle asperity size and the particle size distribution. Although the population dependent granular Bond number is sensitive to each of these parameters, the particle size distribution seems to be the most influent one. It also appears that the fraction of fine particles and the Sauter mean diameter are closely correlated to the population dependent granular Bond number, whatever the shape and the spread of the distribution. In particular, the population dependent granular Bond number seems to be proportional to the Sauter mean diameter at the power -2.6 , as shown by equation (3.20):

$$Bo_G \propto d_s^{-2.6} \quad (3.20)$$

3.3.2 Relationship with Rumpf's theory

Equation (3.21), known as the theoretical Rumpf's equation, is widely used to express the link between the tensile strength θ_z of a powder bed, the particles properties and the powder bed structure (Molerus, 1975; Tsubaki et al., 1984):

$$\theta_z = \frac{\kappa}{\pi} (1 - \varepsilon) \frac{F_{vdW}}{d^2} \quad (3.21)$$

Here κ is the powder bed coordination number, ε is the powder bed porosity and d is the particle diameter. As the cohesion c of a powder bed is easily measurable, it is often used instead of the tensile strength (Tomasetta et al., 2014) and equation (3.21) becomes equation (3.22), neglecting the effect of the friction coefficient which is approximately the same for all the powders investigated.

$$c \sim \frac{\kappa}{\pi} (1 - \varepsilon) \frac{F_{vdW}}{d^2} \quad (3.22)$$

It is then possible to express the relationship between the granular Bond number and the cohesion between two particles by combining equations (3.1) and (3.22):

$$c = f(\varepsilon, \kappa) \frac{W_p \times Bo_G}{d^2} \quad (3.23)$$

where $f(\varepsilon, \kappa)$ is a function that depends only on the powder bed structure. In addition W_p represents the weight of the particles in contact at the failure plane. It can be estimated as the geometric mean of both particles in interaction at the failure plane, as in equation (3.4), and is proportional to the particle diameter cubed. Equation (3.23) then becomes equation (3.24) where a depends on the powder bed structure and on the true density of the particles.

$$c = a(\varepsilon, \kappa, \rho_s) \times d \times Bo_G \quad (3.24)$$

Besides, it was shown in the previous section 3.3.1.3 (Table 3.7 a,d equation (3.20)) that the population dependent granular Bond number is approximately proportional to the particle diameter at the power -2.6 , if we assume that the Sauter mean diameter is a correct approximation of the particles size, we can get equation (3.25):

$$c = a(\varepsilon, \kappa, \rho_s) \times Bo_G^b \quad (3.25)$$

where the exponent $b = -\frac{1}{2.6} + 1 = 0.6$ comes from the combination of equations (3.20) and (3.24).

Finally, we can combine equations (3.10) and (3.25) to get a relationship between the flow index ff_c and the population dependent granular Bond number of a given powder according to the Rumpf's theory:

$$ff_c = \alpha(\varepsilon, \kappa, \rho_s) \times Bo_G^{-\beta} \quad \text{with} \quad \beta = 0.54 \quad (3.26)$$

where α is a proportionality factor that depends on the powder bed structure and on the true density of the particles, derived from a and equation (3.10), and given by expression (3.27):

$$\alpha(\varepsilon, \kappa, \rho_s) \approx 4.664 \times a(\varepsilon, \kappa, \rho_s)^{-0.90} \quad (3.27)$$

Then, according to the Rumpf's theory, the flow index of a powder bed, measured using a powder rheometer under a 9 kPa pre-consolidation stress is expected to be roughly inversely proportional

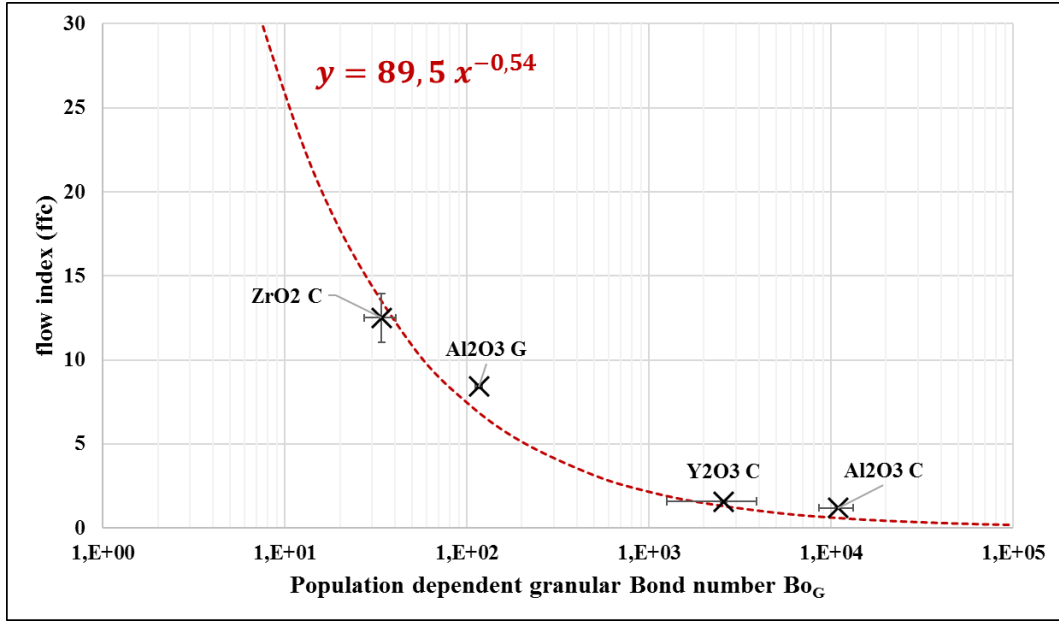


Figure 3.11 – Flow index of the powders plotted against their population dependent granular Bond number.

to the square root of the population dependent granular Bond number, and also to depend on the powder bed structure and true density.

Equation (3.26) is derived from Rumpf's theory represented by equation (3.21), the analysis of the population dependent granular Bond number (equation (3.20)) and the powder flowability measurements carried out with an FT4® powder rheometer (3.10). It is a semi-empirical model that correlates the macroscopic flow behavior of the powder to the microscopic particles properties. Indeed, the flow index is a characteristic of the powder flow behavior and the population dependent granular Bond number is representative of the interparticle forces at particle scale. This semi-empirical correlation between macroscale powder behavior and microscale particle properties has been tested experimentally, the results are given in next section 3.4.

3.4 Experimental results and discussion

3.4.1 Experimental results

On Figure 3.11, the flow index measured by shear tests in a powder rheometer, is plotted as a function of the population dependent granular Bond number (on a logarithmic scale) that has been computed from particles characterizations summarized in Table 3.4. Only the flow indexes in dry conditions Table 3.2 are kept since some powders might exhibit capillary forces, due to relative humidity sensitivity, which is not taken into account for the interparticle forces calculation in equation (3.1). The cross symbols represents the experimental results for each powder and the error bars correspond to their standard deviations. The ZrO_2 G powder does not appear on the figure since its flow index could not be computed as explained in section 3.2.2.1. In virtue of equation (3.26), the flow index is expected to vary with the population dependent granular Bond number according to a power law with an exponent β of 0.54, and the proportionality factor α should depend on the state of consolidation of the powder and its true density. Since all the powders investigated have a similar true density (between 4 and 6 $g\,cm^{-3}$, according to Table 3.4), and since they are approximately in the same state of consolidation during the shear tests (same pre-consolidation stress set to 9 kPa), we can assume that the proportionality α is constant for the powders investigated.

The dotted line corresponds to the power law fit given by equation (3.28), which has the same form than equation (3.26), where the exponent β is fixed at 0.54 according Rumpf's theory and equations

Table 3.8 – Other correlations found in the literature.

Reference	Power law parameters	Powder used	Shear test device	Type of Bond number	Van der Waals force model
This study	$\alpha = 89.5$ $\beta = 0.54$	Oxide powders	Freeman FT4®	Population dependent	Rumpf modified (3.3)
(Capece et al., 2015)	$\alpha = 15.7$ $\beta = 0.27$	Pharmaceutical powders	Schulze RST-XS®	Mean	Rumpf modified (3.3)
(Capece et al., 2016)	$\alpha = 14.8$ $\beta = 0.28$	Pharmaceutical powders	Schulze RST-XS®	Population dependent	Rumpf modified (3.3)
(Bernard-Granger et al., 2019)	$\alpha = 204$ $\beta = 0.29$	Oxide powders	Freeman FT4®	Mean	Hamaker (3.2)

(3.10) and (3.20). The proportionality factor α is adjusted with the least square method in order to fit the experimental data. A value of $\alpha = 89.5$ was found with a total squared error of $\epsilon = 3.5670$ between the experimental data and the power law equation.

$$ff_c = \alpha \times Bo_G^{-\beta} \quad \text{with} \quad \begin{cases} \alpha = 89.5 \\ \beta = 0.54 \end{cases} \quad (3.28)$$

It appears on Figure 3.11 that the flow index of these powders is correlated to the population dependent granular Bond number and that this correlation is consistent with equation (3.26), derived from the Rumpf theory. The correlation (3.28) is of great interest for understanding the relationship between macroscopic flow behavior of powders and the microscopic scale properties of the particles constituting the powder bed. It suggests that the flow index is approximately inversely proportional to the square root of the population dependent granular Bond number, which is itself mostly dependent on the particle size distribution, and in particular, on the fraction of fine particles. The correlation then confirms that the fraction of fine particles among a powder bed is a critical parameter that has a great influence on its flowability, which is consistent with many experimental results (L. Liu et al., 2008; Vlachos et al., 2011).

3.4.2 Discussion and comparison with the literature

The correlation represented by equation (3.28) can be compared to similar correlations obtained experimentally by other authors. The values for parameters α and β found in the literature are given in Table 3.8. Despite the fact that all these studies found a power law correlation, the equation parameters α and β vary significantly between the authors and are not the same than those suggested in this paper. However, these variations can be explained from the various conditions of flow index measurements and Bond number calculation method. The most relevant differences are listed in Table 3.8 and are explained in next paragraphs.

First, it should be noted that equation (3.26) comes from a combination of equation (3.25), derived from Rumpf's theory and equation (3.10), which is empirical and might be valid only for the powders and the equipment used for a given investigation protocol. It follows that, rigorously, the correlation parameters α and β found in this study should not be compared directly with those obtained in the literature. Actually, the correlation that comes from the Rumpf's equation is equation (3.25) which gives the link between the cohesion of the powder and the population dependent granular Bond number.

Moreover, some studies were carried using pharmaceutical powders with true densities in a range of 1 to 3 g cm⁻³. While other studies, including this one, used ceramic powders with true densities from 4 to 6 g cm⁻³. According to section 3.3.2, the proportionality factor α is expected to vary when the true densities of the powder becomes too different. This could partially explain the significant difference between the α parameters found with ceramic and pharmaceutical powders. However,

Table 3.9 – Cohesion of the powders measured with a FT4® powder rheometer under different pre-consolidations stresses.

Powder Pre-consolidation	Cohesion kPa			
	3 kPa	6 kPa	9 kPa	15 kPa
Al_2O_3 G	0.16	0.46	0.54 ± 0.01	0.77
Al_2O_3 C	2.08	2.69	4.57 ± 0.14	5.65
ZrO_2 G	0	0	0	0.09
ZrO_2 C	0.10	0.24	0.34 ± 0.04	0.91
Y_2O_3 G	1.05	1.73	3.32 ± 0.31	3.95

section 3.3.2 also suggests that the proportionality factor α is affected by the state of consolidation of the powder bed as well. Meaning that different shear testing procedure may provide different results on equation (3.28) parameters. The differences between Shulze RTS-XS® and Freeman FT4® rheometers is well documented in the literature (Koynov et al., 2015). Even if they follow a similar measurement protocol, they cannot perform shear tests in the same state of consolidation. Indeed, Capece’s measurements were carried out with an annular cell under a pre-consolidation stress of 300 pascal, while the measurements carried out for our investigation were performed with a cylindrical cell under a pre-consolidation stress of 9 kPa. In particular, it was shown in the literature that the pre-consolidation stress affects significantly the powder bed porosity and the macroscopic flow behavior of the powder (Legoix et al., 2017b). Thus, the proportionality factors α obtained may vary when the flow index is measured with a different device or under a different pre-consolidation stress.

In order to study in more detail the influence of the powder bed structure on the correlation’s parameters, several shear tests were performed on the same powders with a FT4® rheometer under different consolidations stresses. Since the relationship between the flow index and the cohesion parameter (equation (3.10)) may vary with the pre-consolidation stress, equation (3.25), involving the cohesion, is used instead of equation (3.26) in order to check the consistency with Rumpf’s theory. Table 3.9 gives the cohesion parameters obtained for each powder under 3, 6, 9 and 15 kPa pre-consolidation stresses. The incertitudes given in Table 3.9 correspond to the standard deviations between two samples; they only appear on 9 kPa measurements since other pre-consolidations values were tested only once for each powder. It appears that the cohesion measured for each powder is significantly higher when the pre-consolidation stress increases. This result is in good agreement with the literature (Legoix et al., 2017b) and can be explained by the fact that the powder is expected to be more resistive to the flowability when it has been consolidated under a higher normal stress. The cohesion obtained for each powder and for each pre-consolidation stress is plotted against the population dependent granular Bond number on Figure 3.12. The assumption that the population dependent granular Bond number is not a function of the powder bed structure is reasonable since it only depends on individual particle properties. The error bars corresponds to the standard deviations of the measurements. The dotted lines on Figure 3.12 corresponds to the power law equation (3.25) where the exponent is fixed to 0.6, according to Rumpf’s theory and the proportionality factor a is adjusted using the least square method in order to fit the data. The values obtained for the proportionality factors for each pre-consolidation stress are given on Table 3.10 with the corresponding total squared error. The results show that the proportionality factor a varies with the pre-consolidation stress. That means that a is a function of the powder bed structure, as expected in equation (3.25). More precisely, a increases when the powder bed is more compacted. Since a high cohesion value leads to a low flow index, the proportionality factor α is then expected to decrease when the pre-consolidation stress becomes higher. This could explain why the α parameters obtained with a pre-consolidation stress of 300 Pa (Capece et al., 2015; Capece et al., 2016) are considerably lower than those obtained in this study (Table 3.8) or other studies using a 9 kPa pre-consolidation stress (Bernard-Granger et al., 2019).

Finally, we can notice that the correlations obtained in this study and by Bernard-Granger et al. still differs significantly despite the fact that the same powders and the same measurement protocol were used. However, these differences are explained by the fact that the granular Bond number computed by Bernard-Granger et al. does not take into account the whole particle size distribution and only considers smooth particles ($d_{asp} = 0 \mu\text{m}$). Thus, the granular Bond number is probably less accurate

Table 3.10 – Proportionality factors and total squared error corresponding to the correlations of Figure 3.12.

Pre-consolidation stress σ_c (kPa)	3	6	9	15
Proportionality factor a (kPa)	0.008	0.011	0.019	0.024
Total squared error ϵ	0.0278	0.4001	1.7403	2.7640

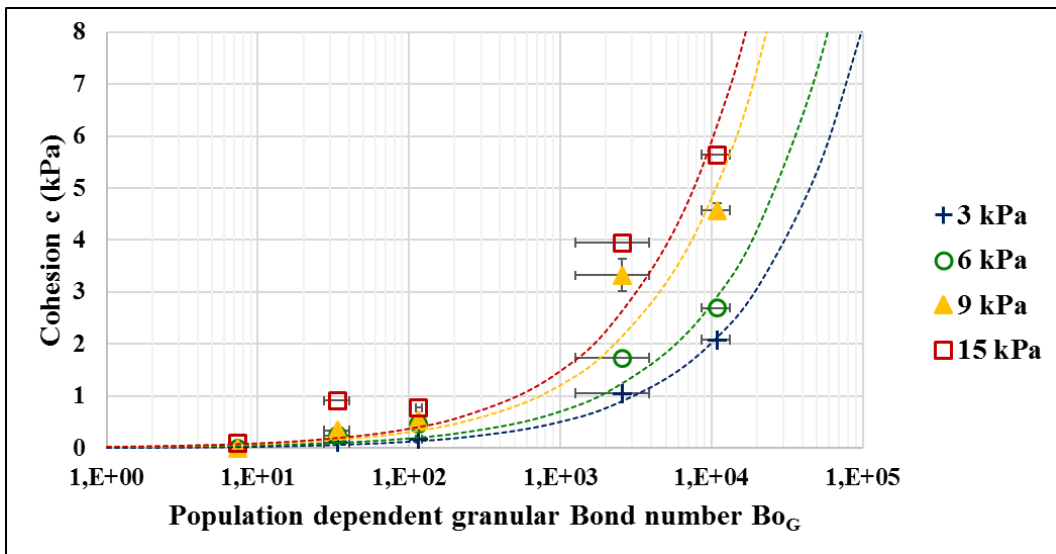


Figure 3.12 – Cohesion of the powders measured with a FT4® powder rheometer under different pre-consolidation stresses, plotted against the population dependent granular Bond number. The dotted lines correspond to the predictions of equation (3.25) according to Rumpf's theory.

since alumina powders, especially the Al_2O_3 C powder, exhibit a sparse particle size distribution and is characterized by rough particles. This underlines the importance of the population dependent granular Bond number when dealing with polydispersed powders. Moreover, the particle diameter used for the granular Bond number calculation by (Bernard-Granger et al., 2019) is the diameter given by the powder manufacturer, but does not corresponds to the measurements carried out by either LASER granulometry or SEM picture analysis. This probably leads to a lesser accurate granular Bond number value. Deeper powder characterizations were carried out for this study, leading to more exact granular Bond number and flow index values.

As a conclusion for this section, the proportionality factors a and α of equations (3.25) and (3.26) respectively, are material dependent and may also vary with the flow measurement technique. On the other hand, the exponent $b = 0.6$ of equation (3.25) is derived from Rumpf's theory and is expected to be material independent. However, the exponent β is derived not only from Rumpf's theory but also from empirical equation (3.10). Thereby, caution should be taken when comparing α and β parameters obtained for different studies.

3.5 Conclusion and perspectives

This paper confirms and develops the correlation found in previous investigations regarding the relationship between the macroscopic flow behavior of a powder and the microscopic properties of the particles constituting the powder bed, represented by the population dependent granular Bond number. The power law linking the flow index to the population dependent granular Bond number, introduced in previous studies (Bernard-Granger et al., 2019; Capece et al., 2016; Castellanos, 2005), was confirmed in this paper for different ceramic oxide powders. In particular, polydispersed powders exhibiting a higher true density have been investigated. Furthermore, we showed that the correlation (3.6), linking the flow index to the granular Bond number through a power law equation, turns out to be consistent with the Rumpf's theoretical equation. Thus, physical meanings for the power law's parameters α and β were suggested. It was shown experimentally and theoretically that the proportionality factor α depends on the powder bed structure. It may also depend on the true density of the particles but the magnitude of this effect was not assessed experimentally since the powders used in this study have similar densities. On the other hand, the exponent β seems to be material independent and can be found using Rumpf's theory. An effort was made in order to explain the different values of α and β found in this study and among the literature. It appeared that the correlation obtained was significantly affected by the shear test measurement protocol. In particular, the pre-consolidation stress applied to the powder bed was shown to be a key parameter, as stated in previous studies (Legoix et al., 2017b). The evolution of the power law parameters α and β according to the pre-consolidation stress has been sparsely discussed in this paper but may be studied in more detail in future work. In particular, more data should be acquired at various pre-consolidation stresses and through other rheometers.

The population dependent granular Bond number Bo_G , as defined in this paper, only depends on four particles properties: true density, Hamaker constant, particle asperity size and particle size distribution. Among these parameters, the particle size distributions seems to be the most influent parameter on the population dependent granular Bond number, and thus on the flowability of the powders. In particular, the population dependent granular Bond number was shown to be strongly related to the fraction of fine particles, whatever the shape and spread of the distribution. This result suggests that the fraction of fine particles is a critical parameter that has a great influence on the flowability of the powders, which is perfectly consistent with many experimental results reported in the literature (L. Liu et al., 2008).

In spite of the good agreement with the empirical data, the model still has some limitations and could be improved in many aspects. In particular, the population dependent granular Bond number does not take into account the shape of the particles that are all considered spherical up to now. Finer characterization of the particle's shape distribution would be of great interest to improve the Bond number calculation. Indeed, shape factors were shown to correct efficiently the predicted interparticle forces calculation (Thomas et al., 2009). Likewise, the particles are considered as ideally distributed in the powder bed as each interaction has the same probability of occurrence in the population dependent granular Bond number calculations. However, one can expect segregation effects to occur among the particles of different size constituting a powder medium (Mayer-Laigle

et al., 2015). Furthermore, it was shown that capillary forces may exist between the particles due to ambient relative humidity sensitivity. These forces, created by liquid bridges between particles in close contact, should also be taken into account in the granular Bond number calculation in order to explain the flow behavior of this powder in ambient conditions. Indeed, in presence of such forces, the effective flow index of a given powder is expected to be lower than the flow index predicted by the model neglecting capillary forces (Bernard-Granger et al., 2019). Finally, the influence of the true density of the particles on the correlation parameters are still unclear and have to be investigated experimentally using powders exhibiting a wider range of densities.

Despite these limitations, the model reveals a strong potential for predicting accurately and quickly the flowability of real polydispersed powders from simple particles properties that can be measured experimentally. Besides the prediction of a single powder flowability, the model could be applied in many industrial processes handling powders. For example, the correlation could be used to predict the flowability of multi component powder mixtures according to their formulation (Capece et al., 2016). Moreover, it could be applied to grinding processes, giving a prediction of the flowability of the powders as their particle size decreases.

Nomenclature

Symbol	Parameter	Usual units
Lettres latines		
Bo_g	Granular Bond number	-
\bar{Bo}_g	Average granular Bond number	-
Bo_G	Population-dependent granular Bond number	-
c	Cohesion	kPa
d	Particle diameter	μm
d_{asp}	Particle asperity size	nm
D_0	Cut-off distance	nm
d_s	Sauter mean diameter	μm
d_{10}	First decile of the particle size distribution	μm
d_{50}	Median diameter of the particle size distribution	μm
f_c	Cohesion stress	kPa
F_{el}	Electrostatic forces	μN
ff_c	Flow function coefficient or flow index	-
$f_s(d)$	Surface fraction size d	-
F_{vdw}	Van der Waals forces	μN
g	Gravity constant	m s^{-2}
H_A	Hamaker constant	J
n	Rosin-Rammler spread parameter	-
q	Surface electrostatic charge	$\mu\text{C m}^{-2}$
rms	Roos mean square	nm
s_χ	Sensitivity factor associated to the parameter χ	-
s_{sa}	Specific surface area	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$span$	Span distribution parameter	-
W_p	Particle weight	μN
w_{sl}	Work of adhesion between solid and liquid surfaces	mN m^{-1}
x_0	Rosin-Rammler location parameter	-
z_0	Interparticle distance	nm
Lettres grecques		
α	Model parameter	-
β	Model parameter	-
γ_l^d	Liquid surface tension	mN m^{-1}
γ_s^d	Dispersive surface energy	mN m^{-1}
ϵ	Total squared error	-
ε	Powder bed porosity	-
ε_0	Vacuum dielectric constant	$\text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$
ε_r	Relative dielectric constant	-
θ	Contact angle between solid and liquid surface	$^\circ$
κ	Coordination number	-
μ	Friction coefficient	-
π_e	Equilibrium spreading pressure	mN m^{-1}
ρ_s	True density	g cm^{-3}
σ	Normal stress	kPa
σ_c	Pre-consolidation stress	kPa
σ_1	Major consolidation stress	kPa
σ_3	Minor consolidation stress	kPa
σ_z	Tensile strenght	kPa
τ	Shear stress	kPa
φ	Angle of internal friction	$^\circ$

Predicting the flowability of powder mixtures from their single components properties through the multi-component population-dependent granular Bond number ; extension to ground powder mixtures

Martin GIRAUD^{a,b}, Stéphane VAUDEZ^b, Cendrine GATUMEL^a, Guillaume BERNARD-GRANGER^b, Jeremy NOS^c, Thierry GERVAIS^d, Henri BERTHIAUX^a

^a: *Laboratoire RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi, Campus Jarlard, 81013 Albi, France*

^b: *CEA Marcoule, DEN, DMRC, Université de Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France*

^c: *Orano, 125 avenue de Paris, 92320 Châtillon, France*

^d: *Orano Melox, Les Tourettes, D138A, 30200 Chusclan, France*

Publication reference: Powder Technology, 379 (2021) 26-37, doi.org/10.1016/j.ces.2020.115971

Abstract

The granular Bond number, defined as the ratio between interparticle attractive forces and particle's weight, can be computed to predict the flow behavior of powders. Previous studies used this dimensionless number to predict the flowability of various pharmaceutical or ceramic powders, exhibiting polydispersed particle size distributions. In this paper, we employ a multi-component population-dependent granular Bond number in order to apply this model to powder mixtures. Some binary and ternary mixtures are prepared using two different techniques: a Turbula® mixer and a ball mill. The flowability predictions appear to be in very good agreement with the empirical measurements, carried out with a powder shear tester. However, the model parameters seem to be slightly different between milled and raw powders. The model discussed in this paper allows a prediction of the flowability of powder mixtures according to their composition and serve as a guide for product formulation and equipment design.

Keyword: powder rheology - powder mixtures - shear test - granular Bond number

4.1 Introduction

Particulate systems are commonly handled in most industries involving food, pigments, pharmaceutical and chemical compounds or minerals for example. Yet, the behavior of bulk powders is known to be highly unpredictable and may lead to production slowdown or equipment damaging if not handled with care. However, unlike fluid mechanics, the study of flow behavior of particulate solids has only been developed in recent years and remains not fully understood (Seville et al., 2000).

The poor flowing ability of some powders results from the force balance at particle scales. Indeed, under a certain size, generally considered around 100 μm , some attractive interparticle forces, such as the Van der Waals forces, start to overcome the weight contribution of the particles, resulting in a cohesive behavior of the powder at macroscopic scale (Aulton, 2002). Thus, some authors have attempted to establish a link between the bulk behavior of powders and the interparticle forces that depends on the particles properties. Li et al. (Li et al., 2004) has successfully compared the pull off force measured by atomic force microscopy (AFM) to the adhesion forces computed using the Rumpf's theory and commonly used Van der Waals force model taking into account particle properties such as shape, elasticity or plasticity. Then, he attempted to derive a model allowing a prediction of the flowability and the compactability of pharmaceutical powders from AFM measurements. Tomasetta et al. (Tomasetta et al., 2014) also built a model based on Rumpf's theory assuming elastic or plastic deformations. The model links the particle properties to the flow behavior of the powder, measured with a powder shear tester under different temperatures. Moreover, L. Liu et al. (L. Liu et al., 2008) developed a similar model predicting the flow behavior of powders from the force balance at the individual particles level. The model provides a good prediction of the flowability measured with a powder shear tester although it has only been tested for one single powder. Finally, Capece et al. (Capece et al., 2016) established a correlation (see equation (4.1)) between the flow function coefficient ff_c , measured with shear tests, and a dimensionless population dependent granular Bond number (PGB) Bo_G that depends on the particle properties such as the particles' surface energy, surface roughness, true density and particle size distribution. This model has been established and tested experimentally for powders commonly used in the pharmaceutical industry.

$$ff_c = \alpha \cdot Bo_G^{-\beta} \quad (4.1)$$

where α and β are adjustable model parameters.

One of the main advantages of this correlation is that it allows a prediction of the macroscopic flowability of a given powder from simple particle properties that are easily measurable or available in the literature. Moreover, the PGB takes into account the whole particle size distribution of polydispersed powders while most of the previous models used mean or median diameters to represent the particle size. The correlation represented by equation (4.1) has also been observed experimentally using ceramic powders by Bernard-Granger et al. who attempted to take into account the capillary forces in the PGB calculations (Bernard-Granger et al., 2019). Finally, Giraud et al. also extended the model to other powders and showed that the empirical equation (4.1) was actually consistent with Rumpf's theory (Giraud et al., 2020). In particular, the exponent parameter β seems to be material independent and comes from the Rumpf's theory, while the proportionality factor α may vary with the consolidation state of the powder bed investigated. According to this last study, equation (4.2) describes the flow behavior of aluminum, zirconium and yttrium oxide powders with a total squared error of $\epsilon = 3.6$ between the experimental data and the model.

$$ff_c = 89.5 \times Bo_G^{-0.54} \quad (4.2)$$

The PGB, Bo_G , is defined by equation (4.3), where the size classes of the particle size distribution are indexed from 1 to N , $d_{k,l}$ is the center diameter of the classes k and l , and f_s represents the surface distribution function derived from the volume distribution, assuming that the particles are spherical. Finally, $Bo_{g,kl}$ is the individual granular Bond number (GB), corresponding to the ratio between the interparticle attractive forces and the weight of particles of diameters d_k and d_l , described later in this work. Then, a high PGB value reflects strong cohesive phenomenon within the powder bed, which are likely to reduce its flowability.

$$Bo_G = \left(\sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{f_s(d_k) \cdot f_s(d_l)}{Bo_{g,kl}} \right)^{-1} \quad (4.3)$$

However, in most industries handling powders, the granular materials processed are actually multi-component mixtures made of various elementary powders, such as excipients and active ingredients in pharmaceutical compounds. These elementary powders may present various flow behaviors. The amount of each component is then critical for the flowability of the resulting blend. Indeed, it was shown that the flowability of a powder mixture varies significantly depending on its formulation. Actually, it might even exhibit a flow behavior beyond the limits of the flowability of elementary powders (Vasilenko et al., 2011; Vlachos et al., 2011). Some studies attempted to predict the flowability of powder mixtures in order to guide industrial R&D labs during formulation development. Most models presented in the scientific literature are black boxes models linking the flowability of powder mixtures to the flowability (Wang et al., 2016) or the particle characteristics (Yu et al., 2010) of its elementary powders. These models generally consist in cubic equations whose parameters are fitted by a least square method. Although such an approach gives valuable information on the relative influence of each parameter on the flowability, it only applies to the powders investigated or to powders that share the same physical and chemical properties.

In order to predict the flowability of powder mixtures as a function of their composition, Capece et al. extended the concept of GB and PGB to multi-component mixtures. Then, the multi-component population dependent granular Bond number (MPGB) is defined similarly to the PGB by equation (4.4), where the number of constituents of the powder mixture are indexed from 1 to M and the size classes of the particle size distributions are indexed from 1 to N (Capece et al., 2016).

$$Bo_{G,mix} = \left(\sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \frac{\omega_{ik} \cdot \omega_{jl}}{Bo_{g,ikjl}} \right)^{-1} \quad (4.4)$$

In the above equation, ω_{ik} (resp. ω_{jl}) is the ponderation coefficient attributed to the particles of diameter d_k (resp. d_l) belonging to powder i (resp. powder j). ω_{ik} can be computed according to equation (4.5) from the surface particle size distribution, $f_{s,i}$, of powder i and the surface fraction of powder i within the blend, denoted z_i . This means that the model considers a perfect powder mixture, assuming that the contact distribution of a given particle is directly related by the composition of the blend. For example, in a binary mixture containing 50% of particles A and 50% of particles B, we assume that a given particle is in contact with other particles A or B evenly, whatever the size and shape of these particles.

$$\omega_{ij} = z_i \cdot f_{s,i}(d_k) \quad (4.5)$$

where z_i is deduced from the mass fraction of powder i (resp. j) within the blend, w_i (resp. w_j), using equation (4.6), which involves the true density of the particles $\rho_{s,i}$ (resp. $\rho_{s,j}$) and the mean diameter of the surface particle size distribution, $d_{s,i}$ (resp. $d_{s,j}$).

$$z_i = \left[1 + \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{\rho_{s,i} d_{s,i}}{\rho_{s,j} d_{s,j}} \cdot \frac{w_i}{w_j} \right) \right]^{-1} \quad (4.6)$$

The term $Bo_{g,ikjl}$ of equation (4.4) is given by equation (4.7) and corresponds to the individual GB between a particle of powder i of diameter d_k (denoted A on Figure 4.1) and a particle of powder j of diameter d_l (denoted B on Figure 4.1).

$$Bo_{g,ikjl} = \frac{F_{ikjl}}{W_{p,ikjl}} \quad (4.7)$$

where $W_{p,ikjl}$ is the geometric mean of the weight of particles A and B, given by equation (4.8), and F_{ikjl} is the attractive interparticle forces between particles A and B. If the capillary and electrostatic forces are neglected, the Van der Waals force $F_{vdw,ijkl}$ becomes the only relevant interparticle contribution and equation (4.7) can be modified with $F_{ikjl} = F_{vdw,ijkl}$. In, this paper, the modified Rumpf equation (4.9) was used for Van der Waals force calculations because of its simplicity and accuracy as compared to experimental results (Chen et al., 2008).

$$W_{p,ikjl} = \frac{\pi}{6} g \sqrt{\rho_{s,i} \rho_{s,j} d_k^3 d_l^3} \quad (4.8)$$

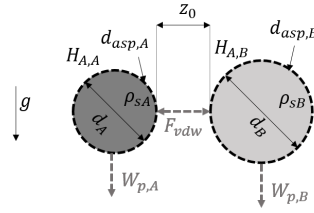


Figure 4.1 – Forces applied between two spherical particles A, of nature i and size d_k , and B, of nature j and size d_l , in close contact

where g is the gravity constant and $\rho_{s,i}$ (resp. $\rho_{s,j}$) is the true density of the powder i (resp. j).

$$F_{vdw,ijkl} = \frac{\sqrt{H_{A,i}H_{A,j}}}{12z_0^2} \left[\frac{\hat{d}_{kl}}{2 \left(1 + \frac{\hat{d}_{asp,ij}}{2z_0}\right)^2} + \frac{3\hat{d}_{asp,ij}\hat{d}_{kl}}{\hat{d}_{asp,ij} + \hat{d}_{kl}} \right] \quad (4.9)$$

In the above equation, $H_{A,i/j}$ is the Hamaker constant of the particles constituting the powders i and j , $z_0 = 0.4 \text{ nm}$ is the interparticle distance (Israelachvili, 2011b), \hat{d}_{kl} is the harmonic mean of the diameters d_k and d_l and $\hat{d}_{asp,ij}$ is the harmonic mean of the size of the asperities present at the surface of the particles constituting the powders i and j .

This multi-component dimensionless Bond number was shown to correlate well with the flow function coefficient measurements, according to equation (4.1), for mixtures composed of pharmaceutical powders (Capece et al., 2016) and ceramic oxide powders (Bernard-Granger et al., 2019) even if the α and β empirical parameters of the correlation varies among the authors. However, these differences could be explained by the density of the powders investigated and also by the flow function coefficient measurement protocol (Giraud et al., 2020). However, despite its efficiency for predicting the flowability of pharmaceutical powder mixtures according to their composition (Capece et al., 2016), the model still needs to be confirmed with other powder mixtures. Moreover, considering its efficiency, the model could be further extended to other process unit operations handling granular material, such as the grinding process.

In this study, we will extend and confirm the model equation (4.1) using binary and ternary mixtures of oxide powders exhibiting true densities in a range of 4 to 6 g cm^{-3} , quite far from the true densities of pharmaceutical powders tested in previous studies. Various alumina, zirconia and yttrium oxide powders were tested, thus, the results can be compared directly through equation (4.2) which was found with the same powders (Giraud et al., 2020). The powder mixtures were prepared thanks to different mixing techniques: a Turbula® mixer (WAB, Sausheim, France) and a ball mill. The Turbula® mixer is a drum rotating through a complex motion that is supposed to ensure a good and quick homogenization of the powder blend (Mayer-Laigle et al., 2015). The ball mill consists in a horizontal rotating drum in which pebbles are the grinding media. In such an equipment, a reduction of the particle size takes place simultaneously with the mixing operation. This allows homogenization at a much finer scale (Chaudhuri et al., 1971). Indeed, not only smaller particle size increases the number of particles, leading to finer potential homogeneity (Lacey, 1954), but the grinding pebbles also acts as mixing aids, acting positively on the kinetics of the diffusion mixing mechanism (Shoji et al., 1982). The aim of this paper is to predict the flowability of oxide powder mixtures prepared in a Turbula® mixer and in a ball mill according to their composition and from the particle properties of the elementary bulk powders the blends are made of.

4.2 Materials and methods

4.2.1 Powders

Five different ceramic oxide powders have been studied. They all exhibit different flow behaviors, from free flowing to very poor flowability, and different particle properties, such as particle size

distributions, particle surface roughness, surface energy and true density. The powders investigated are listed below:

- Two different grades of alumina powders: GE15 and CR6 (Baikowski®, Poisy, France).
- Two different grades of zirconia powders: GY3Z-R60 and CY3Z-RA (Saint Gobain®, Courbevoie, France).
- An yttrium oxide powder: grade C (H.C. Starck®, Newton, USA).

In this paper, alumina GE15, alumina CR6, zirconia GY3R-R60, zirconia CR3Z-RA and yttria grade C are referred to as Al_2O_3 G, Al_2O_3 C, ZrO_2 G, ZrO_2 C and Y_2O_3 C respectively.

4.2.2 Characterization methods

All the powders investigated were characterized in terms of flowability, particle size distribution, true density and surface energy. The PGB of single powders were computed from these characterization results for all the powders, according to the methodology described previously for $M = 1$.

4.2.2.1 Powder flowability

Before any rheological measurement, all the samples were dried in a stove at 110°C for 24 h in order to remove the residual moisture content of the powders that may induce capillary forces between the particles under ambient conditions (23°C and 40% relative humidity). Shear testing were performed with a FT4® powder rheometer (Freeman Technology, Tewkesbury, UK) in a 10 ml cylindrical cell. After conditioning and pre-consolidation steps of the powder bed under a normal stress of 9 kPa, shear tests were performed successively under 3, 4, 5, 6 and 7 kPa normal stresses following the Jenike standard procedure (EFCE, 1989). According to Mohr-Coulomb's theory, the yield locus points (see Figure 4.2), obtained by shearing the powder under different normal stresses, are expected to be aligned in the Mohr's space, thus forming the yield locus line:

$$\tau = \mu\sigma + c \quad (4.10)$$

where τ and σ represent the shear and normal stresses respectively, c is the cohesion of the powder, and μ is the friction coefficient which is related to the angle of internal friction φ by equation (4.11).

$$\mu = \tan \varphi \quad (4.11)$$

The cohesion of the powder represents its natural resistance to flowability under no normal stress application; it originates from the interparticle forces. On the other hand, the friction coefficient comes from the mechanical friction that occurs between the surfaces of the particles in contact.

The Mohr circles of Figure 4.2 are constructed geometrically from the yield locus line: the small Mohr circle is tangent to the yield locus and passes through the origin while the large Mohr circle is also tangent to the yield locus but passes through the pre-consolidation point, denoted by C on Figure 4.2. The cohesion stress f_c and the major consolidation stress σ_1 correspond to the shear stress values of the highest intersection between the x-axis and the small and large Mohr circles, respectively. Finally, the flow function coefficient ff_c corresponds to the ratio between the major consolidation stress and the cohesion stress, as shown in equation (4.12).

$$ff_c = \frac{\sigma_1}{f_c} \quad (4.12)$$

The classification given in Table 4.1 is often used in order to assess and rank the flow behavior of a given powder (Leturia et al., 2014). The flow function coefficient is expected to vary with the pre-consolidation stress, meaning that the flowability may vary according to the mechanical stress applied to the powder bed.

The flow function coefficient ff_c , the cohesion c and the friction coefficient μ of the powders investigated are reported in Table 4.2. Each measurement was carried out twice. The values in the table correspond to the average of both measurement and the incertitude corresponds to the standard deviation. Concerning the ZrO_2 G powder, the cohesion measured was slightly below zero, meaning that this powder exhibits a free flowing behavior under that level of consolidation. Thus, its cohesion was kept to 0 kPa and the flow function coefficient was not computed. According to Table 4.1, the Al_2O_3 C and the Y_2O_3 C powders seem to exhibit very poor flowability, while the

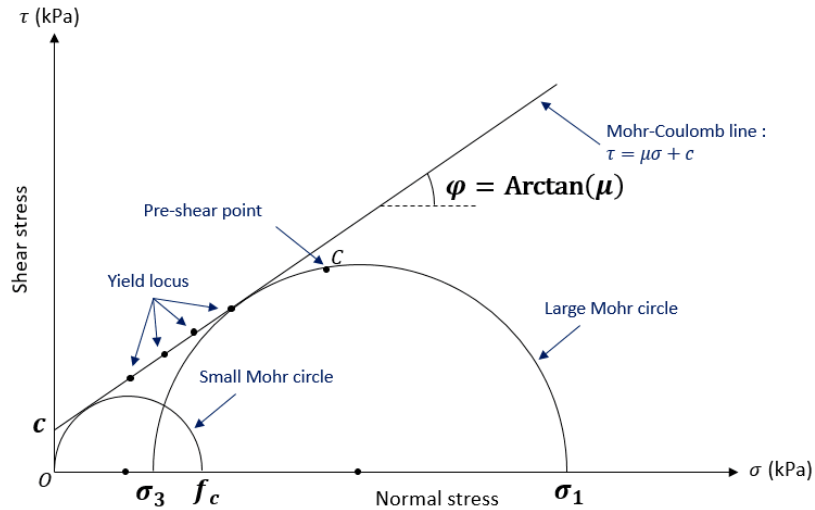


Figure 4.2 – Mohr-Coulomb yield locus and Mohr circles

Table 4.1 – Classification of the flowability of powders according to its flow function coefficient.

Flow function coefficient	Flowability
$ffc < 1$	Not flowing
$1 < ffc < 2$	Very poor
$2 < ffc < 4$	Poor
$4 < ffc < 10$	Easy
$10 < ffc$	Free flowing

Table 4.2 – Flowability of the bulk powders investigated, measured with an FT4® powder rheometer in a 10 ml cylindrical cell under a 9 kPa pre-consolidation stress.

Powder	Flow coefficient ff_c	Cohesion c (kPa)	Friction coefficient μ
ZrO_2 G	—	0	0.47 ± 0.004
ZrO_2 C	12.5 ± 1.43	0.34 ± 0.04	0.48 ± 0.011
Al_2O_3 G	8.42 ± 0.11	0.54 ± 0.01	0.68 ± 0.006
Y_2O_3 C	1.58 ± 0.05	3.32 ± 0.14	0.65 ± 0.007
Al_2O_3 C	1.19 ± 0.04	4.57 ± 0.31	0.72 ± 0.003

Al_2O_3 G powder flows easily and the ZrO_2 C and ZrO_2 G powders are free flowing. However, it should be noted that the flowability of the ZrO_2 C powder is smaller than that of the ZrO_2 G powder despite the fact that they belong to the same flowability grade according to Table 4.1.

4.2.2.2 True density

The true density ρ_s of the particles constituting the powders investigated were measured with a helium pycnometer AccuPyc II 1340® (Micromeritics, Mérignac, France) in a 10 ml cell. Five samples were considered for each powder, the average value being retained. The uncertainty intervals were calculated through the standard deviation. For each sample, between three and six cycles of measurements were performed at 23 °C and 135 kPa. Each cycle includes 25 purges followed by 25 measurements. The true densities of the powders are given in Table 4.3.

4.2.2.3 Particle size distribution

The particle size distributions of the powders were measured by LASER diffraction with a Mastersizer 3000® (Malvern, Malvern, UK) which gives the particle size distribution through $N = 100$ size classes. The liquid dispersion unit (Hydro MV®) was employed in order to avoid re-agglomeration that may occur during dry dispersion. The Mie theory was used for the particle diameters calculations. Ten samples were measured per powder and each sample was measured ten times after a defined immersion time inside the liquid dispersion unit. The average particle size distribution was kept for each powder and the uncertainty intervals are given by the standard deviations. The particle size distributions in volume fraction are given on Figure 4.3. They may be converted in surface fraction by assuming that particles are spherical. It appears that the powders containing the smallest particles are those exhibiting the worst flowability (see Table 4.2). The Sauter mean diameters corresponding to each powder is also given in Table 4.3.

4.2.2.4 Particle surface energy

The Hamaker constants H_A of the powders were calculated from the Frenkel equation (4.13) (Israelachvili, 2011b), where $D_0 \approx 0.165$ nm is a cut-off distance and γ_s^d is the dispersive surface energy of the particles.

$$H_A = 24\pi D_0^2 \gamma_s^d \quad (4.13)$$

The dispersive surface energy is measured by dynamic vapor sorption DVS (SMS, London, UK) from the sorption isotherm of heptane at 25 °C, using the Fowkes model (Levoguier et al., n.d.). This method was shown to give results that are accurate and similar to those obtained by inverse gas chromatography for alumina powders (Tisserand et al., 2009). The Hamaker constant values are given in Table 4.3.

4.2.3 Population dependent granular Bond number of the bulk powders

In this study, the Van der Waals forces are the only interparticle forces considered. Indeed, electrostatic forces were neglected after measuring the electrostatic charge developed by the powders

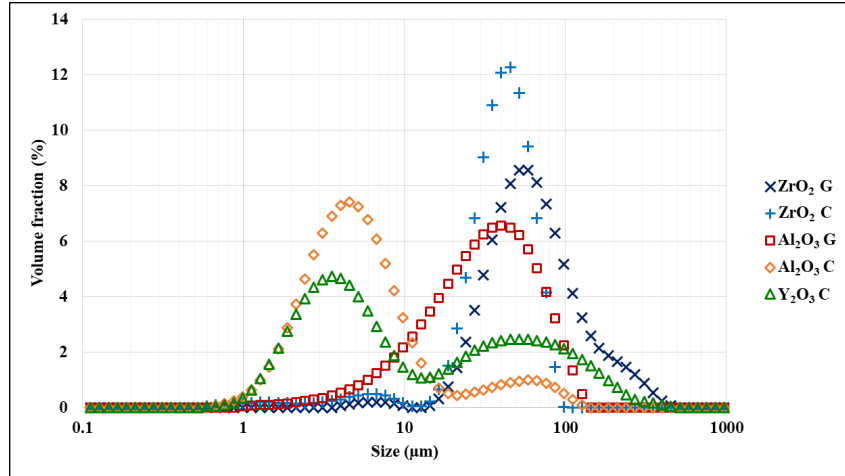


Figure 4.3 – Particle size distribution, in volume fraction, of the powders investigated, measured by LASER diffraction with a liquid dispersion unit.

using a tribo-electrification technique. Capillary forces are also neglected since all the samples are dried in a stove before flowability measurements. The PGB is then computed from the particles properties using equation (4.3). The Rumpf's modified equation (4.9) is used for the Van der Waals forces calculation, in which the asperity diameter is assumed to be $d_{asp} = 200nm$ for each powder. This assumption is consistent with AFM measurements carried out in contact mode with a confocal Raman microscope alpha300R® (WITec, Ulm, Germany). More details concerning the PGB calculation for the raw powders are available in (Giraud et al., 2020). The corresponding PGB values are given in Table 4.3.

4.2.4 Preparation of the powder mixtures

4.2.4.1 Preparations in a Turbula® mixer

The powder mixtures were prepared in a Turbula® T2F mixer (WAB, Sausheim, France) for 10 minutes, at a rotation speed of 32 rot min^{-1} , which are standard conditions to ensure a good homogeneity of the mixtures (Mayer-Laigle et al., 2015). Furthermore, a complementary study, focusing on the homogeneity of such mixtures has been carried out by analyzing the composition of various 2 ml samples, randomly taken from the blends. The composition of the samples could be measured from helium pycnometry tests, knowing that zirconia and alumina have significantly different true densities (see section 4.2.2.2). The results showed that the variation of composition over a large amount of samples was not significant (variation coefficient below 3% after ten samples), allowing to conclude that the blends must be homogeneous at the scale of FT4® measurements (10 ml cells). The blends were prepared in a 300 ml polyethylene vessel, filled at a filling ratio of 40% in volume and fixed inside the 2l Turbula® vessel.

4.2.4.2 Preparations using a ball mill

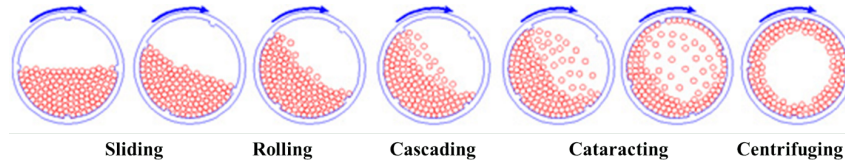
In order to compare different mixing technics and to investigate the effect of particle size reduction on the flowability, some binary mixtures containing Y_2O_3 C and Al_2O_3 G powders have been prepared in a ball mill. The mill is made of a 1l cylindrical INOX vessel filled with 500 cylindrical 8×8 mm steel pebbles, which are used as grinding media and mixing aids. The amount of pebbles and powder incorporated is defined in order to get a filling ratio and a powder level of $J = 0.3$ and $U = 1.00$ respectively. J and U are defined by equations (4.14) and (4.15) respectively. Such filling conditions correspond to optimal operating conditions of a ball mill (Petraakis et al., 2017; Shoji et al., 1982).

$$J = \frac{\text{Volume of the pebbles bed}}{\text{Volume of the vessel}} \quad (4.14)$$

Table 4.3 – Bulk powder properties and population dependent granular Bond number calculated from these properties.

Powder	True density ρ_s (g cm ⁻³)	Sauter mean diameter d_s (μm)	Asperity size d_{asp} (nm)
ZrO ₂ G	5.408 ± 0.010	52.6	200
ZrO ₂ C	5.874 ± 0.012	34.7 ± 11.1	200
Al ₂ O ₃ G	4.017 ± 0.070	23.1 ± 1.3	200
Y ₂ O ₃ C	4.986 ± 0.093	5.4 ± 3.5	200
Al ₂ O ₃ C	4.080 ± 0.005	4.4 ± 0.8	200

Powder	Hamaker constant H_A (10 ⁻¹⁹ J)	Population-dependent granular Bond number Bo_g (-)
ZrO ₂ G	1.13 ± 0.08	7.40 × 10 ⁰
ZrO ₂ C	1.50	(3.39 ± 0.66) × 10 ¹
Al ₂ O ₃ G	1.57 ± 0.03	(1.16 ± 0.05) × 10 ²
Y ₂ O ₃ C	1.42	(2.57 ± 1.32) × 10 ³
Al ₂ O ₃ C	1.56	(1.09 ± 0.23) × 10 ⁴


Figure 4.4 – Different motion regimes of the pebbles in a ball mill while increasing the rotating speed of the drum.

and,

$$U = \frac{\text{Volume of the powder bed}}{\varepsilon_g \cdot \text{Volume of the pebbles bed}} \quad (4.15)$$

where ε_g is the porosity of the pebbles bed, which was observed to be around $\varepsilon_g = 0.33$ by measuring the height of the pebble bed filled in a transparent vessel of approximately the same size and shape than the milling vessel.

The vessel, filled with the powders and the pebbles, is rotating horizontally at 25 rpm around its longitudinal axis. The rotational speed is chosen in order to get a Froude number, Fr , defined in equation (4.16), equal to $Fr = 0.04$, so as to ensure a cascade motion regime of the pebbles inside the vessel (Mellmann, 2001).

$$Fr = \frac{\omega^2 D}{2g} \quad (4.16)$$

where ω is the angular rotational speed and D corresponds to the vessel diameter.

The cascade motion regime, represented on Figure 4.4, is obtained when the rotational speed is sufficient to eject some pebbles from the pebble bed, but not too high in order to ensure that the impact point of the dropping pebbles is located on the pebble's bed, and not on the walls of the vessel (Mellmann, 2001; Rumpf, 1990). This motion regime is suitable for both mixing, combining convection and diffusion mixing mechanisms, and size reduction of the particles, combining impact, compression and shear fragmentation mechanisms (Arai, 1996).

4.3 Experimental results and discussion

4.3.1 Validity of the power law parameters

Before comparing the experimental results to the predictive power law represented by equation (4.2), we must make sure of its validity. Indeed, the equation (4.2) not only comes from the Rumpf theory, which actually gives a link between the granular Bond number and the cohesion, but also depends on the relation linking the flow function coefficient to the cohesion, both being measured during the shear tests. Actually, Giraud et al. previously found a power law relation given by equation (4.17) between the flow function coefficient and the cohesion, leading to the exponent $\beta = 0.54$ in equation (4.2) (Giraud et al., 2020).

$$ff_c \approx 4.66 \times c^{-0.90} \quad (4.17)$$

Thus, such correlation has been made up using all the powder samples analyzed in this study; this includes the raw powders, the powder mixtures and the milled and co-milled powders. The relation (4.18) has been found, whose coefficients are close enough to equation (4.17). This is not surprising since the powder used in this study are the same than those tested to obtain equation (4.17).

$$ff_c \approx 4.65 \times c^{-0.92} \quad (4.18)$$

Therefore, the exponent $\beta = 0.54$ can be considered in the model equation (4.1) to make predictions for both the mixed and ground powders prepared in this study.

4.3.2 Predicting the flowability of powder mixtures

Various binary and ternary mixtures have been prepared using the powders described in section 4.2.1 for different compositions. The mixing conditions are detailed in section 4.2.4.1. The blends are summarized in Table 4.4, some of them being carried out twice in order to check the repeatability of the mixing operation. The flowability of each blend was then characterized with the FT4® rheometer using exactly the same conditions than for the raw powders, described in section 4.2.2.1. This includes drying the blends in a stove at 110 °C for 24 h before the measurements. At least two samples were characterized per blend, the average being kept and the standard deviation being used as an uncertainty interval.

The flow function coefficient and the cohesion of each blend are given in Table 4.4. Then, the evolution of the flow function coefficient along with the composition of some binary mixtures is plotted on Figure 4.5. The mass fraction of the worst flowing powder is represented on the x-axis. The crosses correspond to the experimental results given in Table 4.4. It is interesting to note that for all the examples in Figure 4.5, the flowability of the mixtures seems to be mostly influenced by the worst flowing powder. Indeed, a small fraction of a poorly flowing powder seems to affect significantly the flowability of the whole blend, while a small fraction of an easily flowing powder does not improve the flowability of the blend. It holds also true for the ternary mixtures made of ZrO_2 C, Al_2O_3 G and Y_2O_3 C powders, whose flow function coefficients are given in Table 4.4: the ternary mixture containing approximately one third of each component almost exhibits a very poor flowability despite the fact that the Al_2O_3 G and ZrO_2 C compounds exhibit respectively easy and free flowing behaviors. These observations are consistent with the Hamaker theory, which states that the Van der Waals force acting between two spherical particles is mainly fixed by the size of the smallest, and thus, worst flowing particle (Hamaker, 1937).

Since all five elementary powders under investigation have been fully characterized (Table 4.3 and Figure 4.3), the MPGB related to all the corresponding mixtures were computed using the methodology presented in section 4.1. Indeed, the MPGB can be computed for any mixture knowing its composition and the properties of its raw constituting powders. Thus, the flow function coefficient of the mixtures is plotted on Figure 4.6 as a function of the MPGB. The black dots on Figure 4.6 correspond to the raw powders and the model established for these single powders, described by equation (4.2) ($\alpha = 89.5$ and $\beta = 0.54$), is represented by the dotted line. All the other points of this graph correspond to various binary and ternary mixtures of Table 4.4 prepared and characterized for this study. Finally, the continuous line corresponds to the correlation given by equation (4.1) where the exponent $\beta = 0.54$ comes from the Rumpf's theory, and the proportionality factor $\alpha = 82.7$ is

Table 4.4 – Flow function coefficient and cohesion of the binary and ternary powder mixtures prepared in a Turbula® mixer.

Elementary powders	Composition	Blend repetition / samples per blend	Flow function coefficient ff_c (-)	Cohesion c (kPa)
ZrO_2 G/ Al_2O_3 G	0.90 / 0.10	1 / 2	22.1	0.19
	0.80 / 0.20	1 / 2	16.7	0.25
	0.70 / 0.30	1 / 2	14.4	0.3
	0.40 / 0.60	1 / 2	11.3	0.38
	0.25 / 0.75	1 / 2	9.27	0.49
ZrO_2 C/ Al_2O_3 G	0.90 / 0.10	1 / 2	10.97 ± 0.58	0.39 ± 0.02
	0.80 / 0.20	1 / 2	11.43 ± 0.61	0.38 ± 0.02
	0.70 / 0.30	2 / 2	10.93 ± 1.44	0.41 ± 0.06
	0.60 / 0.40	1 / 2	10.67 ± 0.59	0.41 ± 0.03
	0.25 / 0.75	1 / 2	10.36 ± 0.14	0.44 ± 0.01
ZrO_2 G/ Al_2O_3 C	0.90 / 0.10	2 / 2	7.30 ± 3.01	0.65 ± 0.23
	0.70 / 0.30	2 / 2	2.60 ± 0.64	1.87 ± 0.54
	0.50 / 0.50	1 / 2	1.53 ± 0.05	3.36 ± 0.17
	0.30 / 0.70	1 / 2	1.28 ± 0.09	4.04 ± 0.43
	0.10 / 0.90	1 / 2	1.19 ± 0.04	4.46 ± 0.31
ZrO_2 / Al_2O_3 C	0.90 / 0.10	1 / 2	6.31 ± 1.29	0.70 ± 0.16
	0.80 / 0.20	1 / 2	2.84 ± 0.33	1.71 ± 0.26
	0.70 / 0.30	1 / 2	2.88 ± 0.35	1.58 ± 0.23
	0.60 / 0.40	1 / 2	1.89 ± 0.17	2.58 ± 0.31
	0.50 / 0.50	1 / 2	1.50 ± 0.17	3.43 ± 0.56
ZrO_2 G/ Y_2O_3 C	0.70 / 0.30	1 / 2	3.00 ± 0.02	1.52 ± 0.03
ZrO_2 C/ Al_2O_3 G / Y_2O_3 C	0.34 / 0.33 / 0.33	1 / 3	5.11 ± 0.08	0.91 ± 0.01
	0.45 / 0.45 / 0.10	1 / 3	2.31 ± 0.06	2.15 ± 0.08

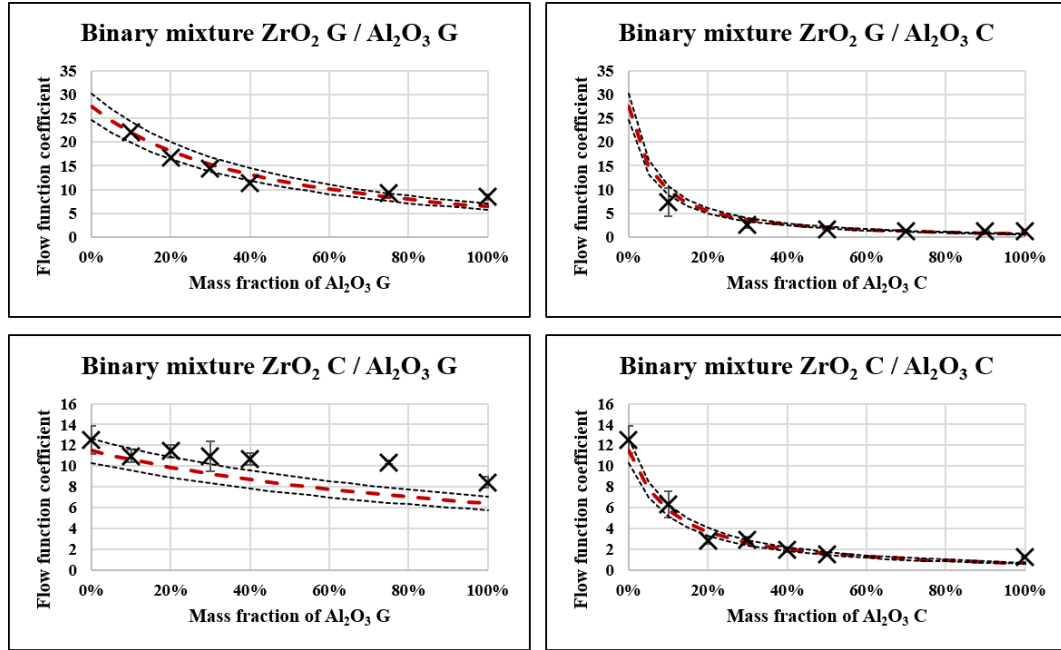


Figure 4.5 – Evolution of the flow function coefficient of binary mixtures. The crosses corresponds to FT4® measurements and the dotted lines corresponds to model predictions with a confidence interval of 90%.

adjusted with a least square method in order to fit the experimental data, with a total squared error of $\epsilon_{mix} = 41.9$. This error has to be compared with the total squared error obtained for the model (4.2) established for single powders: $\epsilon_{single} = 3.6$. Although the error corresponding to the model established with powder mixtures is higher, we can conclude that it is still relevant, considering the fact that much more experimental data have been recorded. It should also be noted that the total squared error computed is strongly influenced by the presence of the mixture containing the Al_2O_3 G and the ZrO_2 C powders, which seems to behave differently, when compared to the other powder mixtures according to Figure 4.6. Indeed, the total squared error falls to $\epsilon'_{mix} = 22.4$ when the contribution of the Al_2O_3 G / ZrO_2 C mixture is removed. An explanation for the behavior of this particular mixture is provided later. The correlation obtained for mixtures of powders is then given by equation (4.19).

$$ff_c = 82.7 \times Bo_{G,mix}^{-0.54} \quad (4.19)$$

We can notice on Figure 4.6 that the correlation obtained for powder mixtures is very close to that found for the raw powders only. Indeed, the proportionality factor found for the raw powder ($\alpha = 89.5$ in equation (4.2)) is close to that obtained when the powder mixtures are added for completing the fit ($\alpha = 82.7$ in equation (4.19)). Thus, we can conclude that the correlation also applies to powder mixtures, as suggested previously by Capece et al. Accordingly, it can be employed as a predictive model to assess the flow function coefficient of powder mixtures according to their formulation and raw powders characteristics. Moreover, we can notice that the ternary mixtures, represented by the triangles on Figure 4.6, seem to behave according to the same power law (equation (4.19)) than the binary mixtures. This suggests that the model applies to multi-component mixtures. However, this should be completed by more experimental data in future studies.

The value of the MPGB was computed for all the mixtures investigated using the raw powders properties. Then, equation (4.19) is employed to predict the flow function of all the blends. The evolution of the flow function coefficient predicted by the model is represented by the dotted lines on Figure 4.5, for a confidence interval of 90% along with the experimental data represented by the crosses. For all mixtures, the model predictions are in good agreement with the empirical results. The blend for which the predictions are the less accurate is the mixture containing ZrO_2 C and Al_2O_3 G powders, both raw powders exhibiting very similar flowability. This may be explained

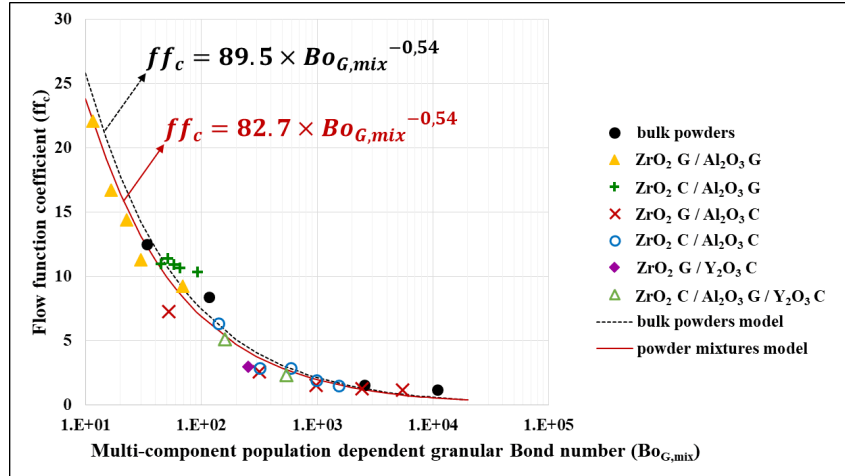


Figure 4.6 – Flow function coefficient, measured with an FT4® powder rheometer, plotted as a function of the MPGB, computed from the particles properties, for all the elementary powders (dots) and for various binary and ternary powder mixtures.

by the fact that those powders share a similar particle size as suggested by their Sauter mean diameters provided in Table 4.3. Thus, we can assume that the flowability of such a mixture is mostly governed by secondary factors, which are not taken into account in this model such as the particle shape or the packing structure. However, the predictions are very accurate for mixtures involving powders exhibiting various flow behaviors and can be used to guide industrial manufacturers for the formulation of their powder mixtures. In particular, the model seems to predict accurately the fact that the flowability of the whole mixture is driven by the flowability of the worst flowing raw powder. Indeed, a sensitivity analysis of the PGB carried out in a previous study (Giraud et al., 2020) showed that the amount of fine particles among the particle size distribution is a first order parameter, having a great influence on the value of the granular Bond number. Then, adding a small amount of fine particles to a powder mixture will have a significant detrimental impact on the value of the Bond number, and then, on the predicted flow function coefficient.

As an example of application, the model predicts a flow function coefficient of 6 (easy flowing in Table 4.1) for powder mixtures containing ZrO_2 C and Al_2O_3 C powders with a mass content of alumina of 10%. The model also predicts that changing the alumina content of this mixture from 10% to 20% would decrease the flow function coefficient under 4, leading then to a poor flowability. However, it is still possible to get an easy flowing zirconia and alumina powder mixture containing 20% of alumina by replacing the ZrO_2 C powder by ZrO_2 G in the mixture. Indeed, the predicted flow function coefficient of the mixture containing 80% of ZrO_2 G and 20% of Al_2O_3 C is approximately 5, corresponding to an easy flow behaviour.

4.3.3 Application of the model for milled and co-milled powders

In order to investigate the kinetics of size reduction during the ball mill operation, three different milling conditions were tested for the following milling times: 1, 4 and 8 minutes. These correspond respectively to 25, 100 and 200 full revolutions of the drum. These operating conditions are summarized in Table 4.5 and referred to as B01, B02 and B03 respectively. Otherwise, all millings were performed at the same rotational speed and with the same powder/pebbles filling ratios, as described in section 4.2.4.2. Milling was first performed with the raw Al_2O_3 G and ZrO_2 C powders only, and then for binary mixtures of these two powders containing 30% mass fraction of Al_2O_3 G. Another blend containing 50% of each powder has also been milled but only in the B02 condition. In each case, the powders have been introduced as layers in the drum, starting with the worst flowing powder, without any pre-mixing step. As for mixture preparations, a complementary study focusing on the homogeneity of these co-millings has been carried out following the same procedure used for

Table 4.5 – Flow function coefficient and cohesion of the milled and co-milled powders obtained in a ball mill.

Elementary powders	Milling conditons (number of rotations)	Flow function coefficient ffc (-)	Cohesion c (kPa)
Al_2O_3 G	B01 (25 rotations)	8.26 ± 0.14	0.55 ± 0.02
	B02 (100 rotations)	4.43 ± 0.21	1.03 ± 0.07
	B03 (200 rotations)	2.79 ± 0.33	1.71 ± 0.26
ZrO_2 C	B01 (25 rotations)	2.41 ± 0.01	1.96 ± 0.02
	B02 (100 rotations)	1.45 ± 0.03	3.55 ± 0.02
	B03 (200 rotations)	1.29 ± 0.00	4.00 ± 0.00
ZrO_2 C/ Al_2O_3 G (70%/30%)	B01 (25 rotations)	3.14 ± 0.04	1.48 ± 0.01
ZrO_2 C/ Al_2O_3 G (70%/30%)	B02 (100 rotations)	1.86 ± 0.02	2.56 ± 0.02
ZrO_2 C/ Al_2O_3 G (50%/50%)	B02 (100 rotations)	1.99 ± 0.07	2.45 ± 0.01
ZrO_2 C/ Al_2O_3 G (70%/30%)	B03 (200 rotations)	1.51 ± 0.02	3.24 ± 0.12

Turbula® preparations, described in section 4.2.4.1. The results were roughly the same, showing that the mixtures obtained by co-milling in these conditions were homogeneous at a much finer scale than the FT4® 10 ml cell.

After milling, the flowability of the collected powders were characterized using the FT4® powder shear tester with the same analyzing conditions than those described in section 4.2.2.1 for the raw powders. The results are given in Table 4.5. As expected, the flowability of the powders decreases with the milling time. It can be noted that the flowability of the ZrO_2 C powder becomes worse than that of the Al_2O_3 G powder after milling under the same conditions. This could be due to the fact that ZrO_2 C particles seem quite spherical as compared to other powders and become more angular after milling, while Al_2O_3 G particles are already non spherical and irregular before milling, as shown on Figure 4.7. Then one can expect the flowability of ZrO_2 C powder to be more sensible to milling. Regarding the co-milled powders, the value of their flow function coefficient is always between the values of the flow function coefficients of the raw powders milled under the same conditions. In addition, for the co-milled powders using the B02 condition listed in 4.5, the mixture containing 70% of ZrO_2 C powder, which is the worst flowing compound after milling, exhibits a lower flowability than the mixture containing 50% of ZrO_2 C.

The particle size distribution of the powders after milling and co-milling have also been measured by LASER diffraction. The measurements conditions are the same than those described in section 4.2.2.3 for the raw powders. The particle size distribution of the ZrO_2 C and Al_2O_3 G powders after milling under conditions B01, B02 and B03 are represented on Figure 4.8 and Figure 4.9 respectively. As expected, the amount of fine particles increases with the milling time. We can also notice that the ZrO_2 C powder seems to be more sensitive to milling than the Al_2O_3 G powder. That could explain why the flowability of the ZrO_2 C powder becomes worse than that of the Al_2O_3 G powder after milling under the same conditions. DVS and helium pycnometry measurements have also been carried out for some milled powders. It resulted in the fact that the Hamaker constant and the true densities of the powders remained identical, whatever the milling conditions. We also assumed that the particle asperities size was still approximately $d_{asp} = 200$ nm in all cases. Then, the PGB of the milled Al_2O_3 G and ZrO_2 C powders have been computed from their particle sizes, using the Hamaker constants, true densities and surface asperity diameters of the raw powders. The MPGB of the co-milled powders have also been computed from the properties of the elementary powders milled under the same conditions. For example, the MPGB of the co-milled powder containing 70% of ZrO_2 C and 30% of Al_2O_3 G using the B03 condition is computed from the properties of the ZrO_2 C and Al_2O_3 G raw powders milled under the same condition. Thereby, we assume that the flowability of the co-milled powder is the same as the flowability of the mixture containing both pre-milled powders

The flow function coefficients of the milled and co-milled powders are then plotted as a function of the PGB, for milled powders, and of the MPGB, for co-milled powders (see Figure 4.10). Black

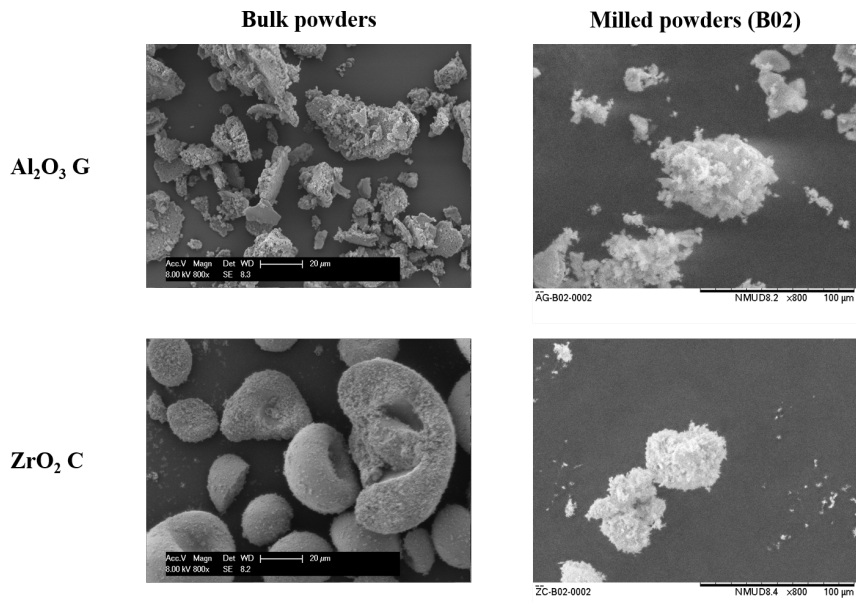


Figure 4.7 – SEM pictures (x800 magnitude) of the Al_2O_3 G (up) and ZrO_2 C (down) powders, before (left) and after milling in B02 conditions (right).

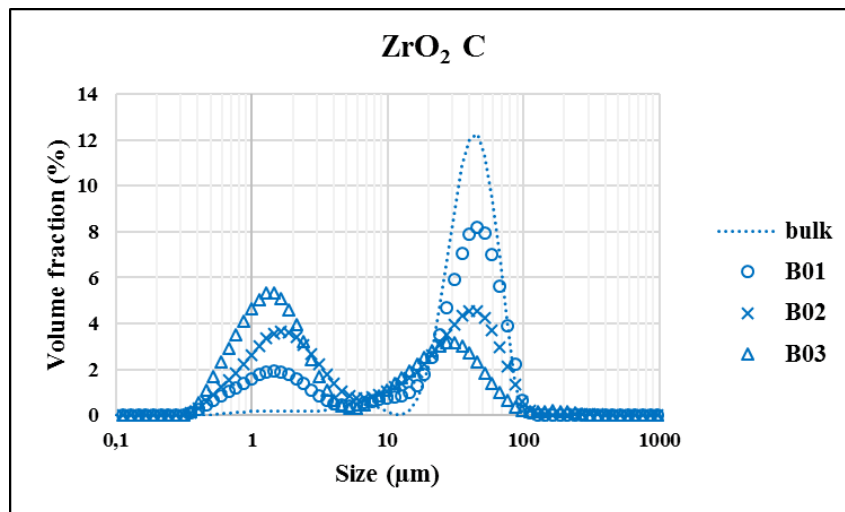


Figure 4.8 – Particle size distribution of the ZrO_2 C powder before and after milling in different conditions (B01, B02 and B03).

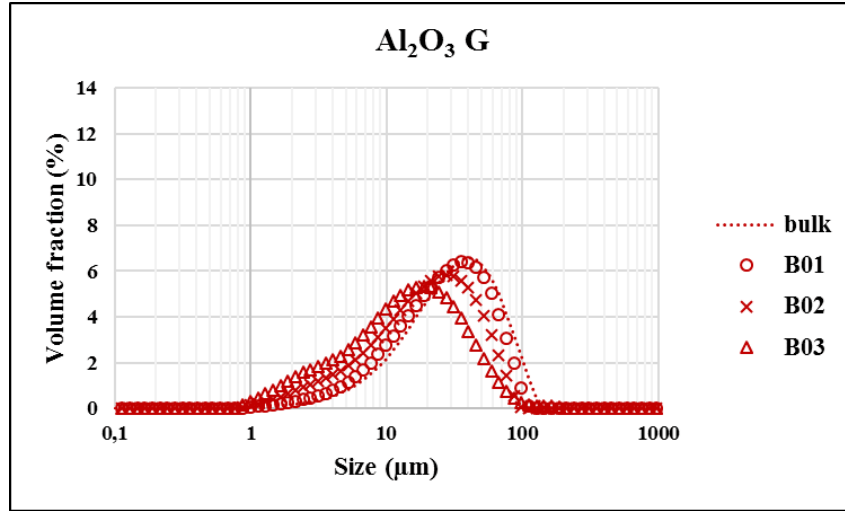


Figure 4.9 – Particle size distribution of the Al_2O_3 G powder before and after milling in different conditions (B01, B02 and B03).

dots correspond to the bulk powders and the correlation (4.19) obtained in section 4.3.2 for powder mixtures is represented by the continuous line. The experimental data corresponding to milled powders (triangles for milled Al_2O_3 G powder and squares for milled ZrO_2 C powder) and co-milled powders (crosses) are situated on the same power law, as stated in equation (4.1). In this case, the coefficients of the powder law are $\beta = 0.54$, given by the Rumpf theory, and $\alpha = 179.6$ fitted in order to match the experimental data using a least squares method with a squared error of $\epsilon_{mill} = 1.7$. This value may be compared with the total squared error obtained for the model represented by equation (4.2) established for single raw powders: $\epsilon_{single} = 3.6$. The correlation represented by equation (4.20), obtained with milled and co-milled powders is not exactly the same than that obtained for raw powders although they are quite close.

$$ffc = 179.6 \times Bo_{G,mix}^{-0.54} \quad (4.20)$$

The difference can be explained by the fact that the powder bed structure changes after milling the powders. Indeed, it was shown that the proportionality factor α may vary with the powder bed porosity and coordination number. Moreover, the model parameters might also be affected by the value of the asperity size diameter, which has been kept constant at $d_{asp} = 200$ nm while this might be no longer true after milling the powders.

The evolution of the flow function coefficient of the co-milled ZrO_2 C and Al_2O_3 G powders is plotted as a function of the alumina mass fraction on Figure 4.11 for the different milling conditions investigated. The crosses correspond to the experimental measurements presented in Table 4.5 and the dotted lines correspond to the model predictions based on the MPGB calculations and equation (4.20) for a confidence interval of 90%. Unlike for powder mixtures, presented on Figure 4.5, the flow function coefficient increases when the mass fraction of alumina powder increases. This is because the ZrO_2 C powder becomes the worst flowing compound after milling. According to this Figure 4.11 the model predictions seem to be in good agreement with the experimental data for each co-milled powders formulations. However, they seem to be a bit less accurate for a powder containing very small particles such as the ZrO_2 C powder milled in B03 conditions. Indeed, this powder media exhibits a large amount of fine particles, as shown on Figure 4.8, giving a very high MPGB that in turn gives rise to a predicted flow function coefficient of 0.57 according the model equation (4.20). For comparison, the flow function coefficient measured is actually 1.29. One possible explanation is that such small particles may re-agglomerate easily together to form bigger particles, making the measured particle size distribution not representative of the size of the particles during flow measurements. Then, some care should be taken when exploiting such results because the calculated MPGB value is very sensitive to the amount of fine particles. Moreover, the shear testing method is not the most accurate when dealing with very poor flowing powders for which the flow

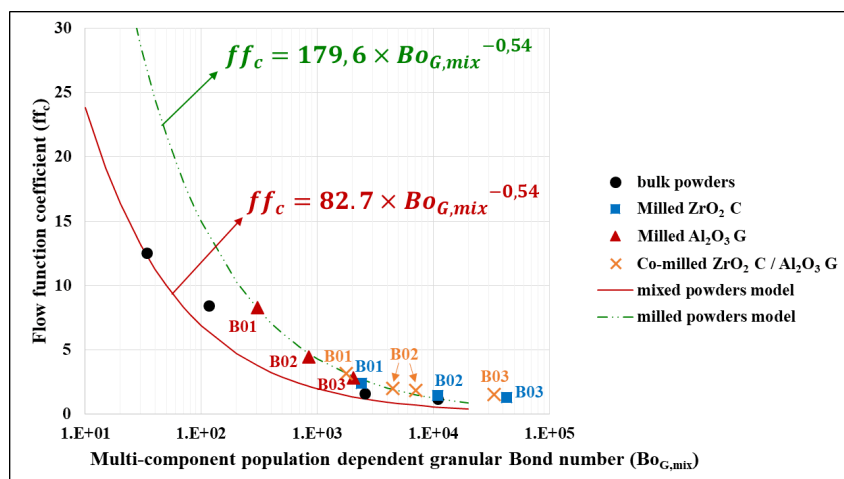


Figure 4.10 – Flow function coefficient, measured with an FT4® rheometer, plotted as a function of the MPGB, computed from the particles properties, for all the elementary powders (dots), various binary and ternary mixtures (plus) and milled (triangles and squares) and co-milled powders (crosses).

function coefficient is under 1.5. In this case, other flow measurement techniques, allowing smaller pre-consolidation stresses, such as the Schultz ring tester (Vasilenko et al., 2011), might provide more accurate and relevant results.

4.4 Conclusion and perspectives

As a conclusion, the model described by equation (4.1) gives a link between the microscopic properties of the particles and the macroscopic flow behavior of powders, as suggested in the literature. In this paper, we have shown that this model can also be employed to predict the evolution of the flowability of powder mixtures according to their composition, given the particle properties of the raw powders. The multi-component population dependent granular Bond number has been used successfully to represent the force balance at the particle level within the mixture. It also takes into account the polydispersity of each powder constituting the blend. Thus, the model predictions represented by equation (4.19) are in good agreement with the experimental results obtained by preparing binary and ternary mixtures in a Turbula® mixer. This allows us to anticipate the flow function coefficient of a powder mixture for a given composition. Therefore, this model may be used to quickly estimate the influence of a variation of the composition of a given powder mixture on its flowability. For example, it is possible to assess which range of product formulations are compatible with the conveying and storage equipment implemented in a given process.

Moreover, the macro-micro link represented by equation (4.1) was also shown to be accurate for powders ground in a ball mill for different milling conditions. However, the proportionality factor α obtained in equation (4.20) was slightly different from that obtained in equation (4.19) for raw and mixed powders. This may be due to the fact that this proportionality factor depends on the powder bed packing structure, which is likely to change after milling. Nonetheless, the evolution of the flowability of the powders according to their size reduction during ball milling was shown to follow accurately the model predictions. Then, the evolution of the flowability of powders according to the milling time can be predicted through equation (4.20) if the evolution of the size reduction according to the milling time is known, through a population balance approach for example (Matijašić et al., 2009). This can help to define the optimal residence time in a continuous or discontinuous mill by taking into account the evolution of the flow behavior of the milled powder. Moreover, the model also may be used in reverse, to get an idea of the particle size distribution, or at least its population-dependent granular Bond number, after grinding thanks to a simple shear test. Such reverse correlation, allowing estimating the particle size distribution from flowability tests, should be further explored in future works.

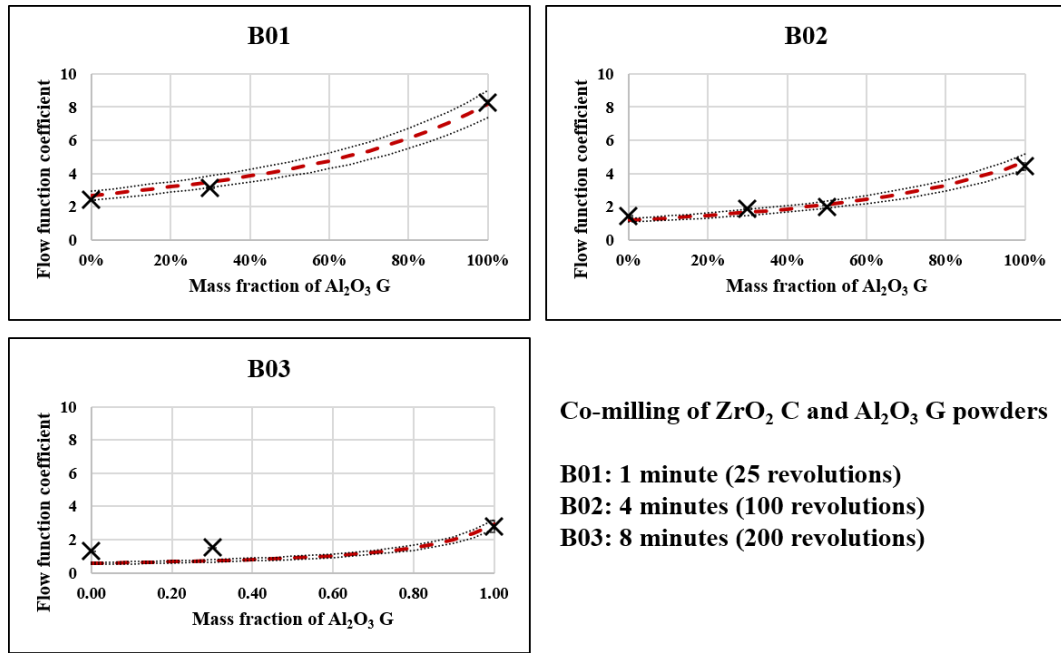


Figure 4.11 – Evolution of the flow function coefficient of powders obtained by co-milling according to their composition. The crosses corresponds to FT4® measurements and the dotted lines corresponds to model predictions with a confidence interval of 90%.

Furthermore, it was shown that equation (4.20) was also consistent with the properties of co-milled powders for various blend compositions and different milling conditions. The flowability of a co-milled powder can then be predicted through this model by using the multi-component population dependent granular Bond number, computed from the particle properties of the raw powders milled in the same conditions. This suggests that a co-milled powder behaves like a powder mixture of the same powders milled in the same conditions.

Despite its strong ability to predict the flowability of powder mixtures, milled and co-milled powders, this model can still be improved by a better knowledge of the elementary particles properties. In particular, the powder bed packing structure (Legoix et al., 2017b), especially for powder mixtures, the asperity diameter at the surface of an individual particle, and the particle shape (Thomas et al., 2009) should be further investigated and taken into account in the Bond number calculations.

Nomenclature

Symbol	Parameter	Usual units
Lettres latines		
Bo_g	Granular Bond number	-
Bo_G	Population-dependent granular Bond number	-
$Bo_{G,mix}$	Multi component population-dependent granular Bond number	-
c	Cohesion	kPa
d	Particle diameter	μm
D	Vessel diameter	mm
d_{asp}	Particle asperity size	nm
D_0	Cut-off distance	nm
d_s	Sauter mean diameter	μm
f_c	Cohesion stress	kPa
ff_c	Flow function coefficient or flow index	-
Fr	Froude number	-
$f_s(d)$	Surface fraction size d	-
F_{vdw}	Van der Waals forces	μN
g	Gravity constant	m s^{-2}
H_A	Hamaker constant	J
J	Pebbles filling ratio	-
$span$	Span distribution parameter	-
U	Powder level	-
W_p	Particle weight	μN
w	Mass fraction	-
z	Surface fraction	-
z_0	Interparticle distance	nm
Lettres grecques		
α	Model parameter	-
β	Model parameter	-
γ_s^d	Dispersive surface energy	mN m^{-1}
ϵ	Total squared error	-
ϵ_g	Pebbles bed porosity	-
μ	Friction coefficient	-
ρ_s	True density	g cm^{-2}
σ	Normal stress	kPa
σ_c	Pre-consolidation stress	kPa
σ_1	Major consolidation stress	kPa
σ_3	Minor consolidation stress	kPa
τ	Shear stress	kPa
φ	Angle of internal friction	$^\circ$
ω	Angular velocity of the vessel	rad s^{-1}

Conclusion intermédiaire et mise en perspective des travaux

5.1 Conclusion sur le lien entre la coulabilité des poudres et les propriétés des grains

Dans cette partie, un modèle, basé sur le nombre de Bond granulaire Bo_g a été développé et étudié à la fois d'un point de vue expérimental et théorique. Ce modèle permet de faire un lien macro/micro entre la coulabilité d'une poudre et les propriétés des grains qui la constituent. L'indice d'écoulement ff_c , mesuré par test de cisaillement au rhéomètre FT4® a été utilisé pour représenter la coulabilité macroscopique des poudres. Les propriétés des grains, tels que leur taille, leur masse volumique, leur énergie de surface ou encore leur rugosité, sont prises en compte à travers le nombre de Bond granulaire. La corrélation obtenue prend la forme d'une loi puissance liant l'indice d'écoulement ou la cohésion avec le nombre de Bond granulaire. Si cette corrélation est au départ purement empirique, il est possible de lui donner un sens physique par analogie avec la théorie de Rumpf. Plus précisément, l'exposant de la corrélation peut être considéré comme indépendant de la poudre et de son état de consolidation tandis que le facteur de proportionnalité semble dépendre de la structure de l'empilement de la poudre. Ce modèle présente en outre l'intérêt de prendre en compte l'ensemble de la distribution granulométrique d'une poudre ce qui le rend pertinent pour rendre compte du comportement rhéologique de poudres polydisperses. En particulier, le rôle des particules fines dans la coulabilité de l'ensemble de la poudre a pu être mis en évidence grâce à la corrélation, en manipulant diverses distributions granulométriques artificielles.

Au delà de sa pertinence physique, le modèle présente également un potentiel applicatif important. D'abord pour prédire la coulabilité d'une poudre polydispersée à partir de caractéristiques physiques des grains, mesurables relativement facilement. Le modèle a également été étendu aux mélanges de poudres, préparés dans un mélangeur ou dans un broyeur à boulet dans le cadre de co-broyages. Dans les deux cas, le modèle a permis de prédire efficacement l'évolution de la coulabilité de mélanges binaires ou ternaires à partir de leur composition. Dans un contexte industriel, cela permet par exemple d'anticiper l'évolution de comportement d'une poudre suite à un changement de formulation ou d'identifier la gamme de formulation dans laquelle la poudre peut être manutentionnée avec les équipements donnés d'un procédé existant.

Le modèle développé présente toutefois de nombreuses possibilités d'amélioration, notamment au niveau de la caractérisation des particules, en particulier en ce qui concerne la mesure de leur rugosité, représentée par la taille des aspérités d_{asp} . La connaissance des propriétés mécaniques des grains, comme le module d'Young par exemple, permettrait également une meilleure définition des forces de Van der Waals à travers des modèles tels que ceux de JKR (Johnson et al., 1971) ou DMT (Derjaguin et al., 1975) qui permettent de prendre en compte l'effet de la déformation des particules sous contrainte. Enfin, la prédiction de la coulabilité de certaines poudres dans les conditions ambiantes

nécessite la prise en compte des forces capillaires dans le calcul des forces interparticulaires. Or ce dernier point est particulièrement délicat dans le cas de poudres polydisperses, de formes irrégulières et dont l'humidité relative est très faible, comprise entre 0% et 0.5%. En effet, dans cette gamme d'humidité relative les forces capillaires peuvent se manifester, non pas sous forme de ponts liquides comme le plus souvent décrit dans la littérature (Anand et al., 2010), mais plutôt sous forme d'une fine couche de vapeur adsorbée à la surface de deux particules en contact (Harnby, 1992 ; Xie, 1997).

Dans les paragraphes suivants, certains points complémentaires qui n'ont pas été traités dans les articles sont discutés en proposant des perspectives aux travaux réalisés.

5.2 Autres applications du modèle

Concernant le mélange de poudres, nous avons montré au chapitre 4 que le nombre de Bond peut être utilisé pour anticiper le comportement rhéologique d'un mélange de formulation donnée. Toutefois il est également possible de l'utiliser afin d'en déduire des informations intéressantes sur les mécanismes d'homogénéisation et de ségrégation au sein du mélangeur. En effet, le comportement rhéologique des poudres est susceptible d'influencer les cinétiques d'homogénéisation et de ségrégation dans un mélange, comme cela a déjà été montré dans la littérature (Jarray et al., 2019). On considère généralement qu'une poudre présentant une bonne coulabilité aura tendance à facilement se mélanger mais aura également plus rapidement tendance à ségréger qu'une poudre cohésive (Legoix et al., 2017a). Certaines études montrent l'existence d'une cohésion optimale, caractérisée parfois par un nombre de Bond, permettant la meilleure homogénéisation d'un mélange donné (Anand et al., 2010 ; Ottino et al., 2000). Dans le cas d'un mélange multi-constituants dont les poudres élémentaires présentent des propriétés rhéologiques différentes, on peut s'attendre à ce que certains grains présentent des affinités différentes avec les autres grains d'une même poudre ou ceux d'une poudre différente. Ces affinités de certains grains envers d'autres peuvent conduire à un mélange ordonné tel que défini dans la section 1.3.2.1 et sur la figure 1.15, et donc ségréger. Pour un mélange binaire mettant en jeu deux poudres, A et B, de propriétés rhéologiques différentes, on peut définir un nombre de Bond granulaire propre à chaque interaction, A-A, B-B ou A-B, à partir de l'équation (5.1), où le modèle simple de Hamaker est utilisé pour le calcul des forces de Van der Waals (Hamaker, 1937).

$$Bo_{g,ij} = \frac{1}{2\pi g z_0^2} \times \frac{\sqrt{\frac{A_i A_j}{\rho_{s,i} \rho_{s,j}}}}{(d_i + d_j) \sqrt{d_i d_j}} \quad (5.1)$$

où Bo_g est le nombre de Bond granulaire, g est l'accélération de la pesanteur, z_0 est la distance interparticulaire, A est la constante de Hamaker, ρ_s est la masse volumique vraie et d est le diamètre des particules. Les indices i et j représentent les poudres A ou B qui constituent le mélange.

Ainsi, dans le cas où la poudre A est la plus cohésive, le nombre de Bond $Bo_{g,AA}$ devrait être plus élevé que les autres nombres de Bond, ce qui traduit une plus grande affinité des grains qui constituent la poudre A avec elle même, et peut conduire à de la ségrégation. On peut enfin définir les rapports de ségrégation \mathfrak{R}_A et \mathfrak{R}_B comme les rapports des différentes interactions possibles à partir de l'équation (5.2).

$$\mathfrak{R}_A = \frac{Bo_{g,AA}}{Bo_{g,AB}} \quad \text{et} \quad \mathfrak{R}_B = \frac{Bo_{g,BB}}{Bo_{g,AB}} \quad (5.2)$$

où \mathfrak{R}_A (resp. \mathfrak{R}_B) représente la tendance de la poudre A (resp. B) à s'agglomérer avec elle même plutôt qu'avec l'autre poudre. En posant les ratios $\delta = d_A/d_B$, $a = A_A/A_B$ et $r = \rho_{s,A}/\rho_{s,B}$, on peut exprimer les rapports de ségrégation à partir de l'équation (5.3).

$$\mathfrak{R}_A = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a}{r\delta}} \left(1 + \frac{1}{\delta} \right) \quad \text{et} \quad \mathfrak{R}_B = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{r\delta}{a}} (1 + \delta) \quad (5.3)$$

La figure 5.1 représente l'évolution des rapports de ségrégation en fonction du rapport de diamètre δ pour $a = 2$ et $r = 0.5$ fixés. Dans ce cas fictif, on voit que le rapport de diamètre optimal, qui permet de limiter la ségrégation par cohésion, est compris entre 2 et 3, où les deux rapports \mathfrak{R}_A et \mathfrak{R}_B sont proches de 1 simultanément. Tout autre rapport de diamètres δ , conduit à un rapport \mathfrak{R}_A ou \mathfrak{R}_B significativement élevé, et donc à une ségrégation potentielle du mélange. L'utilisation du nombre de Bond dans le cadre de l'homogénéisation de mélanges devrait être approfondi expérimentalement,

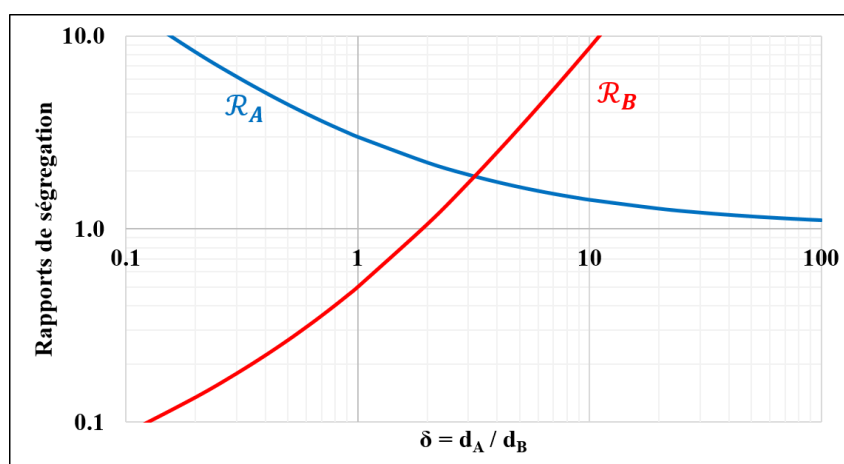


Figure 5.1 – Evolution des rapports de ségrégation en fonction du rapport de diamètre des particules qui constituent les poudres A et B pour $a = 2$ et $r = 0.5$.

notamment en tachant de corrélérer les rapports de ségrégation à des indices de ségrégation ou à des cinétiques de mélange par exemple.

Par ailleurs, d'autres applications que le mélange de poudres peuvent être imaginées pour le nombre de Bond granulaire. En particulier, l'évolution de la coulabilité des poudres au cours du broyage est étudiée en détail dans la partie suivante (chapitre 6). Il est également intéressant de noter que le modèle s'applique relativement bien à des poudres tamisées comme on peut voir sur la figure 5.2, qui représente l'évolution de l'indice d'écoulement de différentes coupes granulométriques issues de la poudre de ZrO_2 C en fonction de leur nombre de Bond. Les échantillons ont été obtenus en tamisant la poudre de ZrO_2 C avec des tamis de diamètre 50 μm , 63 μm et 100 μm (taille maximale des grains), puis caractérisés au FT4® pour obtenir leur indice d'écoulement. Le nombre de Bond des coupes granulométriques a été calculé en supposant que la taille des aspérités, la constante de Hamaker et la masse volumique étaient les mêmes que pour la poudre de ZrO_2 C brute, seules les distributions granulométriques, données sur la figure 5.3 ont été mesurées à nouveau. Ces résultats viennent conforter ceux obtenus dans les chapitres 3 et 4 et ouvrent à de nouvelles possibilités d'application du modèle. En particulier, on peut penser à l'optimisation des étapes de tamisage forçage des poudres, en vue de contrôler leur coulabilité en sortie. On remarque qu'il est également possible d'améliorer nettement la coulabilité d'une poudre en supprimant une partie de sa distribution granulométrique par tamisage. En particulier, on peut obtenir une poudre de ZrO_2 C à écoulement libre ($ff_c > 10$) en ne gardant que les particules dont la taille est supérieure à 100 μm . Cependant, une étude plus approfondie de l'influence de la structure du lit de poudre sur le nombre de Bond et son lien avec la coulabilité doit être menée afin de mieux appréhender l'évolution de la coulabilité de poudres tamisées. En effet, le tamisage d'une poudre est susceptible de modifier largement le nombre de coordination et la distribution des contacts intergranulaires au sein du lit de poudre, ce qui, pour l'instant, n'est pas pris en compte dans le modèle.

5.3 Nombre de Bond et mode de sollicitation de la poudre

On a montré aux chapitres 3 et 4 que le nombre de Bond granulométrique était bien corrélé à l'indice d'écoulement ff_c ou à la cohésion c des poudres, mesurés par test de cisaillement au rhéomètre FT4®, sous différentes contraintes de pré-consolidation. Or le test de cisaillement répond à un mode de sollicitation précis et on sait qu'il existe autant de techniques de caractérisation que de modes de sollicitations possible d'un lit de poudre (Lumay et al., 2012). Ainsi, la coulabilité attribuée à une poudre suite à un test de cisaillement n'est pas nécessairement la même que celle obtenue par la mesure de l'indice de Carr par volumétrie (tap-tap), ni que celle indiquée par l'angle de talus

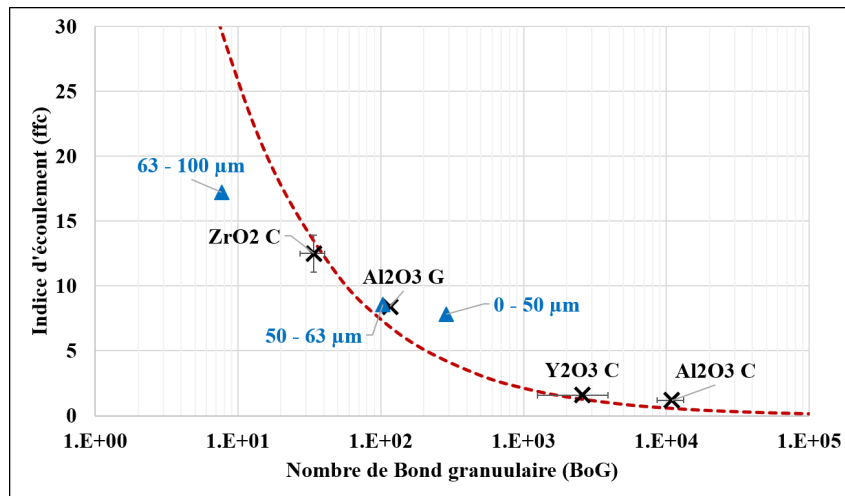


Figure 5.2 – Indice d'écoulement en fonction du nombre de Bond granulaire pour des coupes granulométriques issues de la poudre de $ZrO_2 C$ (triangles). Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour les autres poudres (croix) et à la corrélation obtenue au chapitre 3.

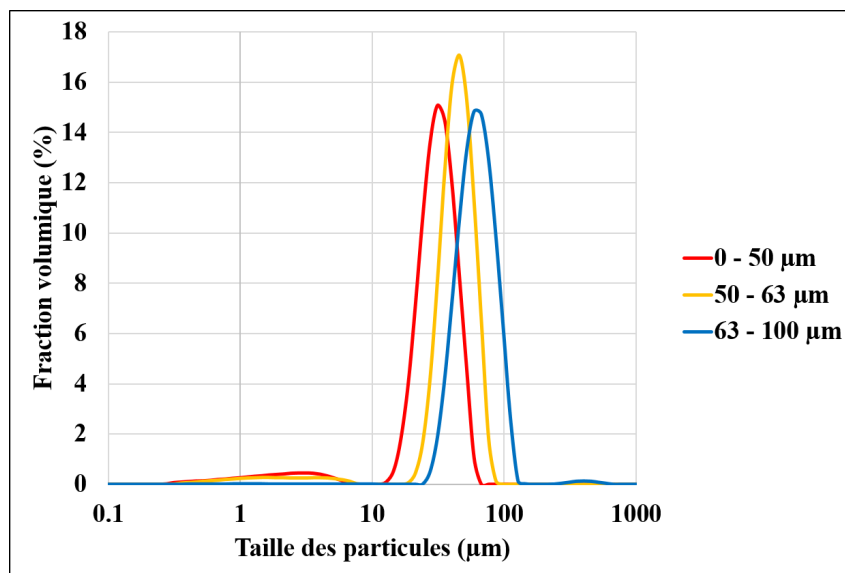


Figure 5.3 – Distributions granulométriques en volume obtenues pour les différentes coupes granulométriques de la poudre de $ZrO_2 C$, utilisées pour le calcul du nombre de Bond sur la figure 5.2.

mesuré en statique ou en dynamique ou encore que celle basée sur la vitesse minimale de fluidisation (Leturia et al., 2014). On peut alors légitimement se questionner sur le choix de la technique de caractérisation de la coulabilité et sur sa pertinence vis à vis du nombre de Bond granulaire.

Afin d'apporter un élément de réponse, on peut noter que le test de cisaillement se réalise sur un lit de poudre dont l'écoulement peut être considéré comme quasi-statique. Dans un tel régime d'écoulement, le comportement rhéologique des poudres est essentiellement gouverné par les forces de cohésion intergranulaires, au détriment des forces de friction qui sont alors considérées comme étant secondaires (Leung et al., 2017). Or le nombre de Bond tel que défini aux chapitres 3 et 4 considère justement deux particules en contact permanent, sans prendre en compte les forces d'inertie et de friction liées à leur mouvement relatif. On peut donc supposer que la corrélation observée entre le nombre de Bond et l'indice d'écoulement mesuré par test de cisaillement tient en partie au fait que les deux grandeurs caractérisent l'état de la poudre dans un même régime quasi-statique. Lorsque la poudre est mise en mouvement, par exemple, dans un tambour rotatif, on parle alors de régime d'écoulement dense, ou régime inertiel (Gu et al., 2014). Dans un tel régime, l'écoulement est plutôt gouverné par le coefficient de friction que l'on peut relier à un nombre d'inertie I . Ce dernier représente le rapport entre le taux de cisaillement appliqué à la poudre et un temps caractéristique de réarrangement des particules (Berger et al., 2015). Ainsi un nombre d'inertie élevé implique que les grains sont entraînés dans l'écoulement sans avoir le temps de se réarranger pour former un lit de poudre statique. On peut donc voir le nombre d'inertie comme une extension du nombre de Bond qui s'appliquerait en régime d'écoulement dense. De façon similaire à ce qui a été présenté dans le chapitre 3, on peut ainsi relier les propriétés rhéologiques des poudres mesurées expérimentalement, au nombre d'inertie dans des régimes d'écoulement denses (Ghadiri et al., 2020). Une étude plus approfondie du lien entre le nombre de Bond et le nombre d'inertie devrait ainsi permettre de mieux appréhender la transition entre les deux régimes, quasi-statique et d'écoulement dense.

Partie II

Etude du procédé de co-broyage de poudres dans un broyeur à boulets

Présentation de la Partie 2	143
Prédire l'évolution de la coulabilité d'une poudre d'alumine au cours du broyage à partir d'un modèle cinétique	143
Étude des mécanismes de broyage et des critères de changement d'échelle d'un broyeur à boulets à partir d'une analyse dimensionnelle	144
Analyse multi-échelle de l'homogénéité de poudres co-broyées : développement d'une méthode inverse permettant d'estimer la qualité des mélanges	144
6 Predicting the flowability of alumina powder during batch grinding through the establishment of a grinding kinetics model	147
Abstract	147
6.1 Introduction	148
6.2 Grinding theory	149
6.3 Materials and methods	151
6.4 Results and discussion	155
6.5 Conclusion and perspectives	165
Nomenclature	166
7 Investigating grinding mechanisms and scaling criteria in a ball mill by dimensional analysis	167
Abstract	167
7.1 Introduction	168
7.2 Materials and methods	169
7.3 Primary investigation	172
7.4 Dimensional analysis	177
7.5 Experimental results and discussion	181
7.6 Conclusion and perspectives	186
Nomenclature	188
8 Multi-scale homogeneity analysis of co-milled powders : development of a reverse approach to assess quality of mixtures	189
Abstract	189
8.1 Introduction	190
8.2 Materials and method	192
8.3 Investigation of the macro-homogeneity	197
8.4 Investigation of the microstructural homogeneity of the pellets	199
8.5 Conclusions and perspectives	206
Nomenclature	208
9 Conclusion intermédiaire et mise en perspective des travaux	209
9.1 Conclusions sur l'étude du procédé de co-broyage	209
9.2 Prédire la coulabilité d'un co-broyage	210
9.3 Énergie de fragmentation des grains	211
9.4 Évolution de la taille des grains et homogénéité	212

Etude du procédé de co-broyage de poudres dans un broyeur à boulets

Cette partie est constituée de trois articles dédiés à l'étude du procédé de co-broyage de poudres dans un broyeur à boulets. Ces articles, dont les principaux résultats sont résumés en français dans cette section, sont à des stades différents du processus de publication.

Présentation de la Partie 2

Cette partie propose une étude du procédé de co-broyage dans un broyeur à boulets sur la base des travaux réalisés dans la partie I. Le broyeur est notamment utilisé pour la préparation du mélange primaire dans le cadre du procédé MiMAS pour la préparation du combustible MOX. Le broyeur à boulets est constitué d'une jarre, ici cylindrique, dans laquelle différentes poudres sont introduites avec des galets de broyage. Lors de la mise en rotation de la jarre, les galets jouent le rôle à la fois le rôle d'éléments broyants et d'aide au mélange. Ce procédé permet donc de broyer les poudres tout en homogénéisant le mélange, ces deux aspects de broyage et de mélange seront traités, aux chapitres 6 et 8 respectivement. Plus particulièrement, le chapitre 6 est dédié à la prédiction de l'évolution de la coulabilité des poudres broyées au cours d'une telle opération. Le chapitre 7 se base sur une analyse dimensionnelle du broyeur à boulets pour proposer des critères de changement d'échelle, dans le but de passer des résultats obtenus dans un broyeur de laboratoire au procédé industriel. Enfin, le chapitre 8 s'intéresse à l'évaluation de l'homogénéité des mélanges obtenus, à la fois en terme d'homogénéité globale du mélange et en termes de microstructure des pastilles formées dans le cadre du procédé MiMAS.

Les trois chapitres qui constituent cette partie sont des travaux rédigés sous la forme d'articles qui sont à des stades différents du processus de publication. En tant que tel, ils peuvent être lus indépendamment, leur place dans les travaux de thèse ainsi que les motivations qui ont poussé à leur réalisation sont précisées en introduction et en conclusion de cette partie.

Prédire l'évolution de la coulabilité d'une poudre d'alumine au cours du broyage à partir d'un modèle cinétique

Le broyage a pour objectif principal de réduire la taille des grains qui constituent une poudre donnée. Dans le cas de la préparation du combustible MOX, cette réduction de taille permet notamment d'obtenir un mélange plus intime entre les poudres co-broyées. Or, comme on l'a vu dans la partie précédente, une réduction de taille des particules se peut se traduire, à l'échelle macroscopique, par une dégradation importante de la coulabilité du lit de poudre. Etant donné que l'aptitude à l'écoulement est un paramètre important qui peut impacter la productivité de l'ensemble du procédé ainsi que la qualité du produit fini, il paraît essentiel d'être capable d'anticiper l'impact d'une opération du broyage sur la coulabilité des poudres résultantes. Le premier article de cette partie (chapitre 6), intitulé "*Predicting the flowability of alumina powder during batch grinding through the establishment of a grinding kinetics model*", présente un modèle permettant de prédire l'évolution de la coulabilité d'une poudre au cours de l'opération de broyage. Dans cet article, le modèle rhéologique impliquant le nombre de Bond, présenté au chapitre 3, est combiné à un modèle cinétique permettant de prédire l'évolution de la distribution granulométrique au cours du broyage des poudres. Ce dernier est basé sur la résolution des équations de bilans de population dans chaque classe de taille au cours

du temps et mobilise les fonctions de sélection et de broyage. La méthodologie développée dans cet article est confrontée aux données expérimentales obtenues en broyant la poudre d' Al_2O_3 G dans un broyeur à boulets.

Cet article est présenté sous forme d'une publication en cours de soumission.

Étude des mécanismes de broyage et des critères de changement d'échelle d'un broyeur à boulets à partir d'une analyse dimensionnelle

Les résultats expérimentaux acquis au cours de cette thèse ont été réalisés dans des broyeurs et des mélangeurs de petite dimensions comparés à ceux utilisés dans le cadre du procédé industriel MiMAS. De plus, compte tenu de la dangerosité et du coût des matériaux mis en jeu dans le procédé, les essais sont essentiellement réalisés à échelle réduite, dans des broyeurs et des mélangeurs de laboratoires. On peut donc légitimement se poser la question du lien qui existe entre les essais réalisés en laboratoire et ceux obtenus dans le procédé industriel, en particulier pour le broyage à boulets qui met en jeu un certain nombre de paramètres. Le second article de cette partie (chapitre 7), intitulé "*Investigating grinding mechanisms and scaling criteria in a ball mill by dimensional analysis*", a pour objectif de définir des critères de changement d'échelle du broyeur à boulets. Ces critères permettent de dimensionner une jarre de broyage maquette, à échelle laboratoire ou pilote, et d'en définir les conditions opératoires qui permettent de reproduire au mieux les conditions rencontrées dans le procédé industriel. Le broyeur a pour objectif principal de réduire la taille des particules qui constituent une poudre donnée. Cependant, les résultats obtenus dans la première partie de cette thèse ainsi qu'au chapitre 6, montrent que la coulabilité macroscopique d'une poudre est intimement liée à la taille de ses grains, et donc aux conditions de broyage. Ainsi, dans ce chapitre, on se servira directement de la coulabilité des poudres broyées comme indicateur des conditions de broyage. Les critères de changements d'échelle recherchés devront donc permettre de définir les paramètres qui permettent d'obtenir une poudre de coulabilité similaire à l'issue du broyage dans des jarres de tailles différentes. Pour ce faire, une analyse dimensionnelle détaillée de la jarre est proposée, sur la base de résultats expérimentaux et en suivant la méthode de Buckingham-pi. Cette méthode consiste à identifier l'ensemble des grandeurs physiques pertinentes qui gouvernent le fonctionnement du procédé et à en déduire un nombre restreint de quantités adimensionnelles. La conservation de ces grandeurs adimensionnelles à travers le changement d'échelle permet de reproduire les conditions de fonctionnement du broyeur à boulets dans des jarres de différentes tailles. Les critères ainsi obtenus sont testés expérimentalement en comparant des broyages réalisés avec des jarres de 1, 2 et 7 litres.

Cet article est présenté sous forme d'une publication en cours de soumission.

Analyse multi-échelle de l'homogénéité de poudres co-broyées : développement d'une méthode inverse permettant d'estimer la qualité des mélanges

Dans cette section, on considère un procédé dans lequel les poudres co-broyées sont pressées directement sous forme de pastilles. L'homogénéité de pastilles produites par un tel procédé a déjà fait l'objet d'une étude préliminaire dans la partie 2.2.4, dans laquelle nous avons cherché à estimer l'homogénéité de mélanges de poudres préparés par co-broyage dans un broyeur à boulets à deux échelles d'observations différentes :

- l'homogénéité macroscopique qui correspond à l'échelle d'une pastille (1 g), l'objectif étant de produire des pastilles ayant toutes la même composition, qui est celle du mélange,
- une homogénéité intermédiaire qui correspond à l'échelle d'un dixième de pastille (100 mg) et qui correspond à une marge de sécurité par rapport à l'homogénéité macroscopique : on s'assure que le mélange est bien homogène à une échelle inférieure à celle d'une pastille.

Pour les deux échelles considérées, nous avons pu constater que les poudres co-broyées semblaient homogène dès la première minute de broyage avec un coefficient de variation de 1.57% à l'échelle de 1 g et 3.53% à l'échelle de 100 mg. Compte tenu de ce résultat, il est impossible d'étudier la cinétique d'homogénéisation des poudres au cours du procédé de co-broyage à ces échelles. En effet, pour ces échelles d'observations, il semblerait que la variance réelle du mélange, qui traduit son homogénéité effective, soit négligeable devant la variance imputable à la technique d'analyse. Ainsi, l'échelle d'observation la plus pertinente pour comparer différentes conditions de broyages en termes d'homogénéité doit être la plus proche possible de l'échelle de ségrégation, qui est elle même recherchée. La procédure mise en œuvre pour estimer l'homogénéité des poudres co-broyées semble donc limitée puisqu'elle nécessite de connaître l'échelle de ségrégation qui est susceptible de varier au cours du broyage.

Le dernier article présenté dans cette partie, intitulé "*Estimation of the homogeneity of co-milled powder mixtures at various scales : a multi-scale analysis of area fraction approach*", propose une méthode d'estimation de l'homogénéité de poudres co-broyées, à différentes échelles d'observation. La méthodologie standard est d'abord employée pour estimer l'homogénéité de poudres co-broyées après différents temps de broyages à l'échelle d'une pastille de 1 g. On montre qu'il est effectivement impossible de différencier les différentes conditions de broyage entre elles en termes d'homogénéité à cette échelle. Une méthodologie dite "inverse" est ensuite développée afin de quantifier l'homogénéité de pastilles issues de différents co-broyages en termes de microstructure. Cette méthode repose sur l'identification de l'échelle d'acceptabilité à laquelle la répartition des phases peut être considérée comme homogène, à partir d'images MEB acquises à la surface des pastilles. Ces travaux permettent, entre autres, de mettre en évidence l'effet bénéfique du procédé de co-broyage en termes de répartition des phases à l'échelle microscopique, comparé à un simple procédé de mélange dans un mélangeur à tambour. La méthode développée permet également de montrer que l'homogénéité microstructurale s'améliore avec le temps de broyage. Cette méthode présente un potentiel applicatif important dans la mesure où elle permet de quantifier l'homogénéité d'un mélange donné sans connaître au préalable l'échelle d'observation adéquate.

Cet article est présenté sous forme d'une publication prête à être soumise.

Predicting the flowability of alumina powder during batch grinding through the establishment of a grinding kinetics model

Martin GIRAUD^{a,b}, Cendrine GATUMEL^a, Stéphane VAUDEZ^b, Guillaume BERNARD-GRANGER^b, Jeremy NOS^c, Thierry GERVAIS^d, Henri BERTHIAUX^a

^a: *Laboratoire RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi, Campus Jarlard, 81013 Albi, France*

^b: *CEA Marcoule, DEN, DMRC, Université de Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France*

^c: *Orano, 125 avenue de Paris, 92320 Châtillon, France*

^d: *Orano Melox, Les Tourettes, D138A, 30200 Chusclan, France*

Abstract

Grinding is one of the main unit operation in industrial processes handling powders. The particle size reduction that takes place during grinding tests, usually results in a significant change in the flow behavior of the ground powder. Up to now, a model predicting the evolution of powder flowability with grinding time, according to the operating conditions is still missing. In this paper, a methodology combining a grinding kinetic model and a flowability model involving the population-dependent granular Bond number is developed. The methodology has been applied to an alumina powder, ground in a batch ball mill. The flow function coefficient of the ground samples is measured after various grinding times in a powder shear tester. The comparison between model predictions and experimental data shows that this method allows an accurate prediction of the powder flow behavior over the first sixteen minutes of grinding.

Keyword: powder rheology - grinding - breakage and selection parameters - granular Bond number

6.1 Introduction

In many industrial processes dealing with particulate media, grinding operations are commonly used in order to reduce the particle size or increase their specific surface area (L. Austin et al., 1985). Such industrial processes ranges from heavy industrial plants such as in mineral processing or cement manufacturing, to smaller capacity plants such as for pharmaceutical, ceramic or pigment preparations (Prasher, 1987). However, by decreasing the particle size, the grinding operation is likely to decrease the flowability of the powder bed, making its handling more difficult, if not impossible. This may result in process slow-down or equipment damaging. As highlighted by Schulze, even for simple equipment such as intermediate storage silos, bad dimensioning may lead to powder arching and ratholing that often results in irregular discharge or even complete blockage (Schulze, 2007). Therefore, the flow behavior of the granular materials handled in a given process is a critical parameter that needs to be taken into account while designing mixing, conveying or storage equipment for example.

As reported in previous investigations, the flowability of a given powder depends on the predominance of the interparticle forces (Castellanos, 2005; L. Liu et al., 2008). These forces, acting at a microscopic scale, are expected to become greater than the particle weight as their size decreases and the particles shape becomes less spherical. Such postulate has been confirmed by many experimental investigations focusing on the influence of the particles size and shape on the bulk powder flowability (Fu et al., 2012; Mellmann et al., 2013). Thus, the degradation of the powder flowability appears to be almost inevitable in any grinding process. Accordingly, it is of great interest to be able to predict the evolution of the flowability of ground powder as a function of the grinding time and conditions.

The link between the macroscopic flowability of a given powder and its particle size distribution has been recently developed through the population-dependent granular Bond number (PGB) (Bernard-Granger et al., 2019; Capece et al., 2015). This dimensionless number represents the force balance at the individual particles level. It is defined as the ratio between the interparticle forces and the particle's weight as described in equation (6.1).

$$Bo_g = \frac{F_{IP}}{W_p} \quad (6.1)$$

where W_p is the weight of a given particle and F_{IP} represents the sum of all the interparticle forces contributions. These attractive interparticle forces may be capillary, electrostatic and Van der Waals forces which are responsible for the cohesion of the powders (Seville et al., 2000).

One of the main advantages of the PGB is that it takes into account the whole particle size distribution while most other models developed in the literature use mean diameters such as the Sauter mean diameter. The PGB of a polydispersed powder can be calculated from equation (6.2), by taking the weighted harmonic mean of all the potential individual granular Bond numbers, $Bo_{g,ij}$ between the particles belonging to each size classes, indexed from 1 to n (Giraud et al., 2020).

$$Bo_G = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{z_i \cdot z_j}{Bo_{g,ij}} \right)^{-1} \quad (6.2)$$

where z_i and z_j corresponds to the surface fraction of the particles belonging to the size classes of index i and j .

It was shown, both theoretically and experimentally, that the PGB correlates well with the powder flow behavior investigated by shear tests (Castellanos, 2005). In particular, Capece found a power law correlation, represented by equation (6.3), between the macroscopic flow behavior of a given powder and the microscopic properties of the involved particles, represented by their PGB.

$$ff_c = \alpha \cdot Bo_G^{-\beta} \quad (6.3)$$

where α and β are adjustable model parameters and ff_c is the flow function coefficient of the powder, measured by shear testing as will be described in section 6.3. Such a correlation has then been verified experimentally, focusing on various raw ceramic powders (Bernard-Granger et al., 2019) and pharmaceutical powders as well (Capece et al., 2016). A physical significance has also been suggested for the model empirical parameters α and β based on the Rupmf's theoretical equation

(Giraud et al., 2020). Finally, it has been shown that this correlation is also suitable to predict the flowability of ground powders knowing their particle size distribution (Giraud et al., 2021). In this last investigation, the correlation represented by equation (6.4) was found to describe well the behavior of alumina and zirconia powders co-ground in a batch ball mill for various grinding times.

$$ff_c = 179.6 \cdot Bo_G^{-0.54} \quad (6.4)$$

This equation (6.4) shows that if the evolution of the PGB with grinding time was known, it would allow a prediction of the ground powder flowability. Thereby, the aim of this work is to provide an empirical model to link the PGB of a given powder to the grinding kinetics in a laboratory ball mill. The grinding theory will be developed in section 6.2, before presenting the materials and methods employed for the acquisition and the exploitation of the experimental data in section 6.3. Afterwards, the results of batch grinding tests corresponding to various durations will be reported for an alumina powder in a laboratory ball mill in order to establish the model by comparing the predicted results to experimental data.

6.2 Grinding theory

6.2.1 Population balance in batch grinding and matrix analysis

Since the breakage behavior of a given particle depends on its size, it is common to use the particle size distribution whose size classes are discretized, following geometric screen intervals, indexed from 1 (largest particles) to n (finest ones) (Prasher, 1987). The total amount of size classes, n , mainly depends on the particle size measurement method and on the spread of the distribution. Then, the evolution of the particle size during batch grinding tests can be simulated by resolving the population balance equation for each size class (L. Austin, 1971). For a given size interval, the population balance can be represented thanks to a kinetic model involving the rate of breakage of the particles and the overall size of the fragmented particles. This is achieved by defining two functions which are usually discretized in the same way as the particle size distribution: the selection function S_i , and the breakage function, b_{ij} (Reid, 1965). The selection function, S_i , can be interpreted as the specific rate of breakage associated to the size class i . It represents the mass fraction of the particles of class i that are reduced in size per unit of time or per breakage event. The breakage function, b_{ij} , accounts for the mass fraction of particles belonging to class j that are found in class i ($i < j$) after a breakage event. It can also be understood as the distribution of the fragments obtained after breaking a particle of class j . As a first approach, the selection and breakage function are considered stationary, meaning that they do not depend on the grinding time (L. Austin, 1971). The evolution of the mass fraction, w_i , of each size class can then be expressed in terms of the selection and breakage functions through the differential equation system (6.5) (L. Austin et al., 1981).

$$\frac{dw_i(t)}{dt} = -S_i w_i(t) + \sum_{j=1}^i b_{ij} S_j w_j(t) \quad (6.5)$$

In equation (6.5), the variation of the population of the class i depends on two main terms: a first negative one, accounting for the particles that are broken and leave the class i for higher class numbers, and a second positive one, accounting for the particles coming from smaller class numbers to join the class i particles. A standard method employed to solve such a system is to express it by means of matrices (Berthiaux et al., 1996) as shown in equation (6.6), where the breakage and selection functions are still considered stationary.

$$\frac{dW(t)}{dt} = AW(t) \quad \text{with} \quad A = (B - I)S \quad (6.6)$$

where W is the particle size distribution vector, S is an $n \times n$ diagonal matrix containing the elements S_i of the selection function, B is an $n \times n$ lower triangular matrix containing the b_{ij} elements of the breakage function and I is the $n \times n$ identity matrix.

The first-order linear differential system represented by equation (6.6) can be solved by diagonalization of the matrix A , a lower triangular matrix whose diagonal elements are the $-S_i$ terms. This means

that there is a passage matrix P , constituted of the eigenvectors of matrix A , such that:

$$A = -PSP^{-1} \quad (6.7)$$

Then, equation (6.6) transforms as follows:

$$\frac{dW(t)}{dt} = -PSP^{-1}W(t) \quad (6.8)$$

The equation (6.8) can be expressed in the form of equation (6.9) by introducing the substitution vector $Z = P^{-1}W$, noting that P and P^{-1} are not a function of time:

$$\frac{dZ(t)}{dt} = -SZ(t) \quad (6.9)$$

The equation (6.9) can be easily integrated, giving:

$$Z(t) = E_D(t)\mu_w \quad (6.10)$$

where μ_w is a column vector containing the integration constants and E_D is an $n \times n$ diagonal matrix containing the $\exp(-S_i t)$ elements.

Finally, noting in equation (6.9) that $Z(0) = \mu_w$, and substituting Z by $P^{-1}W$, the particle size distribution vector can be computed for any given time t , as long as the initial particle size distribution $W(0)$ is known:

$$W(t) = V(t) \cdot W(0) \quad \text{with} \quad V(t) = PE_D(t)P^{-1} \quad (6.11)$$

6.2.2 Determination of the selection and breakage parameter from Kapur's approximation

In most cases, the selection and breakage parameters are estimated from an empirical approach involving mono-size grindings (Gupta, 2017; Petrakis et al., 2017). Nevertheless, this method is only suitable for a few amount of size classes, typically two or three, and when the particles are large enough (greater than around 50 μm in diameter) to allow separation of the size classes by sieving (Berthiaux et al., 1996). Considering that the precision of the PGB, as defined in equation (6.2), increases with the number of size classes, these experimental methods cannot be relevant in our case. For larger number of size classes, some numerical and mathematical methods have been developed (Berthiaux et al., 1997), providing an approximation of the breakage and selection parameters. In this study, we will estimate these two parameters from a method based on Kapur's approximation (P. C. Kapur, 1971).

First, we have to express the population balance, represented by equation (6.5), in terms of the cumulative oversize mass fraction $R_i(t) = \sum_{j=1}^i w_j(t)$:

$$\frac{dR_i(t)}{dt} = -S_i R_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} (S_{j+1} B_{i,j+1} - S_j B_{i,j}) R_j(t) \quad (6.12)$$

where $B_{i,j} = \sum_{k=j+1}^n b_{k,j}$ is the cumulative breakage function. Kapur's solution (P. C. Kapur, 1971) consists in a second order series development, which can be extended to order p , as shown in equation (6.13).

$$\ln \frac{R_i(t)}{R_i(0)} = \sum_{k=1}^p K_k^{[p]} \frac{t^k}{k!} \quad (6.13)$$

Berthiaux carried out batch bead mill tests for hydrargillite and carbon suspensions and showed that this approximation even fits the experimental data for the first order ($p = 1$) during the first 15 minutes of grinding, leading to the approximate equation (6.14) (Berthiaux et al., 1996). The same author also showed that this approximation seems to be consistent with the experimental data obtained by grinding hydrargillite in a jet mill over the first minutes of grinding (Berthiaux et al., 1999).

$$\ln \frac{R_i(t)}{R_i(0)} \approx K_i^{[1]} t \quad (6.14)$$

where the $K_i^{[1]}$ coefficients can easily be found from experimental data that are acquired during the initial period of grinding through log-linear representation. It is worth noting that for longer grinding times the approximation may become no longer relevant, while the selection and breakage parameters found are still valid.

Then, the selection and breakage functions can be deduced from a mathematical treatment derived directly from equation (6.14) (Berthiaux et al., 1996).

$$S_i = K_i^{[1]} \quad \text{and} \quad b_{i,j} = \frac{K_{i-1}^{[1]} - K_i^{[1]}}{K_j^{[1]}} \quad (b_{i \leq j} = 0) \quad (6.15)$$

As long as the approximation equation fits the particle size distributions data set (6.14), this method allows an easier determination of the breakage and selection functions, whatever the number of size classes considered. As a result, S and B matrices can be built up and equation (6.11) can be employed to compute the model and predict the particle size distribution for grinding times longer than those considered in the approximation, since B and S are supposed to be stationary.

6.3 Materials and methods

6.3.1 Powder

An alumina (Al_2O_3) GE15 powder, from Baikowski® (Poisy, France) was used for this study. It was chosen for its medium flowability and its specific particle size distribution, as compared to other ceramic oxide powders investigated previously (Giraud et al., 2020).

6.3.2 Preparations in a ball mill

The ball mill is a 1 l cylindrical stainless steel vessel, filled with 500 cylindrical 8×8 mm steel pebbles, which are used as grinding media. When the vessel is rotating, the powder in contact with the pebbles is fragmented through various mechanisms:

- compaction under the weight of the pebble bed,
- shearing due to friction forces between the moving pebbles,
- impact when the pebbles are ejected from the pebble bed and collapse on the powder (Arai, 1996).

However, in practice, according to the size of the alumina particles, the powder might be mostly ground because of shearing fragmentation mechanisms.

The amount of pebbles and powder filled into the vessel is adjusted in order to get a constant filling ratio of $J = 0.3$ (see equation (6.16)) and a powder level of $U = 1.00$ (see equation (6.17)). Such filling conditions are commonly employed as they correspond to optimal operating conditions for a ball mill (Prasher, 1987).

$$J = \frac{V_{\text{pebbles}}}{V_{\text{vessel}}} \quad (6.16)$$

$$U = \frac{V_{\text{powder}}}{\varepsilon_g \cdot V_{\text{pebbles}}} = \frac{V_{\text{powder}}}{\varepsilon_g \cdot J \cdot V_{\text{vessel}}} \quad (6.17)$$

where V_{vessel} is the total volume of the vessel (here 1 l), V_{powder} is the apparent volume of the powder bed before grinding when poured into the vessel, V_{pebbles} is the apparent volume of the pebbles bed and $\varepsilon_g = 0.33$ is the porosity of the pebbles bed.

The vessel is rotating horizontally around its radial axis at 25 rpm. This rotational speed was defined in order to ensure a cascade motion regime of the pebbles into the vessel, which is adequate for grinding the powders (Mellmann, 2001; Rumpf, 2012).

Various grinding tests were carried out with exactly the same conditions described above but for different grinding times. The ball mill was stopped successively after a number of 10, 25, 50, 100, 150 and 200 full revolutions of the vessel, which corresponds to grinding times of 0.4, 1, 2, 4, 6 and 8 minutes respectively. Finally, another grinding test of 16 minutes long, corresponding to 400 revolutions of the vessel, was carried out in order to check the consistency of the predictions after a longer grinding period.

Table 6.1 – Classification of the flowability of a given powder according to its flow function coefficient.

Flow index value	Flowability
$ffc < 1$	Not flowing
$1 < ffc < 2$	Very poor
$2 < ffc < 4$	Poor
$4 < ffc < 10$	Easy
$10 < ffc$	Free flowing

6.3.3 Characterization methods

The following characterizations were carried out on the alumina powder before and after grinding, in order to calculate the PGB values. For this study, we assumed that the true density, the Hamaker constants and the surface asperity diameters remained the same before and after grinding. These assumptions are discussed respectively in sections 6.3.3.3, 6.3.3.4 and 6.3.3.5.

6.3.3.1 Powder flowability

The flowability of the powder samples was assessed by shear testing with a FT4® (Freeman, Tewkesbury, UK) powder rheometer. Tests were carried out in a 10 ml cylindrical glass cell under a normal pre-consolidation stress of 9 kPa, according to the Jenike standard procedure (EFCE, 1989). After pre-conditioning steps and successive tests under various consolidation stresses (3, 4, 5, 6 and 7 kPa), the yield locus and the Mohr circles can be plotted according to Mohr's theory. Ultimately, the dimensionless flow function coefficient ffc can be computed from the Mohr circles (Seville et al., 2012). This index is commonly used to evaluate the flow behavior of powders according to the classification given in Table 6.1 (Leturia et al., 2014).

Each measurement was performed at least twice on different powder samples. The ffc values given in Table 6.2 correspond to their mean value and the standard deviations are taken as incertitude intervals. Since capillary forces may influence the flowability of the powders, all the samples were dried in a stove at 110 °C for 24 hours before any rheological measurement.

6.3.3.2 Particle size distribution

The volume particle size distribution of the powder samples were measured by LASER diffraction using a Mastersizer 3000® (Malvern, Malvern, UK) device equipped with a Hydro MV® liquid dispersion unit. Dry dispersion measurements were also attempted but the results were not enough robust and stable for exploitation. This is possibly due to a re-agglomeration phenomenon taking place during the conveying step or pneumatic transport through the Venturi of the Malvern equipment. For each ground powder, five samples were analyzed by taking ten measurements on each sample. The results after different grinding times are given on Figure 6.1 and the corresponding Sauter mean diameters are reported in the third column of Table 6.2 for an incertitude interval corresponding to the standard deviation of the data. As expected, we can observe that the particles become smaller as the grinding time increases.

The surface particle size distribution, involved in the calculation of the PGB, as defined in equation (6.2), can be deduced from the volume particle size distribution thanks to equation (6.18).

$$z_i = \frac{w_i}{d_i} \times \left(\sum_{j=1}^n \frac{w_j}{d_j} \right)^{-1} \quad (6.18)$$

where z_i and w_i correspond respectively to the surface and volume fractions associated to the size class index i .

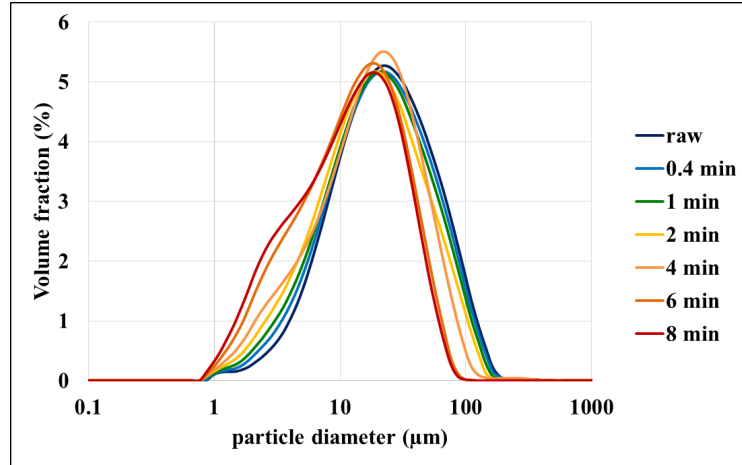


Figure 6.1 – Volume particle size distribution of the alumina GE15 powder before and after various grinding times.

6.3.3.3 True density

The true density of the alumina powder was measured with a helium pycnometer AccuPyc II 1340® (Micromeritics Mérégnac, France) in a 10 ml cell. Five different powder samples were measured between three and five times each. Each measurement cycle includes 25 purges followed by 25 measurements carried out at 23 °C and 135 kPa. The measured true density of the alumina GE15 powder has been determined as $\rho_s = 4.017 \pm 0.070 \text{ g cm}^{-3}$, where the uncertainty corresponds to the standard deviation between the samples.

In order to estimate the influence of grinding on the true density of the alumina powder, another sample has been considered in the same conditions after 5 minutes of grinding. Such a ground alumina powder sample exhibits a true density of $\rho_{s,\text{ground}} = 4.080 \text{ g cm}^{-3}$ which does not represent a significant modification considering that this value is included in the uncertainty interval given above for measurement completed on the raw powder. Therefore, we assume that the true density remains constant throughout the grinding process and thus a constant value of $\rho_s = 4.017 \pm 0.070 \text{ g cm}^{-3}$ can be considered.

6.3.3.4 Particle surface energy

The dispersive surface energy of the alumina particles was measured by analyzing the heptane vapor sorption and desorption isotherms acquired with a dynamic vapor sorption (DVS) equipment (SMS, London, UK). The Fowkes model was used to compute the dispersive surface energy γ_s^d from the DVS measurements (Tisserand et al., 2009). The Hamaker constant H_A was then computed using the Frenkel equation (Israelachvili, 2011b):

$$H_A = 24\pi D_0^2 \gamma_s^d \quad (6.19)$$

where $D_0 \approx 0.165 \text{ nm}$ is a cut off distance.

The measurements were carried out on two different powder samples, driving to an average value of $H_A = (1.57 \pm 0.03) \times 10^{-19} \text{ J}$, the uncertainty corresponding to the standard deviation between both measurements.

Like for the true density, the Hamaker constant of the alumina powder was measured following exactly the same protocol after 5 minutes of grinding. The result shows that the obtained value after grinding is $H_{A,\text{ground}} = 1.61 \times 10^{-19} \text{ J}$, which is not significantly different to the initial value, moreover when considering the uncertainty intervals. We therefore assume that the Hamaker constant does not change with the grinding time and the same value of $H_A = (1.57 \pm 0.03) \times 10^{-19} \text{ J}$ can be considered.

6.3.3.5 Particle surface asperities

Among all the particle characteristics needed to estimate the interparticle forces magnitude, the surface asperity diameter is the most difficult one to measure experimentally. However, the approximate value of $d_{asp} = 200$ nm can be considered reasonably since previous studies showed that it reflects well the size of natural roughness at a given particle surfaces (Beach et al., 2002). Complementary atomic force microscopy (AFM) measurements were carried out on the powder investigated, in contact mode with a confocal Raman microscope alpha300 R (WITec®, Ulm, Germany), resulting in an average root mean square, rms, value of $rms = 195.3 \pm 17.9$ nm, which tends to confirm the usual approximation of 200 nm. However, considering that only three particles were analyzed, we will stick with an approximate value of $d_{asp} = 200$ nm for the interparticle forces calculations.

Considering the difficulty of such measurements, we assume that the surface asperity diameter remains constant throughout a grinding test. However, such an assumption could not be checked experimentally and might be wrong in practice. Indeed, the surface asperity diameter may either decrease or increase, due to smoothing of the particles or small particles inclusions during the grinding operation. This is to keep in mind while exploiting the results.

6.3.3.6 Electrostatic charge

A tribo-electrification technique was employed in order to estimate the specific electrostatic charge developed by the alumina powder. A few grams of powder was incorporated into a cylindrical stainless steel vessel, similar to the ball mill vessel, isolated from the ground and rotating at 92 rpm. The powder samples are then introduced in a Faraday cage after a given time spent in the rotating cylinder, in order to measure the total charge acquired thanks to an electrometer. The initial specific charge of the alumina powder was measured to be $q = +1.6 \mu\text{C kg}^{-1}$ and remains quite stable up to 15 minutes in the rotating vessel. From this value, it can be shown that the corresponding electrostatic force is considerably smaller than Van der Waals forces, using common electrostatic and Van der Waals force models (Bernard-Granger et al., 2019). As an example, for a $15 \mu\text{m}$ particle diameter, close to the measured Sauter mean diameter of the raw alumina powder investigated, the magnitude of the electrostatic force is 10^{-19} N while in the same time the Van der Waals forces contribution is around 10^{-4} N.

6.3.4 Interparticle forces

In this paper, we assume that the Van der Waals forces are the only relevant interparticle forces and the other force contributions are neglected. Indeed, as explained previously in section 6.3.3.1, all the powder samples are dried in a stove before any rheological measurement, removing all the residual humidity which is likely to generate capillary forces within the powder. Moreover, as shown in the previous section 6.3.3.6 the electrostatic forces are clearly negligible when compared to the magnitude of the Van der Waals ones.

Thus, the granular Bond number between two particles of diameters d_i and d_j of the same given powder in close contact can be expressed from equation (6.20), where the Van der Waals forces are estimated from the modified Rumpf equation (Chen et al., 2008). In this equation, we assume that two particles of the same mono-constituent powder would share the same Hamaker constant H_A , true density ρ_s and surface asperity diameter d_{asp} . Thus, the values corresponding to the alumina powder investigated, obtained in sections 6.3.3.3, 6.3.3.4 and 6.3.3.5 can be employed to calculate the PGB after each grinding time.

$$Bo_{g,ij} = \frac{H_A}{2\pi\rho_s g z_0^2} \times \frac{\hat{d}}{\sqrt{d_i^3 d_j^3}} \left[\frac{1}{2 \left(1 + \frac{d_{asp}}{2z_0}\right)^2} + \frac{3d_{asp}}{d_{asp} + \hat{d}} \right] \quad (6.20)$$

where g is the gravity acceleration, $z_0 = 0.4$ nm is the typical interparticle distance in close contact (Molerus, 1982) and $\hat{d} = 2\frac{d_i d_j}{d_i + d_j}$ is the harmonic mean of diameters d_i and d_j .

Finally, the PGB can be computed by calculating all the individual granular Bond numbers, $Bo_{g,ij}$, between particles of size classes i and j and further combining them with equation (6.2), knowing the surface particle size distribution. The PGB values obtained after each grinding time are summarized in Table 6.2.

Table 6.2 – Flow function coefficient, ff_c , Sauter mean diameter, d_s and the corresponding population-dependent granular Bond number, Bo_G , of the alumina GE15 powder after different grinding times.

Grinding time (min)	ff_c (-)	d_s (μm)	Bo_G (-)
Raw powder	5.99 ± 0.00	14.5 ± 0.24	391 ± 16
0.4	4.87 ± 0.17	13.2 ± 0.14	502 ± 19
1	4.73 ± 0.01	12.1 ± 0.25	638 ± 42
2	4.15 ± 0.12	10.8 ± 0.15	886 ± 38
4	3.75 ± 0.34	10.0 ± 0.24	1103 ± 58
6	2.67 ± 0.11	7.9 ± 0.46	2395 ± 345
8	3.35 ± 0.14	7.1 ± 0.10	3105 ± 145

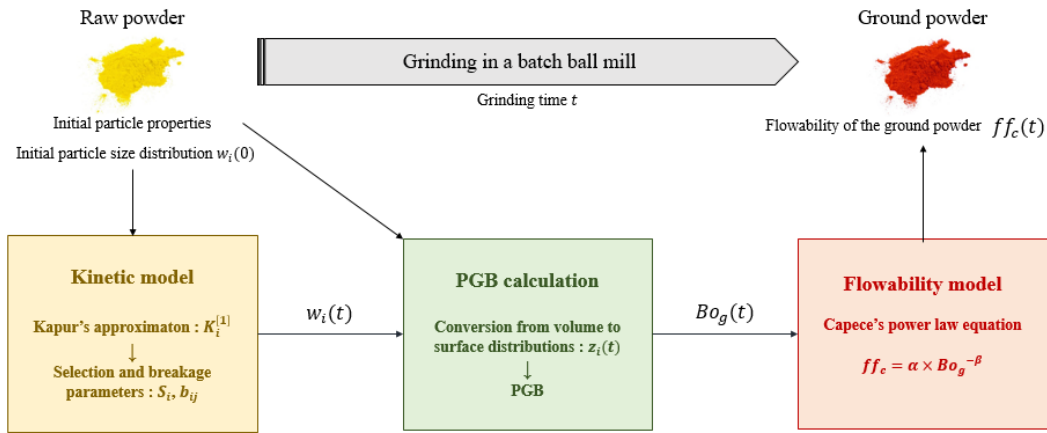


Figure 6.2 – Schematic representation of the methodology employed in order to predict the flowability of the ground powder according to the grinding time.

6.4 Results and discussion

The methodology employed in order to predict the flowability of the ground powders according to the grinding time is represented schematically on Figure 6.2. The first step consists in simulating the evolution of the particle size distribution during the grinding tests from the population balance kinetic model described in section 6.2. Then, the second step consists in calculating the PGB corresponding to the particle distribution predicted in the first step. Finally, the flow function coefficient of the ground powder is calculated after any grinding time from the power law model, represented by equation (6.3).

6.4.1 Size classes number for the particle size distribution

The total amount of size classes, n , can be interpreted as the resolution of a given particle size distribution. For a given maximal and minimal particle diameters, n defines the spread of the size classes. In our case, the Malvern® equipment gives the volume particle size distribution over 100 size classes ranging from 10 nm to 3.5 mm with a common ratio of 1.136, meaning that each class center corresponds to 1.136 times the center of the lower class. However, the particle size distributions obtained by such a method have to be adjusted before calculating the selection and breakage parameters. Indeed, the number of size classes selected appears to be a critical parameter of the model for the various reasons listed below.

First, a small number of size classes leads obviously to fewer information implemented into the population balance model, which results in a loss of precision for the prediction of the grinding kinetics. Moreover, it should be highlighted that the particle size distribution is the main input for the calculation of the PGB, meaning that its precision depends on the resolution of the particle size distribution which is directly related to n . In peculiar, the PGB appears to be highly sensible to the population of fine particles (Giraud et al., 2020), implying that a high precision is required, especially the small particles area. Second, a high number of size classes may results in a very low amount of particles in some classes. These size classes are then too selective and thus not consistent, leading to incoherence in the definition of the selection function from Kapur's approximation. Finally, the logarithmic form of equation (6.13) requires avoiding empty classes within the first size classes.

To summarize, the number of size classes, n , should be high enough as it represents the resolution of the model input, but not too high in order to avoid empty or irrelevant classes. Accordingly, the particle size distributions provided by the Malvern® equipment have been manipulated in order to meet these requirements. Firstly, no particle was measured below 0.872 μm whatever the grinding time, meaning that all the classes defined under this limit are empty classes that need to be removed. The measured maximal particle size varied between 454 μm , for the raw alumina powder, and 111 μm , for the alumina powder ground for 8 minutes. Since empty classes must be avoided within the first classes, all the classes defined above 454 μm were removed and the thirteenth classes from 111 to 454 μm were merged together. This leaves exactly 38 relevant size classes ranging from 0.872 to 454 μm . It should be noted that grouping thirteen classes at the beginning of the distribution won't affect significantly the PGB since it mostly depends on the population of fine particles, represented by the last classes of the distribution, as shown in previous investigations (Giraud et al., 2020). Then selection and breakage parameters can be determined with $n = 38$, which corresponds to the highest possible resolution for this investigation.

In order to investigate the effect of the particle size distribution's "resolution", another estimation of the selection and breakage parameters have been carried out by taking a smaller amount of size classes. This was achieved by merging the 100 initial classes five by five. Removing the empty classes and merging the first three classes together gives a total amount of 8 classes. The repartition of the size classes for $n = 38$ and for $n = 8$ is represented schematically on Figure 6.3. The cumulative mass fraction corresponding to both configurations after 6 minutes of grinding are compared on Figure 6.4.

Accordingly, the methodology described in sections 6.2.1 and 6.2.2 has been applied twice, in order to predict the particle size distributions of the ground alumina powder for different amount of size classes $n = 8$ or $n = 38$.

6.4.2 Modeling grinding kinetics

The first step for predicting the evolution of the particle size distribution of the alumina powder investigated is to determine the selection, S , and breakage, B , matrices. Since the dimension of the selection and breakage matrices is equal to the number of size classes, the number of parameters to be estimated will depend on whether the particle size distribution is defined over 38 or 8 classes. Indeed, if $n = 38$, there will be 38 selection parameters (diagonal matrix) and 703 breakage parameters (lower triangular matrix) to be estimated. For $n = 8$, there will be only 8 selection parameters and 28 breakage parameters to be estimated. In order to avoid overloading figures and tables, the results of the next paragraph will focus on the case where the particle size distribution is defined over 8 size classes ($n = 8$). It must be noted that the same procedure was carried out for 38 size classes, leading to similar results.

As introduced in section 6.2.2, the S_i and b_{ij} parameters can be computed from Kapur's first order approximation represented by equation (6.14). This approximation suggests that the cumulative oversize fraction of each size class varies exponentially with the grinding time. In order to verify this hypothesis, the logarithm of the cumulative oversize fraction for each class has been plotted as a function of the grinding time on Figure 6.5 for $n = 8$. It appears that Kapur's approximation is rather good for all of the size classes except for the first one. Concerning the first class, the validity of the model seems to hold until 4 minutes of grinding only. This can be explained that the fact that there is a very small amount of particles remaining in this class after few minutes of grinding. Thus, the first Kapur coefficient $K_1^{[1]}$ has been calculated by removing the last two points corresponding

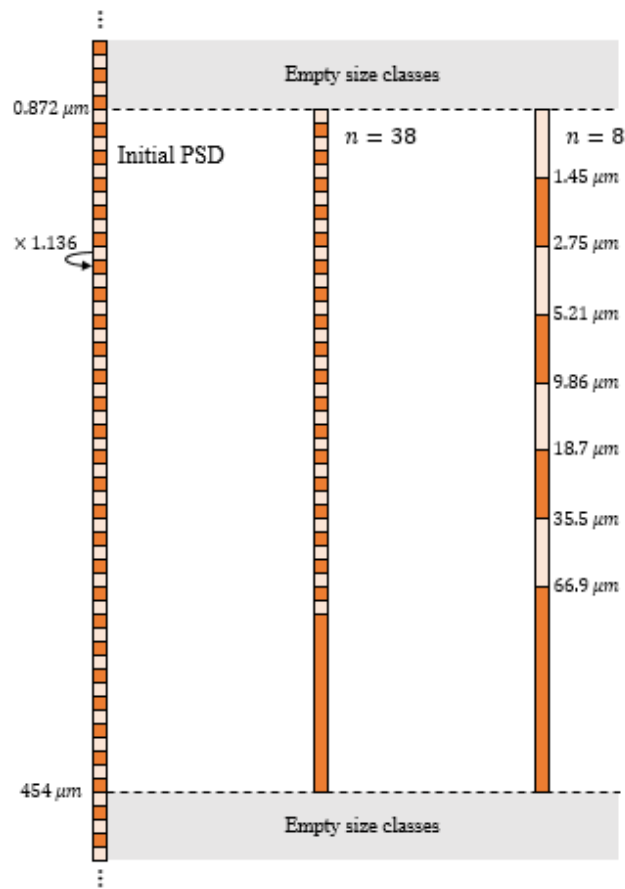


Figure 6.3 – Schematic representation of the width of the particle size classes, represented as a geometric progression by the rectangles, for the initial particle size distribution and the configurations with 38 and 8 size classes.

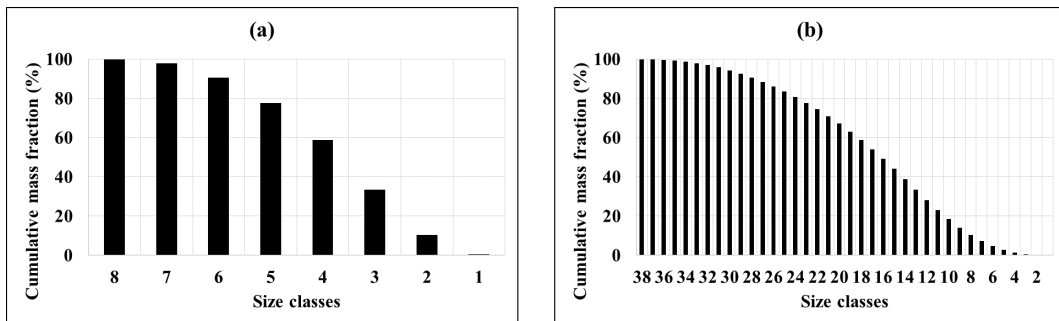


Figure 6.4 – Cumulative oversize particle size distribution of the alumina powder after six minutes of grinding, represented over 8 (a) or 38 (b) size classes.

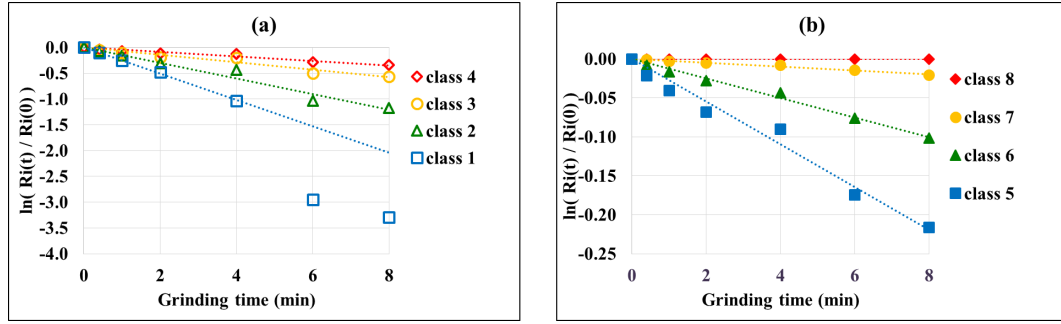


Figure 6.5 – Representation of Kapur’s first order approximation (dotted lines) for each size classes ($n = 8$). The experimental data are represented by the squares, triangles, rounds and diamonds.

Table 6.3 – Kapur’s first order coefficients, $K_i^{[1]}$, obtained from Figure 6.5, and the total squared error, ϵ_i corresponding to this approximation. The particle size distribution being defined over 8 size classes. The coefficients are computed after 8 minutes of grinding except for the first class for which Kapur’s approximation seems to hold until 4 minutes of grinding only.

Class number i	$K_i^{[1]}$	ϵ_i	Class number i	$K_i^{[1]}$	ϵ_i
1 (4 min)	-0.2533	0.0014	5	-0.0274	0.0009
2	-0.1501	0.0461	6	-0.0125	0.0001
3	-0.0725	0.0157	7	-0.0025	0.0000
4	-0.0435	0.0049	8	-0.0000	0.0000

to grinding times of 6 and 8 minutes on Figure 6.5. All the coefficients $K_i^{[1]}$ corresponding to each size class when $n = 8$ are summarized in Table 6.3, along with the total squared error, ϵ_i associated. For information, if all the points were to be considered for the first size class, the corresponding squared error associated to Kapur’s approximation would be $\epsilon_1 = 0.7643$ instead the actual error of $\epsilon_1 = 0.0014$ obtained by removing the last two points.

Then, the selection and breakage parameters are computed from equation (6.15) using the $K_i^{[1]}$ values given in Table 6.3, the corresponding matrices are then given in equations (6.21) and (6.22) respectively.

$$S = \begin{pmatrix} 0.25 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.15 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.07 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.04 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.03 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.01 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.00 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.21)$$

$$B = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.41 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.31 & 0.52 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.11 & 0.19 & 0.40 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.06 & 0.11 & 0.22 & 0.37 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0.06 & 0.10 & 0.21 & 0.34 & 0.54 & 0 & 0 & 0 \\ 0.04 & 0.06 & 0.14 & 0.23 & 0.37 & 0.80 & 0 & 0 \\ 0.01 & 0.02 & 0.03 & 0.06 & 0.09 & 0.20 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.22)$$

The selection parameters, S_i , can be interpreted as kinetic constants, expressed in min^{-1} associated to each size class. For example, the kinetic constant associated to the breakage of the particles belonging

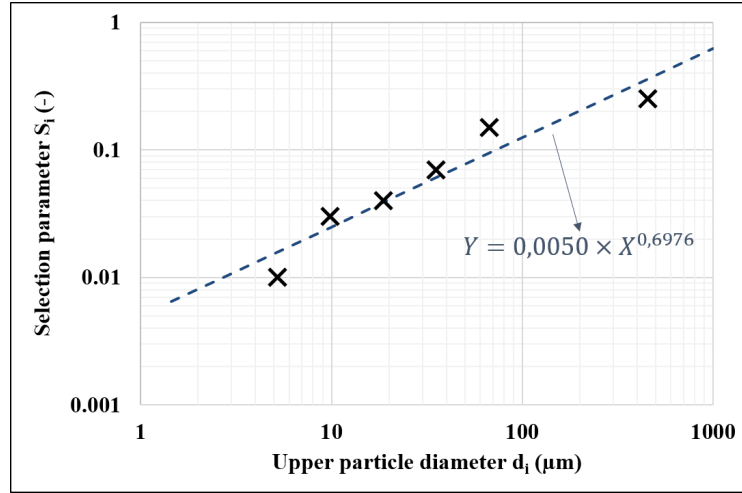


Figure 6.6 – Evolution of the selection parameters as a function of the particle size.

to the second class, whose particle diameters ranges from 35.3 to 33.9 μm , is $S_i = 0.15 \text{ min}^{-1}$. Therefore, the decreasing values of the S_i parameters with the particle size reflects the fact that it is more difficult to grind small particles than large ones. Figure 6.6 shows the values of the S_i parameters obtained as a function of the particle size d_i , where d_i is taken as the upper diameter of the class i . It appears that the selection parameters evolve with the particle size according to a power law represented by equation (6.23), as commonly reported in the literature (L. Austin, 1971), with $\alpha_1 = 0.0050$ and $\alpha_2 = 0.6976$.

$$S_i = \alpha_1 \times \left(\frac{d_i}{d_0} \right)^{\alpha_2} \quad (6.23)$$

where $d_0 = 1 \mu\text{m}$ is the unit size needed for the dimensional homogeneity.

As explained previously, the columns constituting the breakage matrix, B , represent the particle size distribution after grinding one size class only. For example, the second column of the B matrix indicates that 52 % of the particles belonging to the second class (35.3 – 66.9 μm) are going in the third class (18.7 – 35.3 μm) once ground, while only 2 % of them are fragmented into the last class ($\leq 1.45 \mu\text{m}$). For all the size classes, it is interesting to note that most particles that are being ground are going into the two following classes. Such a behavior suggests that the ball milling process is mainly inducing a de-agglomeration of the powder into blocks that may be pre-existent in the particle's structure, rather than a destructive fragmentation of the particles. The evolution of the cumulative breakage parameters, B_{ij} , is represented as a function of the size ratio (d_i/d_j) on Figure 6.7. It appears that most of the breakage events lead to a size reduction that does not exceed one tenth of the initial particle size.

Then, the methodology described in section 6.2.1 is employed in order to solve the population equation given by equation (6.6). The passage matrix, P , is constituted of the eigenvectors of the invertible matrix $A = (B - I)S$, which can be computed numerically with the Matlab® software. The same software is used to get the inverted P^{-1} matrix. Finally, the particle size distribution vector, $W(t)$, can be expressed as a function of the initial particle size distribution of the alumina powder, $W(0)$, and a square matrix, $V(t)$ according to equation (6.11). Figure 6.8 shows that the model predictions after six minutes of grinding are in good agreement with the actual particle size distribution measured by LASER diffraction, for $n = 8$.

According to Figure 6.8, the model predictions seem to be quite close to the experimental particle size distribution measured after six minutes of grinding. The Sauter mean diameter has been calculated for each grinding time from the particle size distributions measured by LASER diffraction and those predicted by the model, with $n = 8$. The results are compared on Figure 6.9, where the predicted values are very close to the experimental ones. This result confirms that the model allows a good prediction of the particle size distributions for all the grinding times from 0.4 to 8 minutes.

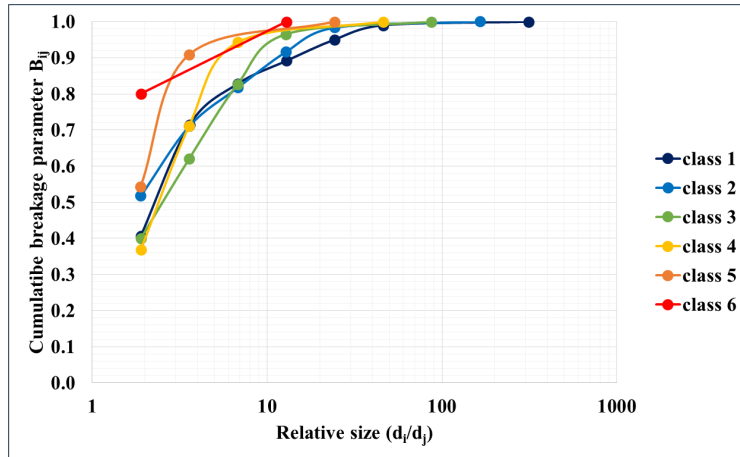


Figure 6.7 – Cumulative breakage parameters represented for each size class ($n = 8$) as a function of the relative size. Class 7 and 8 are not represented since particle fragmentation do not take place in those classes.

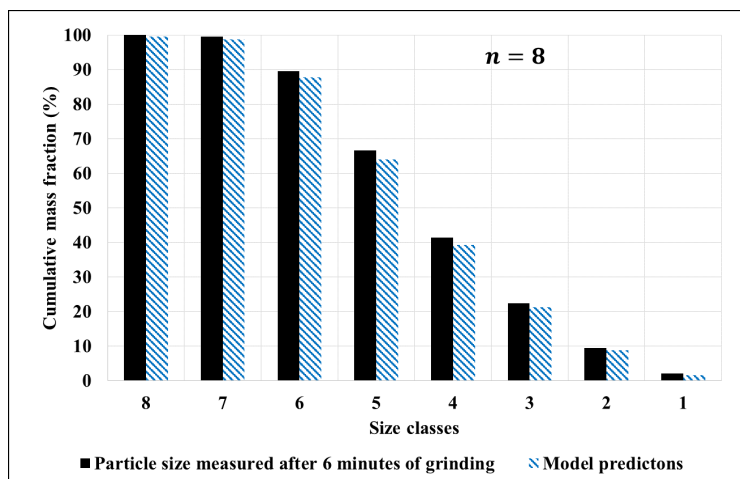


Figure 6.8 – Comparison between measured and predicted particle size distributions of the alumina powder after 6 minutes of grinding ($n = 8$).

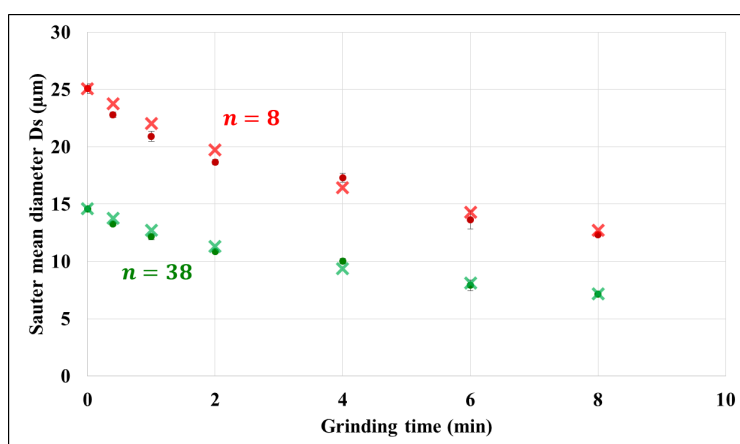


Figure 6.9 – Evolution of the mean Sauter diameter calculated from the particle size distributions measured by LASER diffraction (points) and predicted by the model (crosses) for $n = 8$ (red) and for $n = 38$ (green).

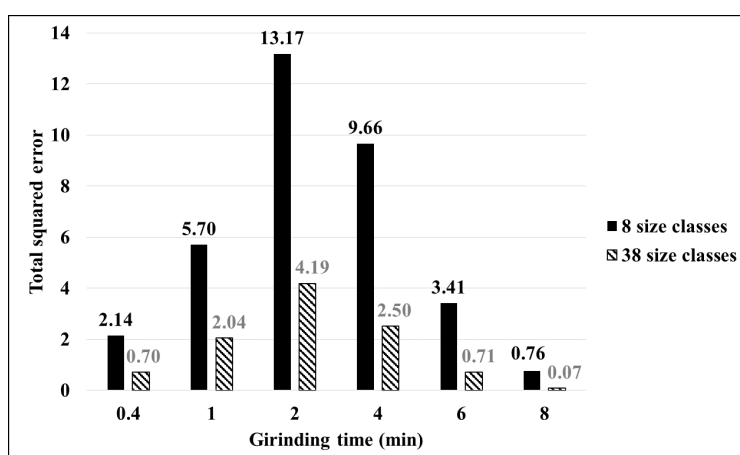


Figure 6.10 – Total squared error obtained between the measured and predicted particle size distributions obtained after various grinding durations for $n = 8$ or $n = 38$.

The results obtained by applying the same methodology for a larger number of size classes $n = 38$ are also represented on Figure 6.9. It appears that in this case, the Sauter mean diameter obtained from the experimental and from the predicted particle size distributions are also very close, showing that the model is also suitable for a larger number of size classes. It can also be noticed that the Sauter mean diameter values are varying depending on the number of size classes considered, even if they are calculated from the same particle size distribution. This issue will be addressed in the next section 6.4.3. In order to compare quantitatively the results obtained when the number of size classes varies from 8 to 38, the total squared error between the predicted and measured particle size distributions after 0.4, 1, 2, 4, 6 and 8 minutes of grinding for both configurations are given in Figure 6.10. It clearly appears that the predictions are more robust when the number of size classes is larger. Indeed, for each grinding time, selecting 38 classes instead of 8 allows to reduce the error between predicted and experimental values by a factor of 3.

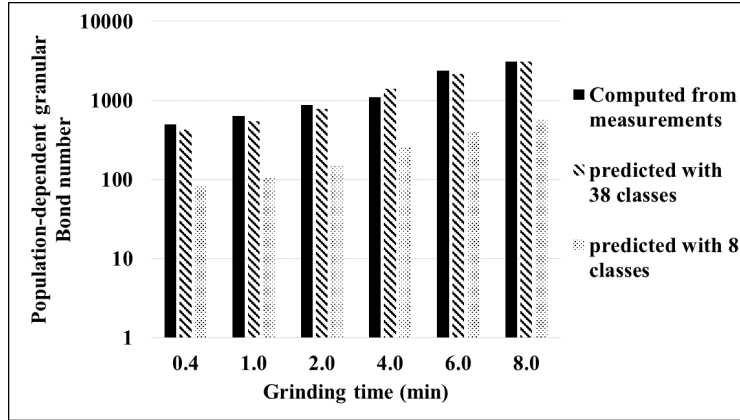


Figure 6.11 – Evolution of the population-dependent granular Bond number according to the grinding time, computed from measurements and from predictions made with $n = 8$ or $n = 38$.

Table 6.4 – Evolution of the population dependent granular Bond number according to the grinding time. Comparison between the Bond numbers computed from particles size distributions measured experimentally (Bo_G^{exp}), predicted for $n = 38$ ($Bo_G^{n=38}$) and for $n = 8$ ($Bo_G^{n=8}$).

Grinding time	Bo_G^{exp}	$Bo_G^{n=38}$	$Bo_G^{n=8}$
No grinding	391 ± 16	353	73
24 seconds	502 ± 19	427	84
1 minute	638 ± 42	551	106
2 minutes	886 ± 38	790	149
4 minutes	1103 ± 58	1394	258
6 minutes	2395 ± 345	2172	399
8 minutes	3105 ± 145	3134	73

6.4.3 Evolution of the granular Bond number according to the grinding time

As explained in the introduction (section 6.1), the PGB can be calculated for any given particle size distribution by combining equations (6.2) and (6.20), thanks to the properties of the alumina GE15 particles measured in section 6.3.3. Thus, the particle size distributions predicted in the previous section 6.4.2 can be employed to predict the evolution of the PGB as a function of the grinding time. Figure 6.11 shows the evolution of the PGB computed from the measured particle size distributions (shown in Figure 6.1), as compared to those computed from the grinding kinetic model for a size class number set either to $n = 8$ or $n = 38$. The obtained values are also reported in Table 6.4. It appears that the predictions made from the particle size distributions defined over 8 size classes only, lead to significant errors in the PGB when compared to experimental results. On the other hand, the calculations made with $n = 38$ lead to predicted PGB that are very similar to the experimental ones. Indeed, the variation between the measured PGB and the model predictions for $n = 38$ are almost included in the uncertainty intervals given in Table 6.4.

By the way, it is also interesting to observe, on the first line of Table 6.4, that even the PGB values obtained before grinding the powder, where no kinetic model is needed, are significantly different. The only difference between those values is the number of classes: 50 for Bo_G^{exp} , 38 for $Bo_G^{n=38}$ and 8 for $Bo_G^{n=8}$. This highlights the fact that merging the size classes five by five for the whole distribution leads to completely different Bond number values. On the other hand, grouping only the thirteenth first classes together doesn't affect the computed Bond number that much, as the comparison between Bo_G^{exp} and $Bo_G^{n=38}$ shows. This underlines the fact that the population-dependent granular Bond

number is highly affected by the precision of the particles size distribution and depends especially on the fraction of the finest particles, as reported recently (Giraud et al., 2020). This was also visible on Figure 6.9 where the Sauter mean diameters appeared to be significantly different depending on the number of size classes considered from the same particle size distribution.

Then, the PGB of the ground powders can be predicted when considering $n = 38$ size classes, as shown in Figure 6.11. This allows to express the PGB of a given ground powder directly as a function of the initial particle size distribution and the grinding time. Indeed, it is possible to get the mass fraction $w_i(t)$ of the size class i after any grinding time by combining Kapur's approximation, represented by equation (6.14), with the experimental equation (6.23) found previously and with equation 6.15. This results in equation (6.24).

$$w_i(t) = R_i(0) \times \exp(-\alpha_1 d_i^{\alpha_2} t) - R_{i-1}(0) \times \exp(-\alpha_1 d_{i-1}^{\alpha_2} t) \quad (6.24)$$

where $R_i(0)$ is the cumulative mass fraction of class i before grinding and α_1 and α_2 have been found experimentally in section 6.4.2 and are specific to the alumina powder investigated.

The surface fractions $z_i(t)$ can be deduced by converting the mass fraction according to equation (6.18). Then, the surface fraction predicted from the kinetic model can be directly implemented in the PGB as defined in equation (6.2), providing a definition of the PGB, $Bo_G(t)$, after a given grinding time, as described in equation (6.25).

$$Bo_G(t) = \left(\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{z_i(t) \cdot z_j(t)}{Bo_{g,ij}} \right)^{-1} \quad (6.25)$$

It should be noted that equation (6.25) is valid only if the individual granular Bond number between two particles i and j is considered stationary, meaning that the Hamaker constant, the true density and the asperity diameter are not affected by the grinding process.

6.4.4 Evolution of the flowability according to the grinding time

Since the evolution of the PGB during grinding has been predicted by a grinding model in section 6.4.3, the flowability of the ground alumina powder can also be predicted. Indeed, as explained in the introduction (section (6.1)), the PGB is linked to the flow function coefficient according to a power law represented by equation (6.3). In particular, model coefficients $\alpha = 179.6$ and $\beta = 0.54$ were found to fit the behavior of the same ground alumina GE15 powder as shown in equation (6.4) (Giraud et al., 2021). The time-evolution of the flow function coefficient obtained in this investigation (see first column in Table 6.2) has been plotted on Figure 6.12 as a function of the corresponding PGB (see last column in Table 6.2). We can notice in Figure 6.12 that the experimental data, represented by crosses, are not far from the model predictions made from the previously found equation (6.4), represented by the grey line on Figure 6.12. The total squared error associated to the model equation (6.4) is $\epsilon_{(6.4)} = 4.16$. However, equation (6.26), whose coefficients have been adjusted by the least square method, is a better power law fit for the experimental data, with a corresponding total squared error of $\epsilon_{(6.26)} = 0.16$. This equation is represented by the black line on Figure 6.12.

$$ff_c(t) = 75.3 \times Bo_G(t)^{-0.43} \quad (6.26)$$

Finally, the flow function coefficients of the ground powders can be computed from the PGB predicted with the population balance model, thanks to equation (6.26). The predicted flow function coefficients are represented by the continuous line on Figure 6.13, where the actual experimental measurements are represented by the crosses. It appears that the model predictions are in very good agreement with the experimental data. This shows that the evolution of the powder flowability as a function of the grinding time is predictable from the particle properties and from the initial particle size distribution of the raw powder, provided that a grinding kinetic model is known.

In order to check the consistency of the model for longer grinding durations, another grinding test of the same powder has been carried out in the ball mill for 16 minutes, with the same conditions

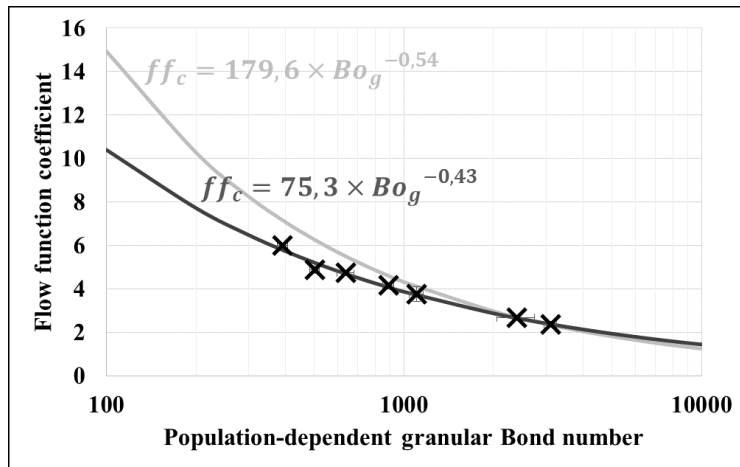


Figure 6.12 – Flow function coefficient of the alumina powder after different grinding durations, as a function of the population dependent granular Bond number represented on a logarithmic scale. The cross symbols correspond to experimental measurements, the continuous dark line corresponds to the power law those coefficients have been fitted with and the light grey line corresponds to the law given by equation (6.4).

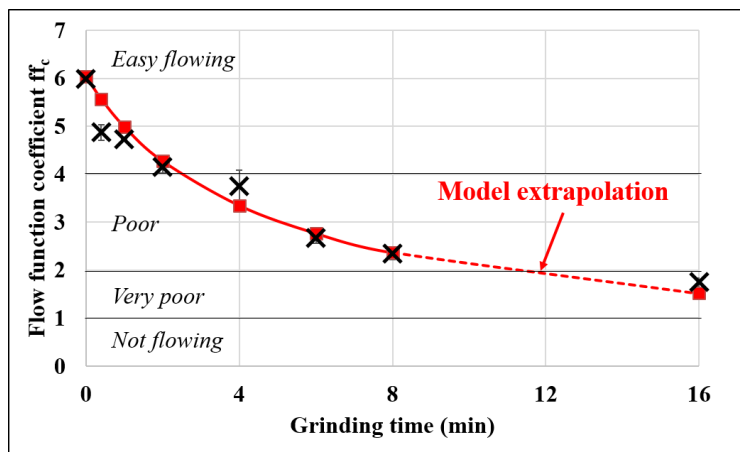


Figure 6.13 – Evolution of the flow function coefficient of the alumina powder according the grinding time. The experimental data are represented by the cross symbols and the model predictions, computed from the initial properties of the raw powders are represented by the continuous line and the squares.

described in section 6.3.2. The measured flow function coefficient is represented on Figure 6.13 with the other experimental results. Then, the complete methodology is applied in order to get a prediction of the flow function coefficient of the alumina powder after 16 minutes of grinding. First, the particle size distribution is predicted from the selection and breakage matrices for $n = 38$ size classes. Then, the corresponding PGB is computed from the predicted particle size distribution. Finally, equation (6.26) provides the predicted flow function coefficient. It appears on Figure 6.13 that this methodology successfully predicts the flowability of the powder after 16 minutes of grinding. This is all the more interesting considering that the selection and breakage parameters, did not have to be computed again to make this prediction. This confirms the assumption stating that these parameters are not a function of time for the case studied. Likewise, the power law given by equation (6.26) seems to provide valid predictions for 16 minutes of grinding, despite the fact that its coefficients were found from measurements performed on samples ground for 0.4 to 8 minutes only. However, it should be noted that the flow function coefficient does not vary very much after 10 minutes of grinding, making such an extrapolation easier.

6.5 Conclusion and perspectives

In this paper, we showed that the population balance model could be used to predict the evolution of the particle size distribution of an alumina powder according to the time spent in a ball mill. In particular, Kapur's first order approximation was shown to be consistent with the experimental data for up to 8 minutes of grinding. This allowed estimating the selection and breakage function from a relatively small amount of grinding tests and characterizations. The PGB of the powder samples was then computable for any grinding time from the predicted particle size distributions. The results obtained highlighted the fact that this dimensionless number is highly dependent on the precision of the particle size distribution, especially for the fine particles area. Finally, the macro/micro power law correlation, represented by equation (6.3), linking the flow function coefficient to the PGB was shown to be very consistent with the experimental data. The overall method allowed to predict efficiently the evolution of the flowability of the alumina powder investigated through the grinding process. In addition, the extrapolation of the model is still consistent after 16 minutes of grinding, despite the fact that the model parameters S_i , b_{ij} , α and β were established from experimental data collected during the first 8 minutes of grinding only.

In a previous study, we showed that the power law equation (6.3) could be used for predicting the flowability of co-ground powders prepared in a ball mill (Giraud et al., 2021). This study suggested that such prediction was possible if the particle size distribution of all the constituting powders, ground in exactly the same conditions, are known. However, this is not always possible in practice since mono-constituent grindings may not be realizable. The present paper opens a path to get rid of this constraint by computing the multi-component population-dependent granular Bond number of the co-ground samples directly from the particle size distributions of the constituent raw powders, knowing their selection and breakage functions. Such an approach should be tested in the future.

Finally, this work showed that the evolution of the flowability of the alumina powder could be described analytically as a function of the grinding time by combining equations (6.18), (6.24), (6.25) and (6.26). Thus, it would be interesting to investigate the influence of the parameters α_1 and α_2 , which depend on the particle breakage behavior and on the grinding conditions, on the evolution of the flow function coefficient through the grinding time. It should also be noted that a link between the flowability, measured by shear tests, and the selection and breakage function has been found. It is then tempting to investigate a reverse model allowing to assess the selection and breakage parameters from simple shear tests carried out after different grinding times. Such reverse model should be explored in future works.

Nomenclature

Symbol	Parameter	Usual units
Lettres latines		
A	Intermediate matrix [$A = (B - I)S$]	s^{-1}
B	Breakage matrix	-
b_{ij}	Breakage parameter	-
B_{ij}	Cumulative breakage parameter	-
Bo_g	Granular Bond number	-
Bo_G	Population-dependent granular Bond number	-
c	Cohesion	kPa
d_{asp}	Particle asperity size	nm
d_i	Particle diameter of class i	μm
d_s	Sauter mean diameter	μm
D_0	Cut-off distance	nm
E_D	Diagonal matrix of components $\exp(-S_i t)$	-
ff_c	Flow function coefficient or flow index	-
F_{IP}	Interparticle forces	μN
g	Gravity constant	m s^{-2}
H_A	Hamaker constant	J
J	Pebbles filling ratio	-
$K_k^{[p]}$	k^{th} Kapur coefficient at the order p	s^{-k}
n	Number of size classes	-
P	Passage matrix	-
q	Surface electrostatic charge	$\mu\text{C m}^{-2}$
R_i	Cumulative mass fraction of oversize class i	-
rms	Root mean square	nm
S	Selection matrix	s^{-1}
S_i	Selection parameter	s^{-1}
t	Grinding time	s
U	Powder level	-
V	Intermediate matrix [$V = PE_D P^{-1}$]	-
V_i	Volume of the element i	l
W	Particle size distribution vector	-
w_i	Mass fraction of class i	-
W_p	Particle weight	μN
Z	Intermediate vector [$Z = P^{-1}W$]	-
z_0	Interparticle distance	nm
Lettres grecques		
α	Model parameter	-
α_1	Model parameter	-
α_2	Model parameter	-
β	Model parameter	-
γ_s^d	Dispersive surface energy	mN m^{-1}
ϵ	Total squared error	-
ϵ_g	Pebbles bed porosity	-
μ_D	Intermediate vector	-
ρ_s	True density	g cm^{-3}

Investigating grinding mechanisms and scaling criteria in a ball mill by dimensional analysis

Martin GIRAUD^{a,b}, Cendrine GATUMEL^a, Stéphane VAUDEZ^b, Guillaume BERNARD-GRANGER^b, Jeremy NOS^c, Thierry GERVAIS^d, Henri BERTHIAUX^a

^a: *Laboratoire RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi, Campus Jarlard, 81013 Albi, France*

^b: *CEA Marcoule, DEN, DMRC, Université de Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France*

^c: *Orano, 125 avenue de Paris, 92320 Châtillon, France*

^d: *Orano Melox, Les Tourettes, D138A, 30200 Chusclan, France*

Abstract

A dimensional analysis of the ball mill process is carried out through the Buckingham-Pi method. The dimensionless quantities identified are discussed and used in order to suggest scaling criteria for ball mills. The flowability and the particle size distribution of an alumina powder ground in laboratory ball mills of various dimensions are compared in order to discuss the influence and the relevance of each dimensionless numbers. Some geometrical, kinetics and dynamic similitudes are highlighted both theoretically and experimentally. In particular, the conservation of the Froude number and the fragmentation number lead to relevant scaling criteria for mills of 1, 2 and 7 L inner volumes. The importance of the ratio between the pebble size and the vessel diameter is also discussed. Finally, the preponderance of the fragmentation number over the number of revolutions of the vessel is interpreted in terms of particle fragmentation mechanisms.

Keyword: powder grinding - ball mill - scale up - dimensional analysis

7.1 Introduction

Ball mills are one of the most common industrial equipment for reducing the size of particulate systems in various fields such as cement industry, minerals of nuclear fuel production (L. Austin et al., 1985). In such equipment, the powder is ground due to the movement of the grinding media, also called pebbles, within a rotating vessel. Grinding powders in a ball mill is a complex operation in which many parameters, such as geometrical factors (Erdem et al., 2009), filling ratios (Shoji et al., 1982), powder properties (Gupta, 2017) or the energy transferred to the vessel (Alexander et al., 2002) can influence the characteristics of the resulting powder. The effect of each parameter on the resulting ground powder is usually investigated experimentally in small vessels, designed at a laboratory scale before adjusting the parameters on the industrial equipment. However, the variety of the parameters involved leads to many difficulties for identifying the scale-up criteria that allows getting similar results in vessels of various sizes (Orozco et al., 2020c). Considering the amount of variables, dimensional analysis is a natural way to address this issue by regrouping all the variables in a limited number of dimensionless quantities.

Three mechanisms are classically identified as responsible for the particle fragmentation in a ball mill: compression due to the weight of the pebbles bed, shearing at the contact points between the pebbles or against the wall of the mill and impact caused by the ballistic effect due to the ejection of some pebbles from the bed. Those three mechanisms are competing and the predominance of a given fragmentation mode over the others depends on particles properties and also on the motion of the pebbles within the rotating vessel (Arai, 1996). A typical classification, suggested by Mellman, includes three main motion regimes of the pebbles in such an equipment: slipping, cascading and cataracting, which are themselves divided into seven sub-regimes (Mellmann, 2001). The slipping motion is characterized by a pebbles bed remaining at rest and slipping periodically or continuously from the wall of the vessel. This motion usually appears at very low rotational speeds. When the vessel's rotational speed increases, a continuous circulation of the pebbles takes place, which corresponds to a cascading motion. Here, the pebbles are falling at the surface of the pebbles bed while the bottom part of the bed is lifted upwards by the motion of the wall. The cascading regime can be divided itself in three sub-regimes: slumping, rolling and cascading that corresponds respectively to higher rotational speeds. Finally, the cataracting motion regime corresponds to the ejection of some individual pebbles from the surface of the bed that are projected in the free space of the vessel. According to Mellmann, the motion regime that takes place into the vessel depends mainly on the wall friction coefficient, the vessel filling ratio and the Froude number, Fr , being defined by equation (7.1) by the ratio between the centrifugal and gravitational forces acting on the pebbles located at the wall of the vessel.

$$Fr = \frac{D_i \omega^2}{2g} \quad (7.1)$$

where D_i is the inner vessel diameter, g is the gravity constant and ω is the angular velocity of the vessel, expressed in rad s^{-1} .

The purpose of the ball milling process is to reduce the size of the particles constituting the powder. Since the powder is made of multiple particles, some mean or median diameters, such as the Sauter mean diameter, are commonly used to describe the overall particle size distribution. However, these average diameters usually fail to take into account the population of the fine particles that appears to be critical for the flow behavior of the whole powder, although it is a key parameter to control in a powder process plant. Indeed, recent studies highlighted the link between the macroscopic flowability of a given powder and its particle size distribution and showed that the fine particles, that may be generated by grinding, drastically decrease powder's flowability (Giraud et al., 2020). According to this study, the flow properties of a given powder can be considered as representative of the amount of fine particles generated by grinding. The properties of the ground powders, obtained by the ball milling process, can then be assessed directly by analyzing their flow behavior. Thus, the scale-up criteria investigated in this study should provide ground powders of similar flowability whatever the size of the vessel.

Dimensional analysis consists in regrouping all the physical variables that affect the final product properties, in a limited number of dimensionless groups (Bongo Njeng et al., 2015; Olmos et al., 2015). The obtained dimensionless numbers lead to the definition of scaling criteria, which can be

employed for designing mock-up processes at laboratory scales or deducing the behavior of a process at industrial scale from laboratory experiments (Delaplace, 2014). In our case, the dimensional analysis of the ball milling process will be carried out in order to get a physically meaningful equation between the properties of the final product, like its flowability, and the geometrical and operational process parameters at any scale. This will help identifying the most relevant criteria that can be used for replicating similar grinding conditions at various scales. The establishment of such a process relation needs a prior knowledge of the influence of the most obvious operating conditions on the resulting powder. This means that a preliminary experimental investigation should be carried out as a guidance through the dimensional analysis.

Up to now, most of the scaling criteria identified for the ball mill process come from the investigation of the motion of granular media in rotating drum, without pebbles. Dimensional analysis has been extensively applied to describe the flow behavior of powders in rotating cylinders (Ding et al., 2002; Pignatel et al., 2012), providing scaling criteria usually based on the Froude number or on the vessel's wall velocity. The motion of granular materials within a rotating drum has also been investigated by analyzing the velocity profile of the particles. This can be achieved by filming the motion of the particles within the vessel (Alexander et al., 2002) or using more advanced techniques, such as tracking the particles with fiber-optic probes (Boateng et al., 1997). Discrete element method (DEM) simulations of the particles flow in a rotating drum has also been carried out (Orozco et al., 2020b; Yamane et al., 1998). The main advantage of this latter approach is its ability to take into account more parameters in a wider range than those available in experimental studies. However, the investigations listed in this paragraph mainly focus on the motion of the powder only and do not take into account the interaction between the powder and the pebbles, which is responsible for particle fragmentation in a ball mill. In such equipment, it can be considered that the motion of the pebbles and powder bed is mostly driven by the pebbles, which are not expected to behave the same way than microscopic powders in a rotating drum. To go further, embedding the grinding media in the dimensional analysis of the ball mill would be of great interest.

Accordingly, the aim of this paper is to identify which dimensionless numbers must be kept constant in order to reproduce the results obtained in a laboratory ball mill at the industrial scale. Such scaling criteria are provided by an exhaustive dimensional analysis applied to the ball mill. In particular, the motion of the pebbles within the rotating vessel will be investigated from video analysis and linked to the ground powder properties. The results will be tested experimentally by measuring the characteristics of powders ground in vessels of different volumes and under various grinding conditions. The ground powder properties are assessed from their rheological behavior. The main operational parameters investigated include equipment dimensions, filling ratios and parameters related to the vessel's motion.

The materials and the methods involved in this study will be presented in section 7.2. Then, a primary investigation, including a velocimetry analysis of the pebbles bed motion and the investigation of the most common operating parameters in a one-sized vessel will be presented in section 7.3. Based on these preliminary results, the dimensional analysis of the ball mill process will be described in section 7.4. Finally, the scaling criteria will be tested experimentally in vessels of three different sizes, as reported in section 7.5.

7.2 Materials and methods

7.2.1 Powders and characterization methods

7.2.1.1 Powder used

An alumina GE15 (Al_2O_3) powder, from Baikowski® (Poisy, France) was used for this investigation. Its particle size distribution in volume is represented on figure 7.1. The measure was carried out by LASER diffraction in a Mastersizer 3000® (Malvern, Malvern, UK), equipped with a liquid water dispersion unit Hydro MV®. The measured particle diameters ranges from 0.9 to 110 μm with a volume median diameter of $d_{50} = 33.9 \mu m$ and a Sauter mean diameter of $d_s = 19.8 \mu m$.

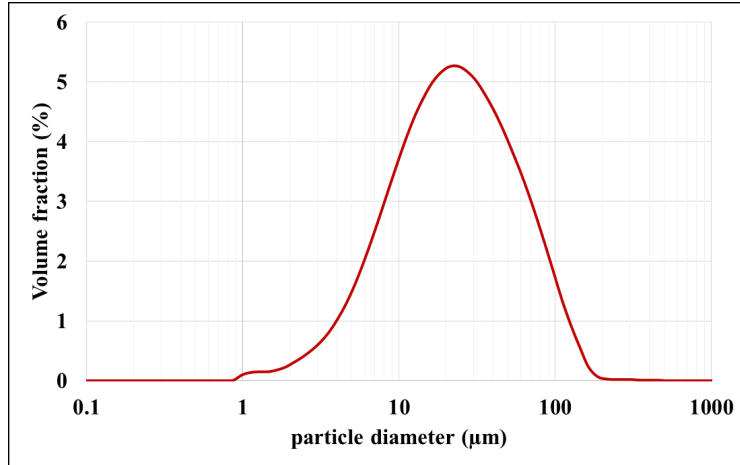


Figure 7.1 – Volume particle size distribution of the alumina GE15 powder, measured by LASER diffraction in wet mode.

Table 7.1 – Classification of the flowability of a given powder measured by shear testing according to its flow function coefficient.

Flow function coefficient	Flowability
$ffc < 1$	Not flowing
$1 < ffc < 2$	Very poor
$2 < ffc < 4$	Poor
$4 < ffc < 10$	Easy
$10 < ffc$	Free flowing

7.2.1.2 Powder flowability measurements

The powder flowability was measured with a FT4® (Freeman, Tewkesbury, UK) powder rheometer. Shear tests were carried out in a 10 ml cylindrical cell made of borosilicate glass under a normal pre-consolidation stress of 9 kPa, following the Jenike standard procedure (EFCE, 1989). During the tests, a powder sample is introduced into the cell and sheared under normal consolidation stresses of 7, 6, 5, 4 and 3 kPa successively. The minimal tangential stress needed to yield the powder sample under each normal stress is measured and the obtained data lead to the determination of the yield locus and the Mohr's circles equation parameters. Finally, several characteristics related to the flowability of the powder can be computed from geometrical considerations. More details concerning this technique can be found elsewhere in the literature (Leturia et al., 2014; Seville et al., 2012). In particular, the flow function coefficient ffc is commonly employed to assess and rank the flow behavior of powders according to the classification given in table 7.1.

7.2.2 Experimental device

The powder samples were ground in a ball mill which is a cylindrical vessel made of stainless steel that is filled with cylindrical steel pebbles. The powder was introduced within the vessel and the pebbles act as grinding media while the vessel is rotating horizontally around its longitudinal axis as shown in figure 7.2. The rotation of the vessel is controlled by a potentiometer graduated from 0 to 100 and the rotational speed was measured by a tachymeter DT-2236® (Lutron electronic, Taipei, Taiwan). In this paper, we will use Ω to describe the rotational speed of the vessel, expressed in revolutions per minute (rpm), while ω represents the corresponding angular velocity, expressed in radians per second ($\omega = \pi/30\Omega$). Both vessel lids are made of transparent poly(methyl methacrylate) (PMMA) allowing the capture of the pebbles motion during the rotation of the vessel. More details about this technique are provided in section 7.2.3.

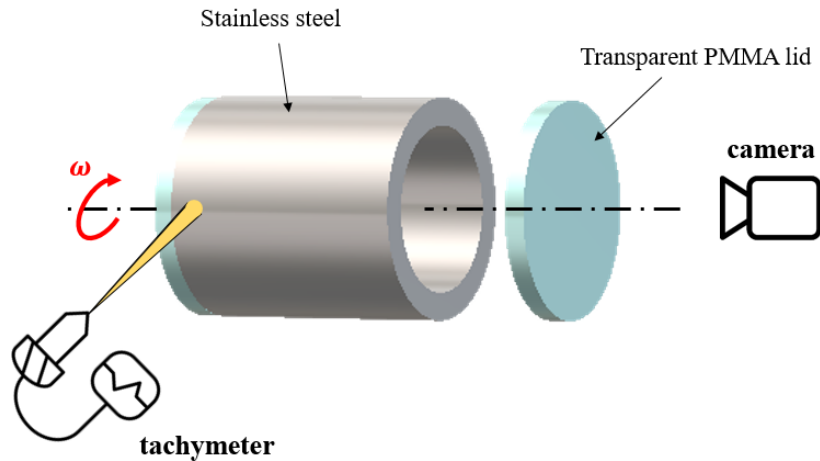


Figure 7.2 – Schematic representation of the experimental setup.

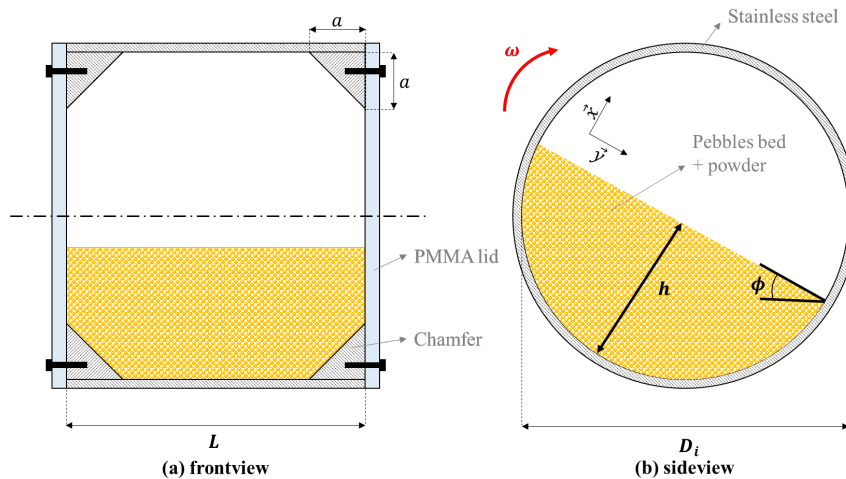


Figure 7.3 – Schematic representation of the ball mill filled with pebbles.

Three different vessels of 1, 2 and 71 (typically represented on figure 7.3) were used for the experimental investigation of the ball mill scaling. The 1 and 21 vessels were designed with a chamfer inside the cylinder at both extremities (see figure 7.3) in order to avoid the retention of powder in the angles and to be able to fix both PMMA lids with screws. However, the 71 vessel could not be made with chamfers and was designed with stainless steel lids instead of transparent PMMA ones. The inner and outer diameters D_i and D_o , the length L and the chamfer size a of those three vessels are given in table 7.2. The vessels were specially designed to keep the geometric ratio $\lambda = D_i/L$ constant, the reason for this coming from the dimensional analysis that will be presented in section 7.4. Finally, two sizes of steel cylindrical pebbles were available for this study: $8 \times 8\text{mm}$ and $15 \times 15\text{mm}$.

7.2.3 Measurement of the pebbles velocity profile

The motion of the pebbles inside the vessel was investigated by tracking their position along the surface of the pebbles bed from videos acquired when the vessel was rotating. Several videos were taken with various amounts of pebbles and under various rotational speeds. This was carried out for the 11 and the 21 vessels only because the 71 could not be manufactured with transparent lids. No powder was introduced in the vessels while recording the videos in order to be able to locate

Table 7.2 – Dimensions of the different vessels, represented in figure 7.3, used in this study.

Dimension	Notation	11 vessel	21 vessel	71 vessel
Outer diameter (mm)	D_o	126	155	224
Inner diameter (mm)	D_i	116	145	214
Length (mm)	L	106	131	195
Chamfer size (mm)	a	20	20	-
Size ratio (-)	$\lambda = D_i/L$	1.1	1.1	1.1

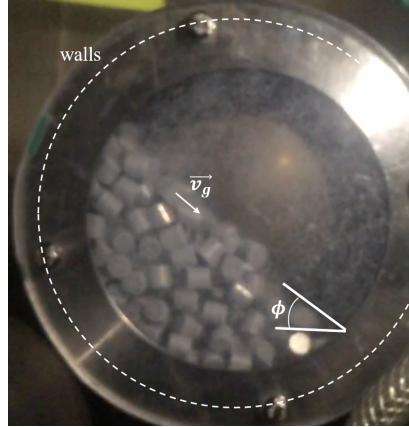


Figure 7.4 – Example of snapshot obtained for the 21 vessel rotating at 20 rpm, filled with 8×8 mm pebbles at $J = 0.3$ and without powder.

the pebbles more easily. The camera, recording at 240 frames per second for about ten seconds after reaching the permanent regime inside the vessel, was positioned in the longitudinal axis of the vessel, as shown in figure 7.2. After separating the videos frame by frame, the position of some pebbles that were chosen arbitrarily were tracked and recorded every two frames (~ 4 ms) using the ImageJ® (NIH, Bethesda, USA) software. An example of snapshot obtained is given in figure 7.4. The size conversion from pixel to centimeters was achieved by adjusting the scale from the vessel diameter, which is known precisely. The velocity of the pebbles was then computed by calculating the distance travelled between consecutive snapshots.

One of the biggest source of incertitude related to this approach arised from the cylindrical shape of the pebbles, as their center of gravity is hard to locate when they are spinning. This point is even more critical considering the fact that the size of a pebble represents between 5% and 12% of the inner diameter of the vessel, depending on the configuration (vessel and pebbles chosen). It should also be noted that only the pebbles located at the lids vicinity are visualized by the camera and that their displacement along the longitudinal axis was not taken into account.

7.3 Primary investigation

In order to guide us through the dimensional analysis of the ball mill process, a primary investigation concerning the pebbles motion inside the vessel must be carried out. This will serve to further investigate the influence of the most common parameters on the flowability of the ground powder.

7.3.1 Investigation of the pebbles motion

The velocity of the pebbles inside the 11 and the 21 vessels has been investigated, following the methodology described in section 7.2.3, for various rotational speeds: $\Omega = 20, 30, 40$ and 50 rpm. For each configuration, between five and ten pebbles were tracked in order to get their velocity

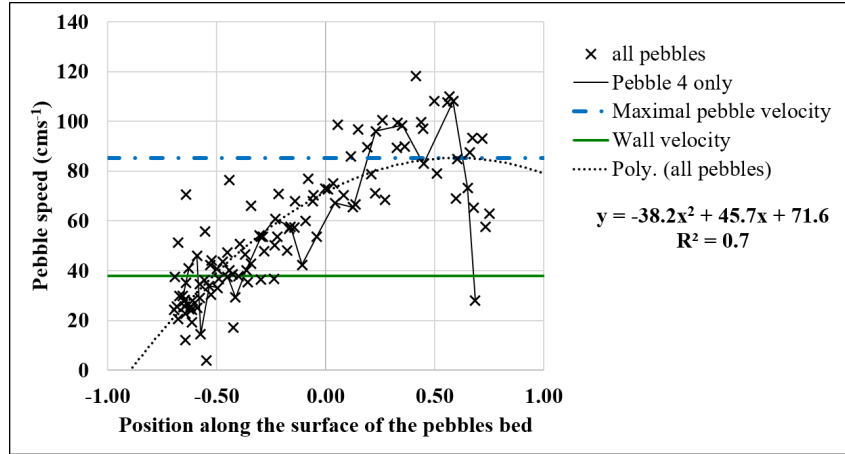


Figure 7.5 – Velocity profile of the pebbles at the surface of the pebbles bed in the 21 vessel, rotating at 50 rpm. The velocity of a given pebble (pebble 4) is marked with the continuous dark line, the dotted curve represents the polynomial interpolation of the fall speed, the dotted straight line corresponds to the maximal velocity of the pebbles v_g^{max} and the continuous straight line corresponds to the wall velocity v_w .

profiles. Among the pebbles at the surface of the powder bed, the ones that were less affected by collisions with other pebbles were arbitrarily chosen in order to measure their maximal fall speed. For each case, the mean velocity profiles of the selected pebbles could be modeled by a second order polynomial interpolation, an example being given on figure 7.5. The maximal speed of a falling pebble is assumed to correspond to the summit of the parabola as shown on figure 7.5. This critical velocity, denoted as v_g^{max} , represents the maximal speed that may be reached by a pebble falling along the surface of the bed for a given vessel rotational speed. The dimensionless velocity ratio, μ , representing the ratio between the velocity of the pebbles at the surface of the bed and the linear velocity of the vessel, can thus be approximated by equation (7.2).

$$\mu \approx \frac{v_g^{max}}{v_w} \quad (7.2)$$

where v_w is the vessel's wall linear velocity, which is directly linked to its rotational speed according to equation (7.3).

$$v_w = \frac{D_i}{2} \omega \quad (7.3)$$

The evolution of the velocity ratio, μ , according to the Froude number of the vessel, Fr , for the 1 and 21 vessels is plotted on figure 7.6. Firstly, it has to be outlined that the correlation between those two non-dimensional parameters does not depend on the size of the vessel. It also appears on 7.6 that the velocity ratio decreases linearly with the Froude number up to $Fr = 0.13$ and becomes constant beyond this value, suggesting the existence of two different pebbles motion regimes within the vessel:

- For $Fr \geq 0.13$, the pebbles velocity is strictly proportional to the vessel wall velocity, suggesting that the motion of a given pebble is mostly due to the rotation of the vessel itself, which is typical of the cascading or cataracting regimes (Mellmann, 2001).
- For $Fr \leq 0.13$, the pebbles motion does not seem to be fully driven by the vessel motion but also depends on the collisions events with other pebbles, which better fits with the rolling regime.

Such observations suggest that the transition between the rolling and cascading regimes corresponds to $Fr_{rol-cas} = 0.13$, which is consistent with the pebbles motion captured from the videos recorded. As a comparison, Mellmann found a transition between rolling and cascade regimes around $Fr \approx 0.01$ for gravel particles (diameter 3 mm) in a rotating cylinder of diameter $D = 0.3$ m filled at $J = 0.3$. The difference between the transition criterias found in this investigation may come from the particular cylindrical shape of the pellets and from their size which represents 5% to 12% of the vessel's inner diameter. In a rolling regime, a free surface rolling flow of the pebbles is taking

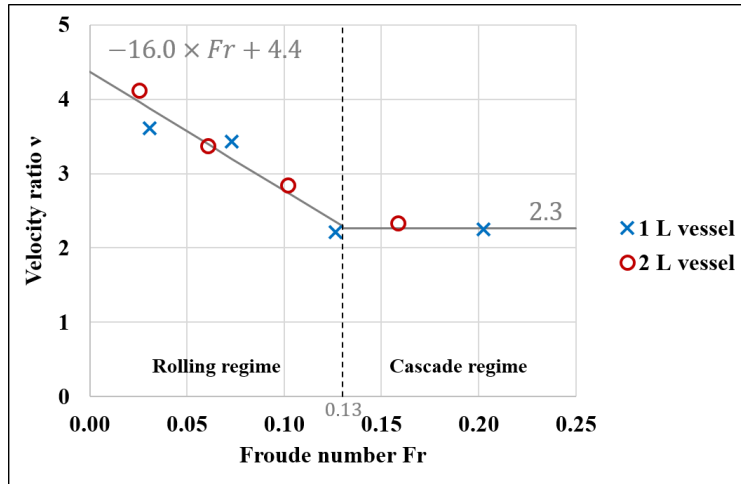


Figure 7.6 – Velocity ratio μ (pebble/wall) as a function of the Froude number Fr in the 1 l (crosses) and 2 l (circles) vessels. The velocity ratio seems to be inversely proportional to the Froude number before $Fr = 0.13$ and constant after.

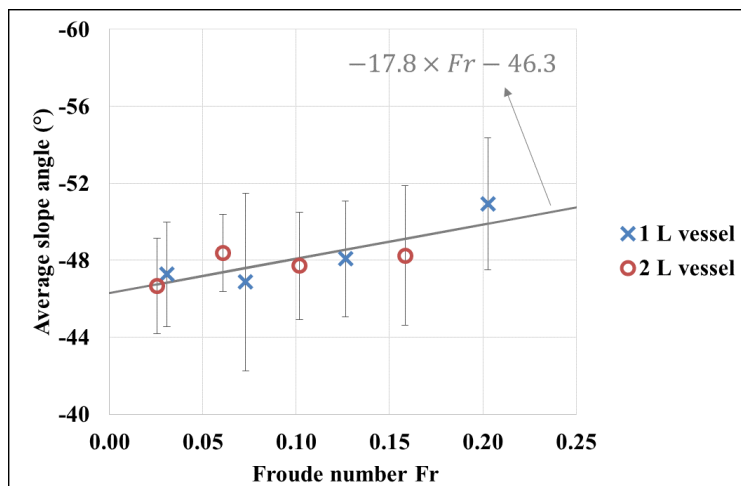


Figure 7.7 – Average slope angle of the pebble bed ϕ inside the 1 l (crosses) and 2 l (circles) vessels, as a function of the Froude number Fr .

place during the rotation of the vessel. The particles fragmentation are then more likely to occur continuously all along the surface of the pebbles bed by small collision and friction events between the pebbles. In cascading regimes, some pebbles are ejected periodically from the surface of the bed, then, a larger amount of fragmentation events may occur at the bottom of the pebbles bed, at the impact point of the falling pebbles. However, the preponderance of the fragmentation by impact and shearing mechanisms also depends on the nature and the size of the particles. An impact mechanism is more effective for larger particles, that have a typical diameter comprised in a range of 50 μm to 5 mm (Arai, 1996). It should also be noted that a large number of small collisions between pebbles continues to occur in the cascade regime (Orozco et al., 2020a), which means that the particles are still susceptible to break under a shearing mechanisms is such motion regime.

From the same recorded videos, the average slope angle of the pebbles bed, denoted as ϕ , is also computable by measuring the angle of the slope defined by the highest and the lowest pebbles in the vessel every 0.5s and by taking the average value. In order to simplify the investigation, the average value of the slope angle was taken as a characteristic parameter of the pebbles bed rotational regime. However, some recent results suggest that considering the ratio between the maximum slope angle and the average slope angle should be even more relevant (Orozco et al., 2020b). The evolution of ϕ according to the Froude number is given in figure 7.7. The incertitude intervals correspond to the standard deviation, which is quite high since the slope angle seems to be oscillating. It appears that the average slope angle increases with the Froude number at the same rate whatever the size of the vessel.

7.3.2 Process parameters

Several grinding tests have been carried out with the alumina powder, in the 1l vessel and for various grinding conditions. The obtained ground powders have been compared in terms of flowability in order to evaluate the influence of the most common grinding parameters. The parameters considered in this section are split into two distinct categories. First, the parameters related to the energy adduced to the vessel, investigated in section 7.3.2.1, that include the vessel's rotational speed and the grinding time. Second, the filling parameters, investigated in section 7.3.2.2, corresponding to the powder and to the pebbles filling ratios.

7.3.2.1 Parameters linked to the energy provided to the vessel

The movement of the mill is fully defined by its rotational speed around the longitudinal axis of the vessel. Obviously, the influence of the rotational speed, Ω , on the properties of a ground powder cannot be investigated without taking into account the grinding time t . The hatched bars on figure 7.8 show the flow function coefficient obtained after grinding the powders for 4 minutes at 25, 36 and 50 rpm. Such rotational speeds all correspond to a similar rolling / cascading regime as described previously in section 7.3.1. The results on figure 7.8 show that the flow function coefficient becomes smaller when the vessel is rotating faster, meaning that the ground powder flowability decreases when Ω increases. The decrease of flowability observed after grinding tests can be explained by the particle size reduction that occurs during the ball milling process. Indeed, previous investigations have shown that the particle size was the most important parameter governing the flow behavior of a powder bed (Giraud et al., 2020). In particular, the flowability of a given powder appears to decrease drastically when the amount of small particles, under 10 μm in diameter, increases. Thus, the flow function coefficient can be used as an indicator of the efficiency for a given grinding test: a small ff_c indicates a significant amount of fine particles, corresponding to an intensively ground powder.

It is interesting to note that, in virtue of equation (7.4), increasing the rotational speed leads to a higher number of revolutions N_t of the vessel for a given amount of time.

$$N_t = \Omega \cdot t \quad (7.4)$$

The number of revolutions performed by the vessel in our examples are summarized in the table associated to figure 7.8. Another set of experiments were carried out by adjusting the grinding time according to the rotational speed in order to keep the number of revolutions constant at $N_t = 100$. The results are given by the dotted bars on figure 7.8. It appears that the powder samples ground

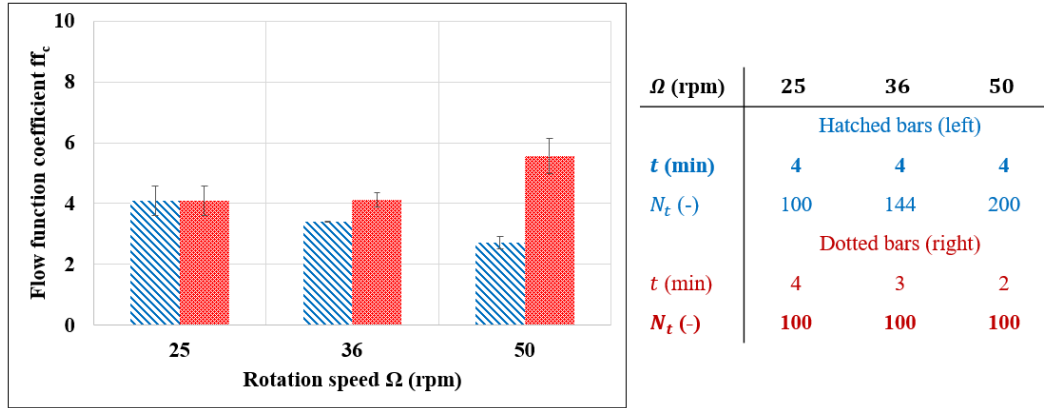


Figure 7.8 – Evolution of the flow function coefficient of ground powders according to the rotational speed of the vessel, Ω , at constant grinding time, t (hatched bars, left) and constant number of revolutions, N_t (dotted bars, right). All the grinding tests are performed in the same filling conditions with $J = 0.3$ and $U = 1.00$.

at higher rotational speeds exhibit a slightly better flowability, meaning that they are less reduced in size. This is due to the smaller grinding time (given on the right of figure 7.8) required to achieve the fixed number of revolutions for higher rotational speeds.

A higher number of revolutions leads to a higher number of periodical impacts in the powder bed due to pebbles projected in cascade or cataract regimes and resulting in more particle fragmentation. However, the amount of such impacts does not have any influence on the shearing fragmentation mechanism, which occurs continuously within the pebbles bed. Thus, it can be assumed that the impact fragmentation mechanism is related to the number of revolutions of the vessel, N_t , while the shearing fragmentation mechanism is mostly governed by the grinding time, t . It is then of a great interest to clarify whether the ball milling process is governed by the grinding time or by the number of revolution in order to assess which fragmentation mechanism is the most critical. However, it should be noted that the fragmentation mechanisms depends on the rotational regime of the vessel and thus on the rotational speed imposed to the system. Therefore, figure 7.8 cannot provide much more information concerning the fragmentation mechanisms. Up to now, it remains unclear whether the flowability of the ground powder beds is governed by the grinding time or by the number of revolutions.

7.3.2.2 Parameters linked to the filling of the vessel

The amount of pebbles and powder introduced into the vessel are characterized by the filling ratios J for the pebbles and f_c for the powder. They correspond to the ratio between the apparent volume occupied by the pebbles bed V_{pebbles} or by the powder bed V_{powder} and the total volume of the vessel V as described in equation (7.5).

$$J = \frac{V_{\text{pebbles}}}{V} \quad \text{and} \quad f_c = \frac{V_{\text{powder}}}{V} \quad (7.5)$$

The flow function coefficients of the ground powder, obtained for various pebbles filling ratio set to $J = 0.1, 0.3$ and 0.5 , with a constant powder filling ratio set to $f_c = 3.3\%$, corresponding to a mass of 12 g of alumina powder, are shown by the hatched bars on figure 7.9. It clearly appears that the grinding process is highly affected by the pebbles filling ratio. An intermediate ratio of $J = 0.3$ seems to be the most efficient to grind the powders investigated as compared to the other pebbles filling ratio considered. However, the powder filling ratio, f_c , which characterizes the amount of powder within the vessel, also seems to be a critical parameter that defines the properties of the resulting ground powder. Indeed, it appears on figure 7.9, that the flow function coefficient obtained for the powder ground with $J = 0.3$ and $f_c = 9.9\%$, is twice higher than the one measured for the same powder ground with $f_c = 3.3\%$ and with the same pebbles filling ratio, J . This result can be explained by the fact that the particle fragmentation depends on the specific energy provided to the

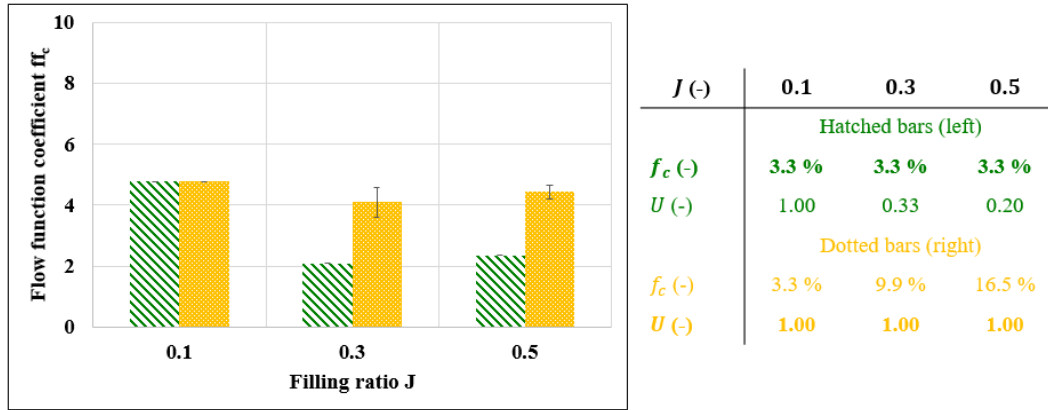


Figure 7.9 – Evolution of the flow function coefficient of ground powders according to the pebbles filling ratio J at constant powder filling ratio f_c (hatched bars, left) and constant level of powder U (dotted bars, right). All the grinding tests are performed in the same conditions with $\Omega = 25$ rpm and $t = 4$ min.

particles, as suggested by the energetic laws developed by Von Rittinger, Kick and Bond (Prasher, 1987). This means that the ratio between the amount of pebbles and the amount of powder should also be considered. The powder level, classically denoted as U and defined by equation (7.6), can be used to describe such a ratio. A powder level equal to $U = 1$ means that the powder bed fills all the porosity, ε_g , between the pebbles and thus arises at the same level than the pebbles bed into the vessel before grinding.

$$U = \frac{V_{\text{powder}}}{\varepsilon_g \cdot V_{\text{pebbles}}} = \frac{f_c}{\varepsilon_g \cdot J} \quad (7.6)$$

The powder level corresponding to the grinding conditions represented by the hatched bars on figure 7.9 are given in the associated table. The variation of the powder flowability as a function of J can then be interpreted as representative of the effect of the powder level used instead of being related to the pebbles filling ratio only. Thus, another set of experiments was carried out, by varying the pebbles filling ratio while adjusting the amount of powder poured into the vessel in order to maintain a constant level of powder set to $U = 1$. The results, represented by the dotted bars on figure 7.9 seem to confirm that maintaining the same powder level in the vessel allows to obtain similar results in terms of flowability, even if different pebbles and powder filling ratios are considered. However, we can notice that the flow function coefficient of the powder ground with a filling ratio of $J = 0.3$ and a level of powder of $U = 1.00$ appears slightly lower than the one obtained for $J = 0.1$ and $J = 0.5$ with the same powder level. Accordingly, an optimal pebbles filling condition for grinding is situated around $J = 0.3$ as suggested in previous experimental studies (Petraakis et al., 2017; Shoji et al., 1982) and recently confirmed by discrete-element simulations (Orozco et al., 2020c).

7.4 Dimensional analysis

After investigating the most common grinding parameters in the 1l vessel in section 7.3, a more precise analysis will then be developed in the following in order to provide scaling criteria for the ball mill process that could apply to larger vessels. The dimensional analysis will be carried out using the well-known Buckingham-Pi method (Buckingham, 1914).

7.4.1 Application of the Buckingham-Pi method

The Buckingham-Pi method consists in identifying all the variables of interest for a given system and organizing them into non-dimensional quantities that are believed to fully describe this system. When applied to process scale-up, this approach provides dimensionless groups that, when maintained constant, allows keeping a given property constant (Delaplace, 2014). In particular, it is commonly

Table 7.3 – Physical variables of interested identified for the dimensional analysis of the ball milling process with their dimensions (M for mass, L for length and T for time).

Parameter	Notation	Usual units	Dimensions
Vessel and pebbles properties			
Inner diameter of the vessel	D_i	mm	L
Length of the vessel	L	mm	L
Diameter of a pebble	d_g	mm	L
Powder properties			
Bulk density of the powder	ρ_p	g cm^{-3}	M.L^{-3}
Initial properties of the particles	\mathcal{P}_i	various	various
Final properties of the particles	\mathcal{P}_f	various	various
Characteristic time of fragmentation	τ_0	s	T
Rotational parameters			
Angular velocity of the vessel	ω	rad s^{-1}	T^{-1}
Average speed of a falling pebble	v_g	cm s^{-1}	L.T^{-1}
Average slope angle of the bed	ϕ	$^\circ$	\emptyset
Grinding time	t	min	T
Filling parameters			
Apparent volume occupied by the pebbles bed	V_{pebbles}	ml	L^3
Mass of powder	m_p	g	M
Other parameters			
Gravity acceleration	g	m s^{-2}	L.T^{-2}

used for guiding industrial manufacturers for replicating an industrial process at a laboratory or pilot scale or deducing the behavior of a process from results obtained at much smaller scale (Bongo Njeng et al., 2015; Olmos et al., 2015). In the frame of the investigations reported in this paper, the Buckingham-Pi method is applied to the ball mill system in order to deduce the most significant dimensionless groups involved in the ball mill process whatever the size of the vessel used.

7.4.2 Definition of the system and indentification of the variables of interest

In this section, the ball mill system will be described in details by identifying the physical variables that seem to be relevant for the ball milling process. All the variables identified are summarized in table 7.3.

First, the grinding process takes place into a cylindrical vessel which can be characterized by its inner diameter D_i and its length L . The vessel is filled with cylindrical pebbles characterized by their diameter d_g and their height l_g . In this study, only the size d_g of the pebbles will be taken into account since all the pebbles used share the same aspect ratio of $\lambda_g = d_g/l_g = 1$. The porosity of the pebbles bed ε_g will not be taken into account because it is not supposed to change with the dimensions of the mill, provided that any wall effect is negligible. Similarly, since all the vessels and pebbles are made of the same materials, the wall friction coefficient μ_w between the vessel and the pebbles and the density of the pebbles ρ_g will not be taken into account. The amount of pebbles is characterized by the apparent volume of the pebbles bed V_{pebbles} when the vessel is at rest.

The vessel is rotating horizontally in the longitudinal axis with an angular velocity ω under the gravity acceleration g for a given grinding time t . The rotation of the vessel triggers the movements of the pebbles bed, which forms an average slope angle ϕ with the horizontal, as shown on figure 7.3 and on figure 7.4. At the powder bed surface, the pebbles are falling at an average speed of $v_g = \|\bar{v}_g\|$ as represented on figure 7.4.

Finally, the amount of powder is characterized by the mass of powder m_p poured into the vessel and by its bulk density ρ_p before grinding. A column vectors \mathcal{P} will be used to describe the

Table 7.4 – Physical variables expressed in the basis of the dimensions of $\{\rho_p, D_i, \omega\}$.

Variable	L	d_g	\mathcal{P}_i	\mathcal{P}_f	τ_0	v_g	ϕ	t	V_{pebbles}	m_p	g	ρ_p	D_i	ω
M	0	0	-	-	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0
3M+L	1	1	-	-	0	1	0	0	3	3	1	0	1	0
-T	0	0	-	-	-1	1	0	-1	0	0	2	0	0	1

properties of the particles that may affect the flowability of the powders; this may include particle size distribution, specific surface area, surface roughness, surface energy and shape descriptors associated to the particles. Since those properties are likely to vary through the grinding process, the column vectors \mathcal{P}_i and \mathcal{P}_f will be used to describe the value of these parameters before and after grinding respectively. The rheology of a given powder is mostly controlled by the interaction between its constituting particles. The flowability of a ground powder is then expected to vary with the values contained in the \mathcal{P} vector. Moreover, in order to take into account the particles fragmentation, a tensile threshold stress, σ_0 , which represents the internal cohesion of the particles and thus defines the minimum amount of energy required to break them, is considered. A characteristic fragmentation time, τ_0 , can be obtained from σ_0 according to equation (7.7), which corresponds to the characteristic time between two successive fragmentations events. An analogous approach can be found in (Orozco et al., 2020a).

$$\tau_0 = \frac{1}{g} \sqrt{\frac{\sigma_0}{\rho_s}} \quad (7.7)$$

where ρ_s represents the true density of the powder. For this dimensional analysis, the characteristic fragmentation time t_{au_0} will be used instead of the tensile stress threshold σ_0 .

7.4.3 Identification of the dimensionless groups

To summarize, a total of $n = 14$ physical parameters were identified. They are presented in table 7.4 with the corresponding units and dimensions. According to this table 7.4, all parameters can be expressed using only $\mathfrak{k} = 3$ elementary dimensions: mass, length and time. Then, the Vaschy-Buckingham theorem states that the whole system can be described from $\mathfrak{p} = n - \mathfrak{k} = 11$ dimensionless numbers, which can be identified by combining together the physical parameters of the system investigated. The system of variables $\{\rho_p, D_i, \omega\}$ was chosen as a basis to express all the other physical parameters. The dimensions of the variables expressed in the new basis are given in table 7.4. Concerning the \mathcal{P}_i and \mathcal{P}_f vectors representing the initial and final properties of the powder, their dimension could not be precisely defined since it depends on the properties considered (particle sizes, specific surface area, surface energy...). Anyway, the dimensions of \mathcal{P}_i and \mathcal{P}_f are expected to be a combination of mass, length and time. The corresponding dimensionless numbers $\pi_{10} = f(\mathcal{P}_i)$ and $\pi_{11} = f(\mathcal{P}_f)$ will be addressed later in this section. The other dimensionless numbers are: $\pi_1 = L/D_i$, $\pi_2 = d_g/D_i$, $\pi_3 = \tau_0 \cdot \omega$, $\pi_4 = v_g/(D_i \cdot \omega)$, $\pi_5 = \phi$, $\pi_6 = t \cdot \omega$, $\pi_7 = V_{\text{pebbles}}/D_i^3$, $\pi_8 = m_p/(\rho_p \cdot D_i^3)$ and $\pi_9 = g/(D_i \cdot \omega^2)$.

The final dimensionless numbers can then be defined by combining the primary dimensionless numbers $\pi_{i=1:11}$ together. All the definitive dimensionless numbers obtained are then summarized and defined in table 7.5. Among them, the aspect ratio of the vessel λ and the pebble-vessel ratio δ are linked to the geometrical configuration of the system investigated. The pebbles filling ratio J and the level of powder U , as defined previously in section 7.3.2.2, are both related to the vessel filling conditions.

The number of revolutions of the vessel N_t and the number of fragmentation events n_f are both related to the grinding time. Finally, the Froude number Fr , the velocity ratio μ and the average slope angle of the bed ϕ are related to the vessel and pebbles movement. The relation linking those three parameters has already been investigated by a velocimetry analysis carried out in section 7.3.1. In particular, it appeared on figure 7.6 and figure 7.7 that setting the Froude number to a given value also defines the velocity ratio and the average slope angle. This is true, at least, in the range of vessel rotational speeds investigated in this study. Thus, those three parameters seem to be redundant and only the Froude number can be considered. The average slope angle of the pebbles bed, ϕ , and the velocity ratio, μ , can thus be removed from the list of dimensionless numbers

Table 7.5 – Dimensionless numbers obtained from the dimensional analysis of the ball mill process.

Dimensionless number	Notation and definition	Combination
Geometrical configuration		
Aspect ratio of the vessel	$\lambda = \frac{D_i}{L}$	$= \pi_1^{-1}$
Pebble to vessel size ratio	$\delta = \frac{d_g}{D_i}$	$= \pi_2$
Filling conditions		
Pebble filling ratio	$J = \frac{V_{\text{pebbles}}}{\frac{\pi}{4} \cdot D_i^2 L}$	$= f(\pi_7)$
Level of powder	$U = \frac{m_p}{\frac{\pi}{4} \rho_p D_i^2 L}$	$= \frac{4}{\varepsilon_g \pi} \cdot \pi_1 \cdot \pi_8$
Powder properties		
Granular Bond number before grinding	$Bo_{g,i} = \frac{F_{IP,i}}{W_p}$	$= \pi_{10}$
Granular Bond number after grinding	$Bo_{g,f} = \frac{F_{IP,f}}{W_p}$	$= \pi_{11}$
Grinding time		
Number of revolutions	$N_t = \omega t$	$= \pi_6$
Number of fragmentation events	$n_f = \frac{t}{\tau_0}$	$= \pi_6 \cdot \pi_3^{-1}$
Rotation of the vessel		
Average bed slope angle	ϕ	$= \pi_5$
Velocity ratio	$\nu = \frac{2v_g}{D_i \omega}$	$= 2\pi_4$
Froude number	$Fr = \frac{D_i \omega^2}{2g}$	$= \frac{1}{2} \pi_9^{-1}$

presented in table 7.5, which brings the actual number of independent non-dimensional groups to $p = 9$ instead of 11.

Concerning the initial and final properties of the powder bed characterized by the \mathcal{P}_i and \mathcal{P}_f vectors, they can be adimensionalized in the form of the granular Bond number Bo_g that corresponds to the ratio between interparticle cohesive forces and gravitational forces applied to the particles constituting the powder bed. The granular Bond number of a given powder can be computed from its constituting particle properties. It describes the resistance of the powder to gravitational flow due to cohesive behaviors of the particles (Capece et al., 2016). In particular, this dimensionless granular Bond number was shown to correlate well with the macroscopic flowability of several powders, represented by the flow function coefficient (Giraud et al., 2020). Accordingly, the granular Bond numbers $\pi_{10} = Bo_{g,i}$ and $\pi_{11} = Bo_{g,f}$ can then be employed as dimensionless numbers to represent the flowability of the powders before and after grinding.

It should be noted that the dimensional analysis has been carried out specifically for the experimental setup used for the investigations reported in this paper. However, the friction coefficient between the wall and the pebbles μ_w , the pebble bed porosity ε_g , the pebble aspect ratio λ_g and their true density ρ_g should also be considered in addition to the other parameters described above in a more general case.

7.4.4 Scale-up criteria

According to the Vashy-Buckingham theorem, the whole system described in the section 7.4.2 can be fully defined by the 9 dimensionless numbers that are summarized in table 7.5. In particular, that means that keeping 8 of these numbers constant while changing the dimensions of the equipment implies that the last one has to remain constant as well. This provides scale-up criteria for the ball milling process. Indeed, the flow properties of the ground powder, represented by its granular Bond number $Bo_{g,f}$ can be reproduced at any scale, providing that all the other dimensionless numbers are kept constant, as shown in equation (7.8). In this section, we will discuss the implications of keeping each dimensionless number constant for reproducing the ball mill process at any scale and

targeting to keep $Bo_{g,f}$ constant.

$$Bo_{g,f} = F(\lambda, \delta, J, U, Bo_{g,i}, N_t, n_f Fr) \quad (7.8)$$

First of all, the conservation of $Bo_{g,i}$ is almost trivial since it simply means that the same powder has to be used whatever the size of the mill, in order to obtain the same results in terms of final rheological properties. Then, the conservation of λ and δ provide geometric similitudes for the vessel and pebbles design. In particular, the conservation of δ implies that the size of the pebbles should be adjusted according to the size of the vessel. One can notice that with three vessel sizes (see table 7.2) and only two pebbles sizes available (8×8 and 15×15 mm), the conservation of the ratio δ is not achieved systematically in this investigation. This issue will be discussed in section 7.5.1. The conservation of the J and U filling ratios can also be related to geometric similitudes since they tend to reproduce the same geometric configuration by adjusting the amounts of pebbles and powder to the vessel size. The importance of keeping the filling ratios constant has already been demonstrated experimentally for a single 11 vessel in section 7.5.1. Moreover, keeping U and J constant implies that the powder filling ratio f_c remains also constant in virtue of equation (7.6). Thus, when the vessel's size changes, the conservation of $Bo_{g,i}$, λ , δ , J and U can be achieved relatively easily by using the same powder, dimensioning the vessel and the pebbles wisely and adjusting the amount of pebbles and powder according to the considered configuration. The three remaining parameters are N_t , n_f and Fr , which are related to the vessel's rotational speed, ω , and to the grinding time, t . These parameters thus define which operational conditions should be chosen in order to get similar results in vessels of different scales, after dimensioning and filling them properly.

First, the vessel's rotational speed should be adjusted according to the Froude number, Fr , considered. The Froude number corresponds to the ratio between the centrifugal and gravitational forces acting on the pebbles located at the wall of the vessel. Thus, we can consider that the conservation of the Froude number leads to the respect of the dynamic similitudes through the scale up. The velocity ratio, μ , and the average slope angle of the pebbles, ϕ , could also be considered since they were identified in the dimensional analysis. However, those two parameters were shown to be redundant with the Froude number for rolling rotational regimes in the velocimetry analysis carried out in section 7.3.1.

Finally, the number of revolution N_t is mainly related to the number of impacts caused by the pebbles that are projected at the bottom of the powder bed. From the powder point of view, the impact fragmentation appears to be a periodical phenomenon governed by the number of revolutions made by the vessel. On the other hand, the fragmentation number n_f is rather related to the collisions and frictions at a smaller scale between pebbles occurring anywhere within the pebbles bed, resulting in shearing fragmentation mechanisms. Thus, we can assume that N_t is mainly significant for fragmentation mechanism by impact while n_f is related to the fragmentation mechanism by shearing. Since the rotational speed of the vessel is already defined by the Froude number, the simultaneous conservation of N_t and n_f leads to a contradiction. Indeed, the grinding time, t , cannot be chosen according to N_t , which is related to the operational condition, and n_f , which only depends on the powder properties, at the same time. Thus, determining whether the scale-up of the ball mill is governed by N_t or n_f may provide meaningful information concerning the dominant mechanisms of fragmentation involved during ball milling process of a given powder. This matter is addressed in section 7.5.2.

7.5 Experimental results and discussion

The dimensional analysis carried out in section 7.4 provides dimensionless numbers that should be kept constant while changing the dimensions of the ball mill system, in order to obtain similar results in terms of powder flow. However, it is still unclear whether the grinding time should be adjusted to match a constant number of revolution N_t or a constant number of fragmentations n_f . Before addressing this aspect in section 7.5.2, the effect of the pebble to vessel size ratio δ will be discussed in section 7.5.1.

7.5.1 Effects of the pebble to vessel size ratio

The experimental setup includes three sizes of vessels for only two sizes of pebbles. The pebble to vessel size ratios δ corresponding to each possible configurations are reported in table 7.6. It appears

Table 7.6 – Pebble to vessel ratios according to the pebble/vessel configuration. The number of pebbles needed to fill the vessel at $J = 0.3$ is given in parenthesis.

Vessel / pebbles	8×8 mm	15×15 mm
11	$\delta = 6.9\%(N_g \approx 500)$	$\delta = 12.9\%(N_g \approx 75)$
21	$\delta = 5.5\%(N_g \approx 1000)$	$\delta = 10.3\%(N_g \approx 150)$
71	$\delta = 3.7\%(N_g \approx 3500)$	$\delta = 7.0\%(N_g \approx 530)$

that δ can be kept approximately constant between the 1 and 71 vessels by using the 8×8 and 15×15 mm pebbles respectively. However, there is no configuration allowing us to keep δ constant between the 1 and 21 vessels. In order to clarify the influence of the pebble to vessel ratio, the alumina powder has been ground in the 1 and 21 vessels with both pebble geometries for various rotational speeds and grinding durations. The vessels rotational speeds were chosen in order to get constant Froude numbers, Fr , whatever the vessel used. Likewise, the grinding time was chosen in order to get an identical number of revolutions N_t . This implies that the fragmentation number, n_f , related to the characteristic fragmentation time, τ_0 , was not exactly the same between both vessels. However, it can be assumed that they are quite close considering the similarity of the inner diameters for both vessels. For example, for a powder ground in the 11 vessel with $Fr = 0.04$ and $N_t = 100$, the conservation of n_f in the 21 vessel implies a grinding time of 4 minutes, while the grinding time was set to 4 minutes and 33 seconds in order to match $N_t = 100$. The flow function coefficients of the powder obtained in each grinding conditions were measured with the FT4@ shear tester, as described in section 7.2.1.2. The results are shown on figure 7.10 where the incertitude intervals correspond to the standard deviations between two samples of the same ground powder that have been tested. It appears that the ground powder does not have the same flowability depending on the pebble/vessel configuration, despite the fact that the Froude number and the number of revolutions are kept constant and the number of fragmentations are very close. In particular, the flowability of the powder seems to decrease when the pebble to vessel ratio is smaller, even if the other non-dimensional groups are kept constant. This suggests that the efficiency of the grinding operation increases when using smaller pebbles. This result is consistent with previously reported experimental (Mular et al., 1982) and simulation (Orozco et al., 2020c) results. This can be explained by the fact that decreasing the pebbles size at fixed vessel filling ratios increases the total solid surface developed by the pebbles, promoting the shearing fragmentation mechanisms. Similarly, as far as smaller pebbles leads to a higher amount of pebbles, N_g , it leads to a higher number of contacts between pebbles. As an example, the number of pebbles needed to fill the vessel at $J = 0.3$ in every pebble/vessel configurations is given in parenthesis in table 7.6.

A focus on the grinding conditions defined by $Fr = 0.04$ and $N_t = 100$ is shown on figure 7.11, where all the possible pebble/vessel configurations for the 1, 2 and 71 vessels were tested. Considering the 1 and 21 vessels, it clearly appears that the flow function coefficient is lower when the pebble to vessel ratio decreases, meaning that the powder is more ground. However, this is no longer true when considering the powder ground in the 71 vessel with the 15×15 mm pebbles. This configuration ensures a pebble to vessel ratio of $\delta = 7.0\%$, which is very close to the one obtained in the 71 vessel using the 8×8 mm pebbles ($\delta = 6.9\%$), but gives a flow function coefficient significantly smaller despite the conservation of Fr , N_t and δ parameters simultaneously. This probably comes from the fact that either the Froude number or the number of revolutions (or both) are not the most relevant quantities to keep constant through the scale up. This issue will be discussed in the next section 7.5.2.

7.5.2 Scaling up the ball milling process: rotational speed and grinding time

We showed in the last section 7.5.1 that the conservation of the Froude number and the number of revolutions provide relatively good criteria for scaling up from the 11 vessel to the 21 one. However, this becomes less relevant when the dimensions of the vessel become more important, as for example with the 71 vessel. Indeed, the conservation of these two dimensionless numbers failed to provide similar results as compared to the ones obtained in the 1 and 21 vessels (as shown on figure 7.11).

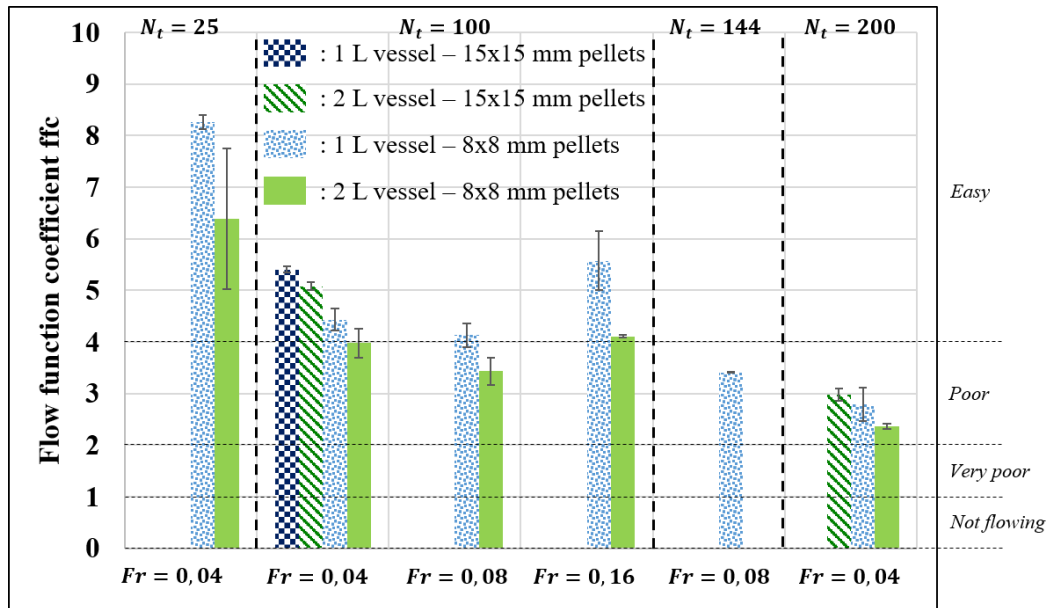


Figure 7.10 – Flow function coefficients of powder samples ground in various conditions using different vessels and pebbles

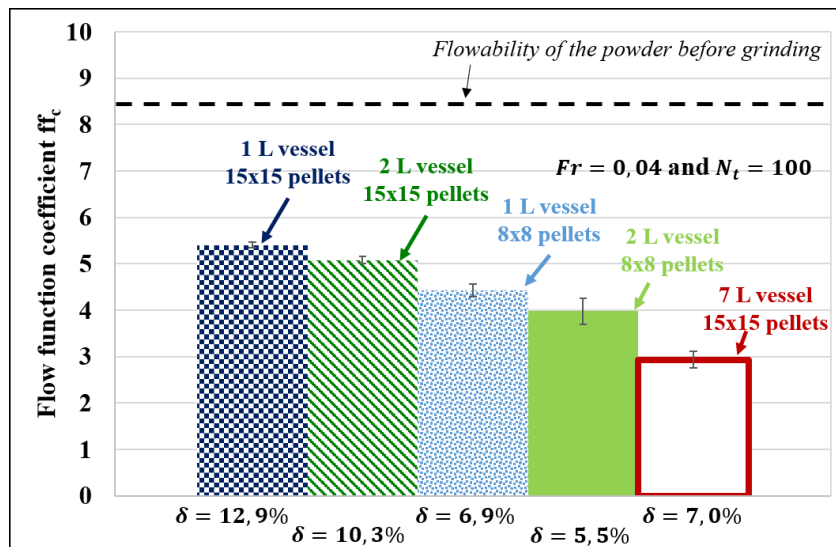


Figure 7.11 – Flow function coefficient of powder samples ground at $Fr = 0.04$ and $N_t = 100$ using various pebbles in the 1, 2 and 7 L vessels. The flowability of the same powder before grinding is given by the dotted line as a reference.

Table 7.7 – Grinding conditions experimentally tested with the 1, 2 and 71 vessels.

	vessel/pebbles	Ω (rpm)	t (s)	Fr (-)	v_w (m s ⁻¹)	N_t (-)	n_f (-)
$M^{[7]}$	71/15 × 15 mm	25	240	0.075	0.28	100	240/ τ_0
$m_{Fr-n_f}^{[2]}$	21/8 × 8 mm	30	240	0.075	0.23	120	240/ τ_0
$m_{Fr-N_t}^{[1]}$	11/8 × 8 mm	34	176	0.075	0.21	100	167/ τ_0
$m_{Fr-n_f}^{[1]}$	11/8 × 8 mm	34	240	0.075	0.21	136	240/ τ_0
$m_{v_w-N_t}^{[1]}$	11/8 × 8 mm	46	130	0.137	0.28	100	130/ τ_0
$m_{v_w-n_f}^{[1]}$	11/8 × 8 mm	46	130	0.137	0.28	276	240/ τ_0

This suggests that other quantities, such as the wall velocity v_w for the rotational speed and the fragmentation number n_f for the grinding time, should be considered instead of the Froude number and the number of revolutions. Concerning the vessel rotational speed, the conservation of the wall velocity provides a kinetic similitude instead of the dynamic similitude associated to the conservation of the Froude number. To what concerns the grinding time, the conservation of the number of revolutions consists in adjusting the grinding time accordingly to the vessel's rotational speed in order to maintain the same number of full revolutions of the vessel at any scale. On the other hand, the conservation of the fragmentation number consists in maintaining the same amount of fragmentation events, which are characterized by a characteristic time τ_0 . Since τ_0 only depends on the powder properties and do not depends on the grinding conditions, the conservation of the number of fragmentation simply leads to grinding for the same duration, whatever the size of the vessel.

In order to establish which ones of these quantities are the most relevant, a reference grinding experiment, denoted as $M^{[7]}$ was performed in the 71 vessel, with the 15 × 15mm pebbles, for a rotational speed of $\Omega = 25$ rpm and for a grinding time set to $t = 4$ min. The corresponding Froude number, wall velocity, number of revolutions and fragmentation number are given in table 7.7. Since the fragmentation characteristic time is not known, the number or fragmentation events is expressed in term of τ_0 . Then, all the possible set of quantity conservations were tested in the 11 vessel with the 8 × 8mm pebbles. Such mock-up grindings are denoted as $m_{Fr-N_t}^{[1]}$, $m_{Fr-n_f}^{[1]}$, $m_{v_w-N_t}^{[1]}$ and $m_{v_w-n_f}^{[1]}$ according to the quantities chosen (see table 7.7). By comparing the flowability obtained between the 1 and the 71 vessels on figure 7.12, it appears that the grinding conditions leading to the most satisfactory results is $m_{Fr-n_f}^{[1]}$, where the Froude number and the fragmentation number are identical to those of $M^{[7]}$. All the other conditions, implying the conservation of the wall velocity or the number of revolutions failed to give similar results as compared to those obtained in the 71 vessel. By the way, it is possible to check that all the other results presented on figure 7.12 are consistent. For example, the $m_{Fr-N_t}^{[1]}$ grinding test has the same Froude number than $M^{[7]}$ but a smaller fragmentation number, which leads to a higher flowability, interpreted as a less ground powder. On the other hand, the $m_{v_w-n_f}^{[1]}$ grinding test has the same fragmentation number but a higher Froude number than $M^{[7]}$ which leads to a more ground powder with a smaller flow function coefficient, as expected. Finally, the $m_{v_w-N_t}^{[1]}$ grinding test has about twice the Froude number of $M^{[7]}$ and half of its fragmentation number. However, the flow function coefficient is still higher than the one obtained for $M^{[7]}$, suggesting that the fragmentation number has a larger impact on the flowability of the ground powders. These results show that the conservation of the Froude number and of the fragmentation number are the best criteria for scaling up the ball mill process in terms of flowability of the resulting ground powder.

Since the flowability of powders is closely related to their particle size distribution (Giraud et al., 2020), we can assume that these scaling criteria also ensures the conservation of the particle size after grinding. This point was verified by comparing the particle size distributions, obtained by LASER diffraction, for the mock-up grinding tests to that of the $M^{[7]}$ grinding test. The results are given on figure 7.13, where the raw powder, before grinding is represented in dotted line as a comparison. Once again, it appears that the $m_{Fr-n_f}^{[1]}$ grinding test is the one exhibiting the closest particle size distribution as compared to the powder ground in the 71 vessel. The similarity of the volume particle size distributions obtained between the mock-up grinding tests (11 vessel) and the

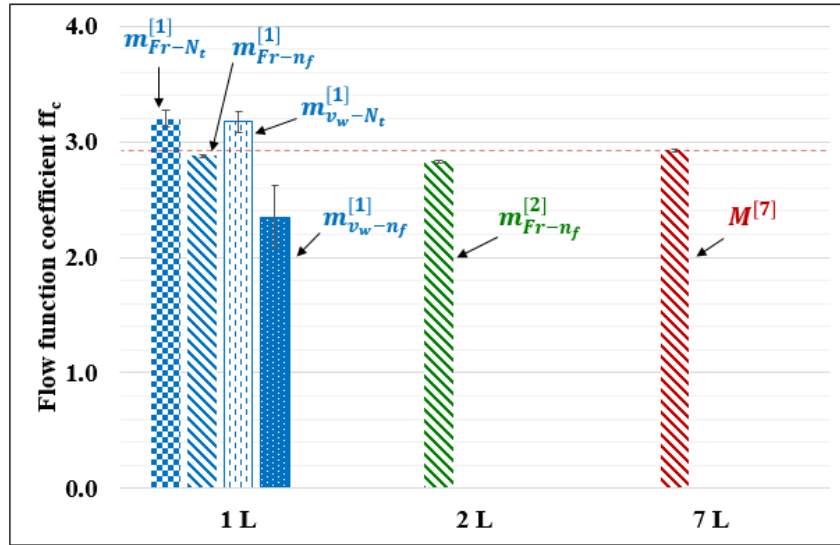


Figure 7.12 – Flow function coefficient of the powder samples ground in the conditions described in **Table 7**.

Table 7.8 – Sauter mean diameters corresponding to the particle size distributions of figure 7.13 and total squared error of the particle size distribution compared to the $M^{[7]}$ grinding test.

Test	Sauter mean diameter d_s (μm)	Total squared error with the $M^{[7]}$ particle size distribution ϵ (-)
$M^{[7]}$	8.8	–
$m_{Fr-N_t}^{[1]}$	9.3	2.072
$m_{Fr-n_f}^{[1]}$	8.5	1.049
$m_{v_w-N_t}^{[1]}$	9.4	1.666
$m_{v_w-n_f}^{[1]}$	7.7	3.745

reference grinding test (71 vessel) can be assessed by comparing the corresponding Sauter mean diameters corresponding to the distributions. The total squared errors between the particle size distributions of the models and reference grindings has been calculated as well. The results, given in table 7.8, shows that the $m_{Fr-n_f}^{[1]}$ grinding test almost perfectly reproduces the particle size distribution obtained in $M^{[7]}$. These results confirm that the Froude number and the fragmentation number are the most relevant dimensionless numbers that govern the grinding of powders in a ball mill.

In order to go further regarding these results, another grinding test, denoted $m_{Fr-n_f}^{[2]}$ was performed in the 21 vessel, with the $8 \times 8\text{mm}$ pebbles. The rotational speed and the grinding time were adjusted so that Fr and the n_f are identical to those in the 71 vessel. The measured flow function coefficient, shown on figure 7.11 is very similar to the one obtained in the 71 vessel. The fact that the flow function coefficient of $m_{Fr-n_f}^{[2]}$ is slightly smaller than those of $m_{Fr-n_f}^{[1]}$ and $M^{[7]}$ can be explained by the smaller pebble to vessel size ratio in the test configuration used ($\delta = 5.5\%$) as compared to the 1 and 71 configurations (respectively $\delta = 6.9\%$ and $\delta = 7.0\%$). As explained in section 7.5.1, a smaller pebble to vessel size ratio leads to a higher number of pebbles and thus a larger number of collisions for a constant vessel filling ratio J , which results in more grinding at a constant energy provided to the system.

As a conclusion to this section, we show that the rotational speed of the vessel should be adjusted to the vessel size in order to keep the Froude number constant. This implies that dynamic similitudes

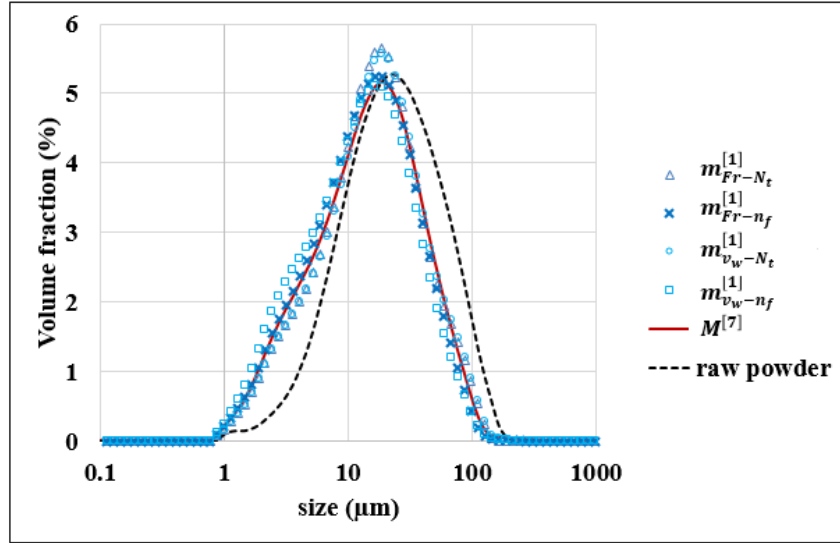


Figure 7.13 – Volume particle size distribution of the powder samples ground in the 1 and the 71 vessels in various conditions described in **Table 7**.

have to be taken into account rather than kinematic similitudes. Similarly, the grinding time should not vary whatever the vessel size in order to maintain the same fragmentation number. As discussed previously in section 7.4.4, the flowability of the ground powders would only be driven by the number of revolutions if the impact mechanisms were predominant among the particle fragmentation events. However, according to the results discussed in this section, the ball milling process seems to be mostly governed by the fragmentation number rather than the number of revolutions. Therefore, it can be speculated that grinding of alumina powder in a ball mill is mostly governed by shearing fragmentation mechanisms. However, it should be noted that the grinding operation may be governed by the number of revolutions with coarser particles or at higher Froude numbers, corresponding to the cataracting regime, where the fragmentation of the particles by impact is more likely to occur.

7.6 Conclusion and perspectives

This paper provides an exhaustive dimensional analysis of a ball milling process of an alumina powder including a critical discussion about each parameters, based on experimental results. Scaling criteria are suggested in order to reproduce the flowability and the particle size distribution of the ground powders for various ball mill sizes. In particular, the importance of maintaining constant the pebble to vessel ratio δ , the filling ratios U and J , the Froude number Fr and the fragmentation number n_f , which basically leads to the conservation of the grinding time, were evidenced both theoretically and experimentally. In particular, this work shows that the size of the pebbles should be adjusted to the dimensions of the vessel in order to maintain the same specific surface area developed by the pebbles bed, which is a key parameter, related to the shearing fragmentation mechanisms. Other scaling criteria such as the vessel and pebbles aspect ratios λ and λ_g , the pebble bed porosity ε_g or the wall friction coefficient μ_w were also highlighted but could not be investigated experimentally.

The conservation of the Froude number, resulting in a dynamic similitude, was shown to reproduce effectively the motion of the pebbles within the pebbles bed. This was established by measuring the flowability and the particle size distribution of ground powder under various conditions, at different scales and by tracking the movement of the pebbles within the bed thanks to video recording. This also allowed us to evidence the transition between two motion regimes within the ball mill: a rolling regime for $Fr \leq 0.13$ in which the pebbles velocity is driven by the collisions with other pebbles and a cascading regime for $Fr \geq 0.13$ in which the pebbles velocity is proportional to the vessel wall velocity.

Finally, the number of particle fragmentation events was shown to govern the evolution of the flowability of the alumina ground powder rather than the number of revolutions of the vessel. This was interpreted as the result of the predominance of shearing fragmentation mechanisms over impact for alumina particles, in rolling and cascading motion regimes. It should be noted that the characteristic time of fragmentation τ_0 was assumed to be the same for each particle constituting the powder bed. However, one can expect that the mechanisms and the kinetics of fragmentation depend on the size of the particles involved. Therefore, it would be of great interest to investigate the mechanisms of fragmentation of the alumina particles according to the particle size distribution. This could be achieved by defining the characteristic time of fragmentation from the selection and breakage matrices commonly used for the population balance simulation of the grinding operations (L. Austin, 1971). In particular, the selection function can be interpreted as a kinetic constant associated to each particle size class within the powder (Prasher, 1987). Therefore, a population dependent characteristic time of breakage could be defined by taking the inverse of the selection function. Such considerations should be further explored in future investigations.

Nomenclature

Symbol	Parameter	Usual units
Lettres latines		
a	Chamfer size	mm
$Bo_{g,i}/Bo_{g,f}$	Granular Bond number before / after grinding	-
d_g	Pebble diameter	mm
D_i/D_o	Inner / outer vessel diameter	mm
d_s	Sauter mean diameter of the powder	μm
d_{50}	Median diameter of the particle size distribution	μm
f_c	Powder filling ratio	-
ff_c	Flow function coefficient of the powder	-
Fr	Froude number	-
g	Gravity constant	m s^{-2}
J	Pebbles filling ratio	-
\mathfrak{k}	Number of elementary dimensions	-
L	Length of the vessel	mm
l_g	Length of a pebble	mm
m_p	Mass of powder	g
n	Number of physical parameters	-
n_f	Fragmentation number	-
N_g	Number of pebbles	-
N_t	Number of vessel revolutions	-
\mathfrak{p}	Number of dimensionless quantities	-
$\mathcal{P}_i/\mathcal{P}_f$	Vector of particle properties before / after grinding	various
t	Grinding time	min
U	Powder level	-
V	Inner volume of the vessel	l
$V_{\text{pebble}}/V_{\text{powder}}$	Volume of pebbles / powder within the vessel	ml
v_g	Velocity of a pebble at the surface of the bed	cm s^{-1}
v_w	Vessel wall velocity	cm s^{-1}
Lettres grecques		
β	Intermediate variable	-
δ	Pebble to vessel size ratio	-
ε_g	Pebbles bed porosity	-
$\lambda/\lambda - g$	Vessel / pebble grometric ratio	-
μ_w	Wall friction coefficient	-
ν	Velocity ratio	-
π_i	Dimensionless quantity $i \in [0, \mathfrak{p}]$	-
ρ_g/ρ_p	Apparent density of the pebble / powder	g cm^{-2}
ρ_s	True density of the powder	g cm^{-2}
σ_0	Particle fragmentation tensile stress threshold	g m s^{-2}
τ_0	Characteristic time for particle fragmentation	s
ϕ	Slope angle of the pebbles bed	$^\circ$
ω	Angular velocity of the vessel	rad s^{-1}
Ω	Rotational speed of the vessel	rpm

Multi-scale homogeneity analysis of co-milled powders : development of a reverse approach to assess quality of mixtures

Martin GIRAUD^{a,b}, Cendrine GATUMEL^a, Stéphane VAUDEZ^b, Guillaume BERNARD-GRANGER^b, Jeremy NOS^c, Thierry GERVAIS^d, Henri BERTHIAUX^a

^a: *Laboratoire RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi, Campus Jarlard, 81013 Albi, France*

^b: *CEA Marcoule, DEN, DMRC, Université de Montpellier, 30207 Bagnols-sur-Cèze, France*

^c: *Orano, 125 avenue de Paris, 92320 Châtillon, France*

^d: *Orano Melox, Les Tourettes, D138A, 30200 Chusclan, France*

Abstract

The standard methodology employed for estimating homogeneity of powder mixtures relies on the concept of scale of scrutiny. This parameter defines the relevant scale at which a homogeneous distribution of a given compound is critical regarding the final application of the blend. However, such a scale is not always known in advance. In this paper, a process involving two ceramic powders, co-ground and pressed into pellets is investigated in terms of homogeneity at various scales, from macroscopic to microstructural. According to the scale considered, different methodologies are employed. In particular, a reverse method is developed providing homogeneity indexes that are characterizing the microstructural state, without knowing the scale of scrutiny. The results show that the homogeneity is improved by the co-grinding process as compared to simple drum-mixing experiments, even at a macroscopic scale. The evolution of the microstructural homogeneity according to the grinding time is also investigated.

Keyword: powder mixture - ball milling - homogeneization - MSAAF

8.1 Introduction

Most granular media involved in industrial processes are actually composed of several ingredients, as for examples Active Pharmaceutical Ingredients (API) and excipients for drug preparation or various pigments for inks and paints manufacturing. In such powder mixtures, homogeneity is the most critical parameter that defines the quality of the final product. Indeed, the repartition of the ingredients within the blend can influence its main properties, such as its taste, its color and its bioavailability for example. For solid materials that are manufactured from powders by sintering, molding or extrusion, the homogeneity of the initial powder blend can have an impact on the material's key properties such as its mechanical strength or its electrical conductivity, for instance.

As highlighted by Harnby, the concept of homogeneity can only be relevant when it is associated to a given scale, named the scale of scrutiny (Harnby, 1992). For example, in the case of pharmaceutical tablets manufacturing, the API is expected to be distributed evenly over the pills manufactured. Thus, the relevant scale of scrutiny corresponds to the size of a tablet and the powder preparation does not need to be homogenous at a much smaller scale. However, if those tablets are divisible, the scale of scrutiny should then be adjusted to the size of the smallest fragment disposable (Berthiaux, 2002). Accordingly, the homogeneity of a given powder mixture is directly related to its future use. The scale of scrutiny then corresponds to the relevant scale at which the homogeneity of the blend must be investigated in order to control its quality for a given application.

Danckwerts suggested a method for quantifying the homogeneity of a given mixture, involving two virtually independent quantities: the scale and the intensity of segregation (P. V. Danckwerts, 1952). The scale of segregation is representative of the structure of the powder blend, which is an intrinsic property of the mixture. It can be estimated from auto-correlation functions that characterize the state of subdivision of the particulate system (P. Danckwerts, 1953). On the other hand, the intensity of segregation corresponds to the variations among the sample's composition and can be determined with various mixing indexes derived from the standard deviation, ς , between the sample's compositions (Lacey, 1954). Thereby, the scale of scrutiny must be known in advance in order to define the sample size. Knowing the scale of scrutiny, the sampling procedure can be determined by defining the number of samples, their size, their location within the blend and the technique employed for extracting the samples. Then, each sample is characterized in order to determine its composition. The choice of the characterization method is a critical issue for the estimation of the homogeneity; this will be discussed in further details in the next paragraph. Finally, the scale and the intensity of segregation can be assessed from the variance between each sample's compositions. The variance obtained, ς_{mes}^2 , is actually the sum of all variances resulting from the sampling procedure, the characterization method and the mixing step, as shown in equation (8.1) (Poux et al., 1991).

$$\varsigma_{\text{mes}}^2 = \varsigma_{\text{sam}}^2 + \varsigma_{\text{cha}}^2 + \varsigma_{\text{mix}}^2 \quad (8.1)$$

In this equation, ς_{mix}^2 is the actual variance of the mixture related to its homogeneity. This means that the sampling procedure and the characterization method should be determined in order to minimize the corresponding variances ς_{sam}^2 and ς_{cha}^2 , respectively.

In practice, the intensity of segregation is usually represented by the coefficient of variation, CV , defined by equation (8.2) as being the ratio between the standard deviation, ς , and the average, $\bar{\mu}$.

$$CV = \frac{\varsigma}{\bar{\mu}} \quad (8.2)$$

The variance attributed to the sampling procedure is of statistical order and can be reduced by increasing the amount of samples, selecting the sample's location randomly and choosing a sampling method that does not perturb too much the powder structure. The variance corresponding to the characterization method is related to the technical considerations depending on the method itself. The characterization method should be selected in accordance with the elementary powders constituting the blend. For example, Massol-Chaudeur had to compare various techniques such as ultraviolet-visible spectrometry, colorimetric titration, differential scanning calorimetry, and high performance liquid chromatography in terms of selectivity, linearity, exactitude, sensitivity and reproducibility in order to be able to select which one is the most adequate for assessing the homogeneity of a mixture containing 99 wt% of lactose and 1 wt% of sodium saccharin (Massol-

Chaudeur, 2000). Furthermore, the characterization technique must allow the measurement of samples whose size is equal to the scale of scrutiny.

It appears that, using such a methodology, the scale of scrutiny is a critical parameter since it defines the sampling procedure and adds a significant constraint for selecting the best characterization method. However, in many cases where the link between the powder blend structure and its final properties is not known, such a scale is not clearly defined. In particular, this is the case for powder mixtures that are meant to be transformed, by pressing or molding, before usage. For instance, Mayer-Laigle et al. investigated the homogeneity of powder mixtures made of graphite and epoxy resin, that are then molded and thermoset in order to make bipolar plates used in fuel cells stacks (Mayer-Laigle et al., 2011). In this example, the presence of segregated area in the initial powder blend leads to small residual defects in the final plates. These affects the plate's mechanical properties and may cause their rupture during the demolding step. The link between the powder mixture quality, the size, the number of defects present at the surface of the plates and their mechanical properties is not clearly established. Thus, the lack of scale of scrutiny makes the definition of an adequate acceptability criteria very difficult, as highlighted by the author (Mayer-Laigle et al., 2011). In such cases, the homogeneity should be assessed at various scales of scrutiny, in order to provide the evolution of the variance of the mixture according to the scale considered. In order to address this issue, Buslik proposed a definition for a homogeneity index, H_i , defined by equation (8.3), that is based on W_1 which corresponds to the weight of a sample required to obtain a coefficient of variation of 1% (Buslik, 1973).

$$H_1 = \log \frac{1}{W_1} = -\log W_1 \quad (8.3)$$

Such a method can be seen as a "reverse method", as compared to the standard one. Indeed, in this method, an acceptable intensity of segregation is first of all defined, 1% for Buslik, and then the scale which ensures such mixture quality is determined. One of the main advantages of this approach is that it does not require the knowledge of the relevant scale associated to the product's final usage, which, as mentioned in the previous paragraph, may be a problematic issue. Moreover, this approach makes a lot of sense in many industrial fields where the quality of the product is at first defined by a coefficient of variation. For example, in the pharmaceutical industry dealing with manufacturing pills from powder mixtures, a mandatory acceptability criterion is to obtain a coefficient of variation of the API distribution strictly below 6% (Bergum et al., 2014; FDA, 2003). Thus, the reverse method provides the minimal scale for which this restriction is valid. Finally, it can be argued that this method requires sampling and analyzing the mixture at various scales, which increases considerably the complexity of the experimental protocol. However, for many characterization methods, in particular those based on image analysis, it should not be so difficult. As an example, a picture obtained by scanning electron microscopy (SEM) at a small magnification can be easily fragmented into smaller parts whose sizes can be determined arbitrarily.

In this paper, we will focus on a given process used for the preparation of ceramic pellets from a powder mixture prepared by co-grinding in a ball mill (see figure 8.1). The first step of this process consists in mixing the powders together in the ball mill. In such an operation, the homogenization of the mixture takes place simultaneously with the fragmentation of the agglomerates constituting the raw powders. As compared with a simple drum mixer, the ball mill process allows a better homogenization by decreasing the particle's size and thus increasing the number of particles at a given scale. Indeed, the minimal achievable variance for a given powder increases with the number of elementary particles. This can be illustrated by to the definition of the variance of a random binary mixture, ζ_r^2 , given by equation (8.4), were w is the global mass composition of the mixture and n is the number of particles in a sample (Lacey, 1954).

$$\zeta_r^2 = \frac{w(1-w)}{n} \quad (8.4)$$

The last two steps of the process consist in shaping cylindrical pellets of approximately one gram by uniaxial-pressing at room temperature and consolidating the pellets by sintering in an oven using an optimum thermal treatment. In this study, we will focus only on the homogeneity of the green pellets obtained before sintering, since the homogeneity of the pellets is not expected to vary that much after sintering because the selected powders do not react with each other to form an additional phase during the thermal treatment retained. In this case, various degrees of homogeneity can be defined to characterize the quality of the green product. First, we can consider the "macro-homogeneity" for

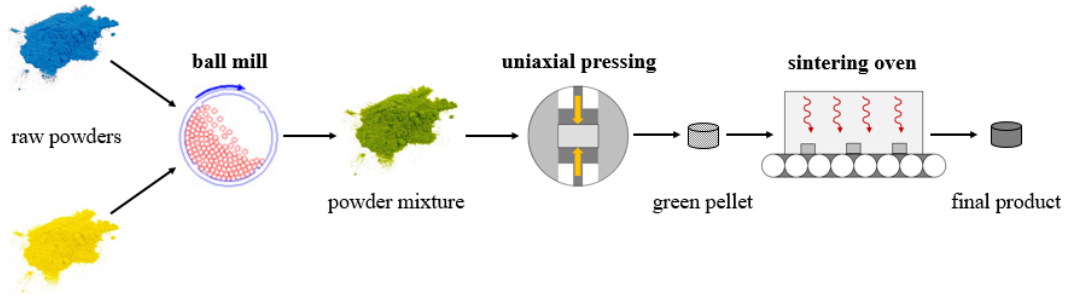


Figure 8.1 – Schematic representation of the process investigated in this study.

Table 8.1 – Different types of homogeneity under investigation.

Type of homogeneity	Scale
Macro-homogeneity	One pellet (1 g)
Microstructural homogeneity	Variable (approximately 1 μg to 1 mg)

which the scale of scrutiny is defined as the size of a pellet (one gram). The macro-homogeneity characterizes the probability of getting the same composition among the pellets manufactured. A second degree of homogeneity, the "microstructural homogeneity", corresponds to a much finer scale, inside a given pellet and is related to its behavior regarding the manufactured product's final application. The scale of scrutiny for this microstructural homogeneity is not clearly defined since it depends on the requirements linked to the pellet's usage. Moreover, the microstructural homogeneity at a given scale is expected to vary according to the co-grinding conditions. Indeed, the number, n , of particles in a sample is expected to increase during the grinding operation, which leads potentially to a higher homogeneity at a given scale, as shown in equation (8.4). Conversely, a smaller size of scrutiny is expected to get a given intensity of segregation. Both types of homogeneity under investigation are summarized in table 8.1.

The methodology presented in this introduction will be employed in order to estimate the homogeneity of the pellets at the macro and intermediate scales, for various ball milling conditions. Then, a methodology involving the reverse approach will be investigated in order to provide an estimation of the green pellets microstructural homogeneity scale.

8.2 Materials and method

8.2.1 Pellets preparation

8.2.1.1 Powders

The powder mixtures prepared for this work are composed of two raw ceramic powders : a zirconia (ZrO_2) GY3Z-R60 powder from Saint Gobain® (Courbevoie, France) and an alumina GE15 powder from Baikowski® (Poisy, France). Both volume particle size distributions corresponding to these raw powders are shown on figure 8.2. They have been measured by LASER diffraction with a Mastersizer® 3000 equipment (Malvern, Malvern, UK), using the liquid dispersion unit Hydro MV® operating with water. It appears that the alumina powder exhibits a higher fraction of fine particles as compared to the zirconia one, in particular in the range below 20 μm . On the other hand, the zirconia powder is made of bigger particles, some being much larger than 100 μm . Some typical particles constituting both powders are shown on figure 8.3, the pictures have been acquired using an ESEM-FEG XL30® (Philips, Amsterdam, Nederland) in secondary electron mode. The zirconia particles are quite spherical while the alumina ones are more angular and exhibit a tablet shape. Previous investigations carried out with these powders, using shear tests, showed that the GE15 alumina powder flows poorly as compared to the GY3Z-R60 zirconia one, which exhibits a free flowing behavior (Giraud et al., 2020). Obviously, the particle's size and shape as well as the flowability of these powders are expected to vary significantly during the grinding step.

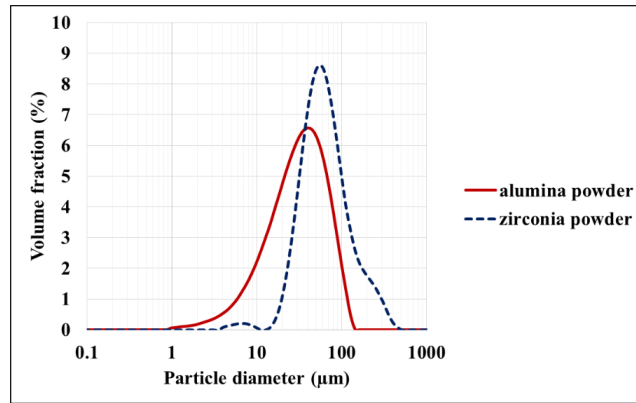


Figure 8.2 – Volume particle size distribution of both raw powders.

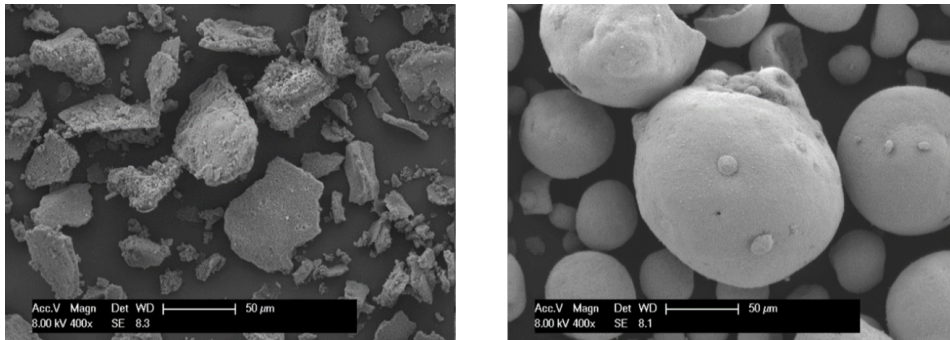


Figure 8.3 – SEM pictures obtained for the alumina (left) and the zirconia (right) powders.

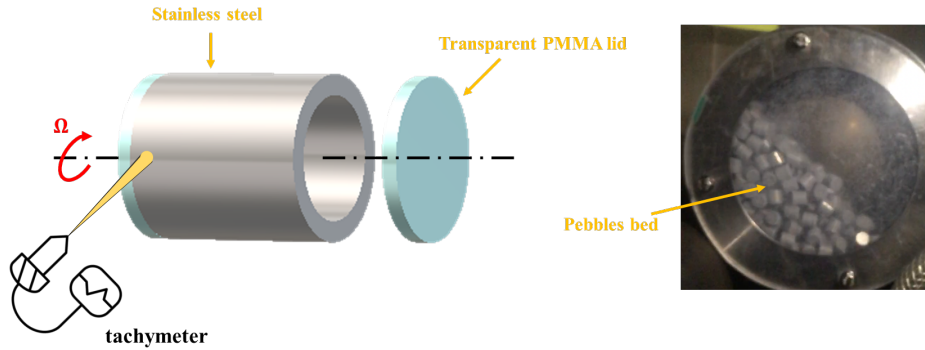


Figure 8.4 – Schematic representation of the ball milling operation and picture taken from the rotating vessel with pebbles and without powder.

8.2.1.2 Ball mill

The ball mill is constituted of a 1 l cylindrical vessel made of stainless steel, filled with a given amount of pebbles that are used as grinding media, as shown on the picture located on the right side of figure 8.4. The pebbles are steel cylinders of dimensions (diameter and height) 8×8 mm. The number of pebbles introduced into the vessel is set to 500, ensuring a pebble's filling ratio of $J = 0.3$, where J is defined by equation (8.5):

$$J = \frac{V_{\text{pebbles}}}{V_{\text{vessel}}} \quad (8.5)$$

where V_{vessel} is the inner volume of the vessel and V_{pebbles} is the apparent volume of the pebbles bed.

The powders are poured into the vessel in order to obtain a powder level of $U = 1.0$, meaning that the powder arises at the same level than the pebbles bed when the vessel is at rest. The powder level, U , is defined by equation (8.6):

$$U = \frac{V_{\text{powder}}}{\varepsilon_g \cdot V_{\text{pebbles}}} \quad (8.6)$$

where V_{powder} is the apparent volume of the powder bed poured into the vessel and $\varepsilon_g = 0.33$ is the porosity of the bed. It was measured by filling the vessel with water and estimating the volume needed to fill the porosities between the pebbles.

The amount of zirconia and alumina powders are defined in order to obtain a mass fraction of alumina $w = 0.30$. The vessel is filled vertically, the pebbles are introduced first and the powders are then poured one after the other, starting with the less flowable one, the alumina powder.

Finally, as shown on figure 8.4, the vessel rotates around its longitudinal axis, at a given rotational speed, Ω , that is measured with a tachymeter DT-2236® (Lutron electronic, Taipei, Taiwan). In order to investigate the influence of the grinding conditions on the homogeneity of the resulting powder mixtures, four grinding test, denoted as B01, B02, B03 and B12 were performed with various rotational speeds and for various grinding times. The grinding conditions corresponding to each test are summarized in table 8.2. A powder mixture, M01, was also prepared in a Turbula T2F® mixer in order to compare the results obtained by co-grinding with the one obtained using a single drum mixer. The M01 blend was prepared in a 300 ml polyethylene vessel, filled with powder to 40% of its maximum capacity. The Turbula rotational speed was set to 32 rpm for 10 minutes. Such mixing conditions were shown to ensure a good homogeneity for similar powder mixtures (Mayer-Laigle et al., 2015).

8.2.1.3 Unixial press

After each ball milling operation, the ground powders were spread out, as shown on figure 8.5, and three samples of one gram each were randomly selected per test (including the M01 one). At first,

Table 8.2 – Mass fraction of alumina, w , rotational speed, Ω , and grinding time, t , corresponding to each mixing/grinding tests.

Test name	Equipment	w (-)	Ω (rpm)	t min
M01	Turbula mixer	0.30	-	-
B01	Ball mill	0.30	25	1
B02	Ball mill	0.30	25	4
B03	Ball mill	0.30	25	8
B12	Ball mill	0.30	50	2

**Figure 8.5** – Ground powder spread out for the sampling procedure (left) and pellets obtained after compacting (right).

the exact true density of each powder sample was measured (see section 8.2.2.1 for more details). Then, each powder sample was compacted with a uniaxial-press Instron 5567® (Instron, Elancourt, France). The obtained pellets, shown on figure 8.5, are cylinders of diameter equal to 11.20 mm, their height varies depending on the grinding conditions. A normal compaction pressure of 263 MPa was employed in order to get a relative density around 50%, meaning that the pellets contained 50% of residual porosity.

8.2.2 Characterization methods

In the context of an estimation of the homogeneity, an ideal characterization method must allow a measurement of the sample's alumina content. The two main constraints for selecting the method are the compatibility with the sample size and the ability to measure the alumina concentration. Since both zirconia and alumina powders are of the same color, as shown on figure 8.5, they cannot be differentiated from simple pictures by image analysis. The thermic methods can also be excluded due to the high temperature resistance of both materials. The two main characteristics that may differentiate both compounds are their true density and their atomic number. Accordingly, the two techniques used for measuring the alumina content in samples of various sizes are then described in the next paragraphs.

8.2.2.1 Helium pycnometry

A helium pycnometer AccuPyc II 1340® (Micromeritics, Mérignac, France) was used to measure the true density of the samples. A given sample is weighed and then introduced into a cell of a given volume, here 1 ml. Gaseous helium is then injected into the vessel containing the powder, at a given pressure of 135 kPa and under a temperature of 23 °C. Knowing precisely the cell's volume, the total volume occupied by the powder sample can be deduced from the quantity of helium injected. Helium is chosen for its small atomic diameter, which ensured that the gas occupies the smallest cavities that may be present at the particles' surface. A cycle of measurement is composed of 25 purges, followed by 25 measurements, the average value being kept.

For each raw powder, five samples of 1 g were characterized, the average value was taken and the standard deviations were used as incertitude intervals. The measured true density was $\rho_{s,Al_2O_3} = 3.929 \pm 0.002 \text{ g cm}^{-3}$ for the GE15 alumina powder and $\rho_{s,ZrO_2} = 5.354 \pm 0.002 \text{ g cm}^{-3}$ for the

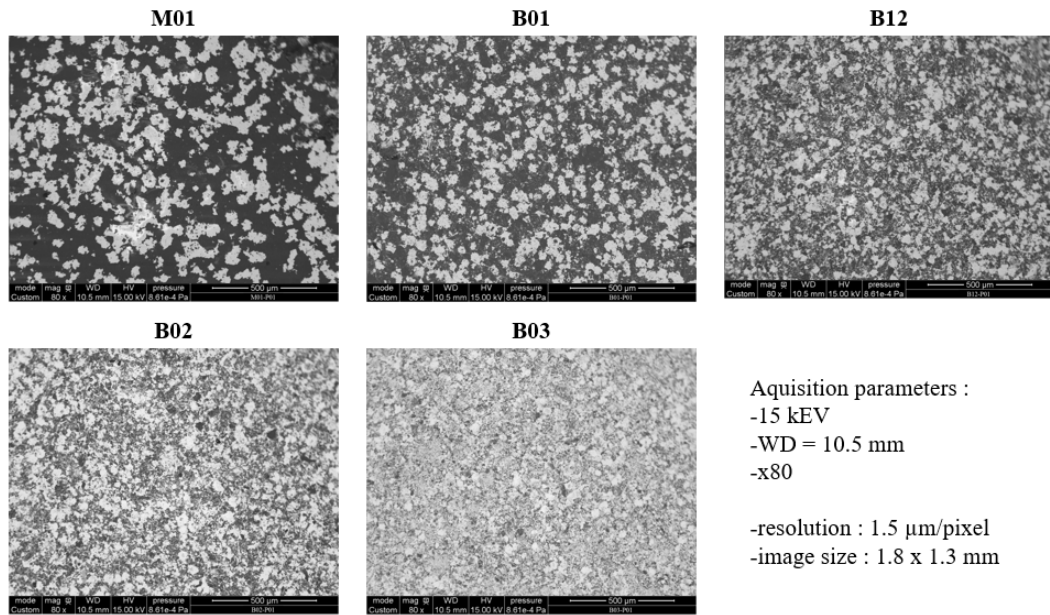


Figure 8.6 – Examples of BSE-SEM images obtained at the surface of the pellets obtained in different grinding conditions.

GY3Z-R60 zirconia one. It appears possible to use these different values of true density in order to measure the alumina content incorporated in a given powder sample. For example, according to the values obtained for both raw powders, the true density of a sample containing exactly 30 wt% of alumina is expected to exhibit a true density of $\rho_{s,30\%} = 4.829 \pm 0.014 \text{ g cm}^{-3}$, where the uncertainty interval corresponds to the combined uncertainty of both values obtained for the raw powders.

It should be also highlighted that no significant variations of the true density were measured after grinding both powders under various conditions. The same methodology can thus be applied to co-grounded powder mixtures of alumina and zirconia.

8.2.2.2 Scanning electron microscopy

A Quanta 200 ESEM FEG® (FEI Company, Hillsboro, USA) was used for microscopic images acquisition of the green pellets microstructure. Since the pellets could not be split, the images were taken at their bottom surface, assuming that the microstructure observed at the surface are representative of the whole pellet. This is a strong assumption which would need deeper investigations, however, it does not affect the methodology presented in this paper. An electron beam is focused on the surface investigated, the interaction between the sample and the electrons produce various signals that can be analyzed by detectors. In particular, the amount of backscattered electrons (BSE) reaching the adequate detector is proportional to the atomic number of the element encountered by the primary electron beam. Thus, the regions of the samples containing mostly alumina will appear darker than the areas containing zirconia on the images acquired.

The SEM analyses were carried out without metalizing the pellets, with an acceleration voltage of 15 kV. The magnification was set to $\times 80$ at a working distance of 10.3 mm, providing images representing a surface of $1.8 \times 1.3 \text{ mm}$ with a resolution of $1.5 \mu\text{m}$ per pixel. One image was taken for each pellet, the obtained results are given on figure 8.6 for each grinding condition.

The SEM device is also equipped with an X-ray detector allowing the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis of investigated areas for a given sample. Accordingly, quantitative EDS maps of typical zones, as the ones shown on figure 8.6, for the Al and Zr elements, have been performed using the Hypermap mode of the Esprit® software (Bruker Nano GmbH, Berlin, Ge, standardless peak to background quantification method with ZAF correction, acceleration voltage set to 15 kV, Qmap resolution set to 1/2).

8.3 Investigation of the macro-homogeneity

The stake of estimating the macro-homogeneity is to ensure that different pellets, coming from the same grinding test, share the same composition. Therefore, the scale of scrutiny in this case is 1 g, the mass of a given pellet.

8.3.1 Sampling protocol

For this protocol, the size of a sample is set to 1 g, because the scale of scrutiny is clearly defined in this case. The total ground powder mass obtained after the ball milling step is around 70 g, with respect to the vessel size, the filling ratios and the mixture composition. The number of samples needed actually depends on the homogeneity of the mixture itself. Indeed, a very few amount of samples is needed to characterize a very homogeneous mixture while a larger amount is required if the composition varies widely among the samples. As a first approach, ten samples of one gram were considered, which represents approximately 14% of the whole ground powder batch under investigation. In order to get a random sampling, the whole ground mixture was spread out on a plastic strip, as shown on figure 8.5, and divided into 40 compartments of equal sizes thanks to a measuring tape. All the compartments were indexed from 1 to 40 and 10 of them were randomly selected. Finally, a sample of one gram was randomly taken from each selected compartment.

8.3.2 Characterization method: helium pycnometry

Helium pycnometry was retained for measuring the composition of the 1 g samples taken from the different ground powder mixtures. Indeed, the 1 ml cell of the AccuPyc II 1340® equipment is perfectly adequate for characterizing samples of 1 g. As shown in section 8.2.2.1, the true density of a given sample can be used to determine its alumina content knowing the true density of both raw/ground powders taken individually (the grinding step has been shown to have no influence on the true density of the alumina and zirconia powders). The mass fraction, w_{sample} , of alumina within the sample can be deduced from their true density thanks to equation (8.7).

$$w_{\text{sample}} = \frac{\rho_{s,Al_2O_3} (\rho_{s,\text{sample}} - \rho_{s,ZrO_2})}{\rho_{s,\text{sample}} (\rho_{s,Al_2O_3} - \rho_{s,ZrO_2})} \quad (8.7)$$

where $\rho_{s,\text{sample}}$ is the sample's measured true density and ρ_{s,Al_2O_3} and ρ_{s,ZrO_2} have been measured in section 8.2.2.1.

Accordingly, the composition corresponding to each sample was measured for the M01, B01, B02 and B03 test conditions summarized in table 8.3. In order to check the consistency of the methodology for poorly homogeneous mixtures, another blend, denoted as M00, has been carried out. The M00 mixture contained the same mass of powder and the same composition than the other mixtures but was prepared intentionally heterogeneous by shaking manually, for only a few seconds, a cylindrical vessel containing the powder without pebbles. Then, the same sampling and characterization methods were performed with this mixture.

8.3.3 Estimation of the macro-homogeneity

For each grinding test investigated, the average alumina contents, $\bar{\mu}_\rho$, measured among the ten samples are given in table 8.3 with the corresponding standard deviations, ς_ρ . The coefficients of variation, CV_ρ are also calculated given in table 8.3.

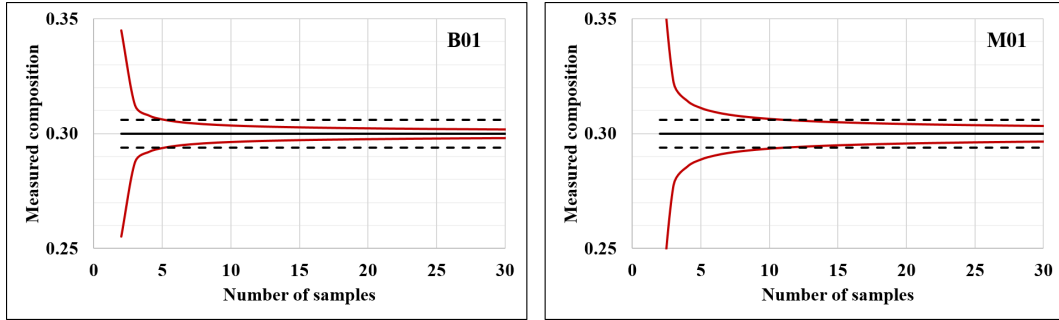
At first, the M00 test exhibits a very high standard deviation of 0.183, as expected. This consistent result shows that the procedure employed for estimating the homogeneity seems to be valid for poorly mixed blends. As a comparison, this standard deviation is still significantly lower than the variance of the worst possible mixture, $\varsigma_0 = 0.458$ given by equation (8.8) (Lacey, 1954).

$$\varsigma_0 = \sqrt{w(1-w)} \quad (8.8)$$

Table 8.3 shows that the ground powder mixtures, B01, B02 and B03 exhibit a better homogeneity ($CV_\rho < 2\%$) than the simple powder mixture M01 ($CV_\rho = 3.12\%$) and that in all cases the average

Table 8.3 – Results obtained for the macro-homogeneity of the mixing and co-grinding tests.

Test	M00	M01	B01	B02	B03
$\bar{\mu}_\rho$	0.325	0.288	0.295	0.277	0.306
ς_ρ	0.183	0.009	0.005	0.005	0.005
CV_ρ	51.2%	3.12%	1.57%	1.98%	1.63%


Figure 8.7 – Confidence intervals given by the Student law for a risk of 0.05 according to the number of samples considered for the M01 and B01 tests.

alumina weigh content is close to the target one set to 0.30 for the experiments. This indicates that the ball milling operation seems to provide a better mixture at pellets' scale, as compared to the Turbula mixer regarding the experimental conditions used. This result is even more interesting considering the fact that all the grinding tests were performed for shorter grinding times (1, 4 and 8 minutes for B01, B02 and B03, respectively) than the Turbula mixture (10 minutes for M01). This result does not necessarily comes from the grinder/mixer themselves but most probably from the increased number of particles in a given 1 g sample after grinding.

It should be noted that the standard deviations, given in table 8.3, only account for the variability between the measurements carried out for different samples. Thus, they cannot be taken as an uncertainty value of the alumina content, which must be calculated by combining the standard deviations associated to the values of ρ_{s,Al_2O_3} and ρ_{s,ZrO_2} that are involved in the composition calculation in equation (8.7). This may explain why the true mass fraction of the mixtures is not always included in the interval $[\bar{\mu}_\rho - \varsigma_\rho ; \bar{\mu}_\rho + \varsigma_\rho]$, which does not represent a confidence interval.

Supposing that the standard deviations measured in table 8.3 are close to the true standard deviations of the whole blends, we can estimate the number of samples needed for assessing the homogeneity and what is the confidence interval associated. Considering a normal distribution, the confidence interval associated to the average composition, $\bar{\mu}_\rho$, of a given blend and measured from a restricted number of samples, N , is given by equation (8.9).

$$I_C = \left[w - t_{S,1-\frac{\alpha}{2}}(N-1) \sqrt{\frac{\varsigma_\rho^2}{N}} ; w + t_{S,1-\frac{\alpha}{2}}(N-1) \sqrt{\frac{\varsigma_\rho^2}{N}} \right] \quad (8.9)$$

where $w = 0.30$ is the true composition of the blends and $t_{S,1-\frac{\alpha}{2}}(N-1)$ is the Student parameter associated to the risk α for a degree of freedom of $N-1$. This parameter can be found in a Student table.

The confidence intervals, given by the Student's law, for a risk $\alpha = 0.05$, are shown on figure 8.7 for the blends M01 and B01. The dotted horizontal lines correspond to an interval of $\pm 2\%$ around the true composition w . For the B01 mixture, it appears that a number of 10 samples is more than enough for ensuring a valid composition, with a maximal error of 2%. However, the number of samples for the M01 mixture should be at least 12 to justify the same precision level.

As a conclusion to this section, we showed that the co-grinding process allowed a good macro-homogeneity at a pellet scale with a coefficient of variation below 2%. On the other hand, the

Table 8.4 – Fraction of alumina observed on the BES-SEM pictures, z_{BSE} , as compared to the actual mass fraction of alumina, w , and to the corresponding surface fraction, z , of the pellets.

Test	z_{BSE}	w	z
M01	0.63 ± 0.01	0.30	0.60
B01	0.59 ± 0.01	0.30	0.54
B12	0.55 ± 0.00	0.30	0.42
B02	0.50 ± 0.01	0.30	0.44
B03	0.36 ± 0.01	0.30	0.46

standard mixing process, that do not involve grinding, gave a slightly higher coefficient of variation, around 3%, for the same mixture composition. However, it was not possible to compare two grinding conditions in terms of homogeneity at this scale of scrutiny. It can be considered that the variance attributed to the homogeneity of the mixture, ζ_{mix}^2 , at such a scale is negligible compared with the variance corresponding to the sampling protocol, ζ_{sam}^2 , and the characterization method, ζ_{cha}^2 .

8.4 Investigation of the microstructural homogeneity of the pellets

According to the results obtained in the previous section 8.3, another estimation of the homogeneity must be carried out at a much smaller scale in order to differentiate the grinding tests B01, B02 and B03. Therefore, the microstructural homogeneity of the pellets obtained after co-grinding the powders have been investigated in this section.

8.4.1 SEM images

Three green pellets were prepared for each grinding or mixing conditions M01, B01, B02, B03 and B12. An example of some pellets prepared and being introduced into the SEM equipment is provided on figure 8.5. The corresponding BSE images are shown on figure 8.6. From these pictures, the grey level indicates the local composition: alumina appears in dark while zirconia corresponds to lighter areas. In order to compute the alumina fraction, the grey level images were turned into black and white ones, thanks to the Otsu method (D. Liu et al., 2009). Then, assuming that each pixel corresponds to at least one particle, the alumina fraction is obtained from the ratio between the number of black pixels and the total number of pixels of a given picture. The average alumina fractions, z_{BSE} , obtained for each grinding condition are given in table 8.4. As it was already visible on figure 8.6, the alumina content seems to decrease with the grinding time despite the fact that all ground powders have the same alumina mass fraction of $w = 0.3$.

First, it should be noticed that the measured alumina fraction, z_{BSE} , does not correspond to the alumina mass fraction of the entire pellet but rather represents a surface fraction at the bottom surface of the pellets. This may explain why z_{BSE} decreases for longer grinding times. Indeed, the surface fraction of alumina within the blends depends on the fragmentation behavior of both powders during the ball milling step. The relationship between the alumina surface and the mass fractions of a binary mixture, containing alumina and zirconia powders, is given by equation (10).

$$z = \left[1 + \frac{d_{s,Al_2O_3}}{d_{s,ZrO_2}} \frac{\rho_{s,Al_2O_3}}{\rho_{s,ZrO_2}} \left(\frac{1}{w} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (8.10)$$

where $d_{s,i}$ is the average diameter of the surface particle size distribution of powder i and $\rho_{s,i}$ is its true density. This equation shows that the alumina surface fraction, z , depends on the ratio $d_{s,Al_2O_3}/d_{s,ZrO_2}$ which depends itself on the fragmentation behavior of each individual powder during the ball mill process. However, it should be noted that the surface fraction z as computed in equation (8.10) is not necessarily representative of the surface fraction z_{BSE} observed on SEM images even if their values seem correlated in 8.4. This matter is addressed in the paragraph below.

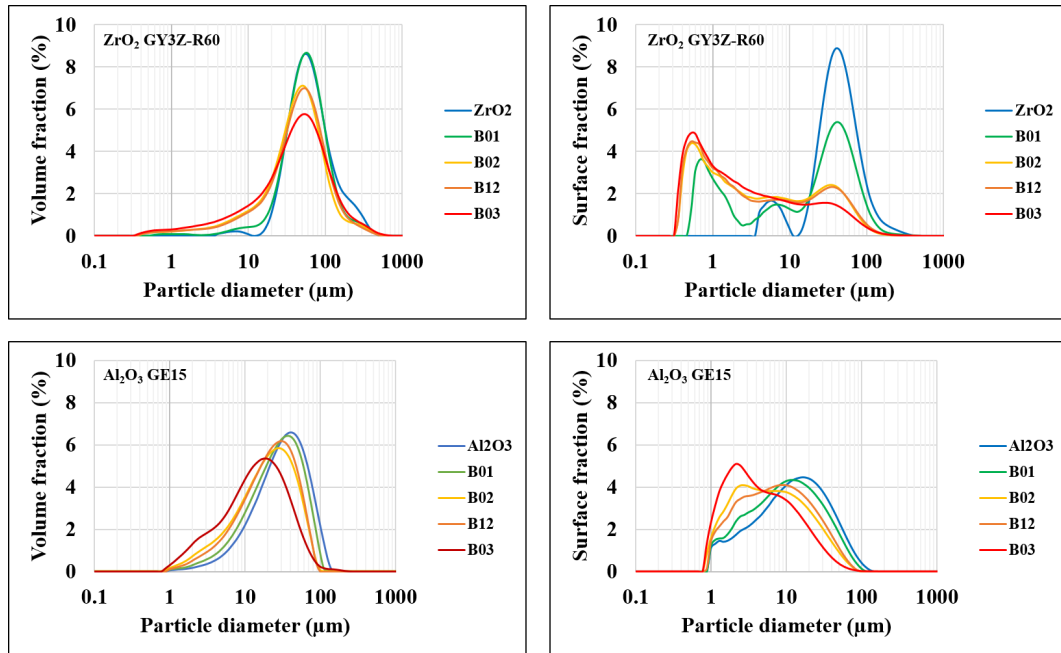


Figure 8.8 – Evolution of the particle size distribution in volume (left) and in surface (right) according to the grinding conditions for the zirconia (up) and the alumina (down) powders.

The zirconia and the alumina powders were ground separately under the B01, B02, B12 and B03 conditions, in order to assess the effect of grinding on their individual particle size distribution. The B12 grinding conditions can be considered roughly equivalent to B02 in terms of energy provided to the particles, since the number of vessel revolutions is the same. The evolution of the volume and surface particle size distribution for each powder are shown on figure 8.8. As expected, the particles are getting smaller according to the grinding time increase. In particular, the surface diameter of the zirconia particles significantly decreases after the ball milling operation as compared to that of the alumina powder. The surface fractions of alumina corresponding to a mass content of $w = 0.30$ were then computed for each grinding condition from equation (8.10), thanks to the mean surface diameter obtained for both powders. It is important to keep in mind that it is assumed that the fragmentation behavior of the powders during the ball milling operation was the same whether they are ground individually or in a co-grinding process. The results given in the last column of table 8.4 show that the surface fraction of alumina is expected to decrease during the co-grinding process, which is consistent with the SEM images shown on figure 8.6. Moreover, the comparison between the z_{BSE} and z values on table 8.4 suggests that observed surface fraction, z_{BSE} , is representative for the actual surface fraction, z , of the co-ground powder mixture.

However, such results should be considered with care since many aspects are not taken into account in the calculation of z_{BSE} . Indeed, the methodology employed considers that all the pixels corresponds either to an alumina or a zirconia particle, but the surface distributions presented on figure 8.8 shows that a large amount of particles of both powders have a diameter below 1.5 μm, which is the size of a given pixel on the SEM pictures. This becomes particularly critical after grinding. Moreover, the porosities, which represents around 50% in volume of the crude pellets, are not taken into account. Finally, we consider that the compaction of the powder may have an significant effect on the surface composition of the obtained images which has not been taken into account here. Indeed, the surface mean diameter of the powder blend does not necessarily corresponds to the average particle diameter observed at the surface of a compressed pellet.

Finally, in order to make sure that the composition z_{BSE} estimated from the method described above is related to the chemical composition of the areas shown on the pictures resumed on figure 8.6, the same areas of interest were analyzed and quantified by EDS regarding the Al and Zr

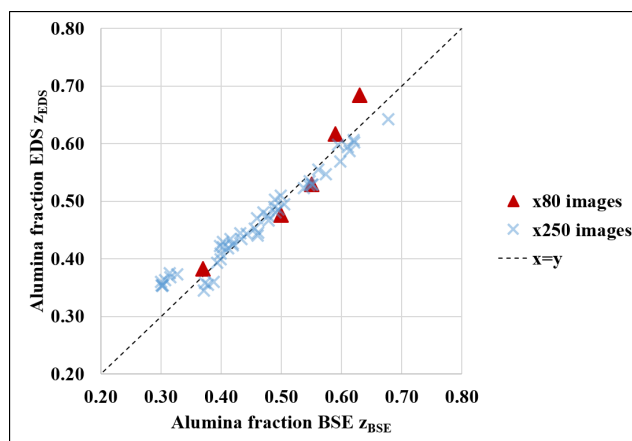


Figure 8.9 – Comparison between the alumina fraction measured at the surface of a pellet with BSE and EDX analysis. Images were captured at magnifications of $\times 80$ and $\times 250$ for each grinding condition.

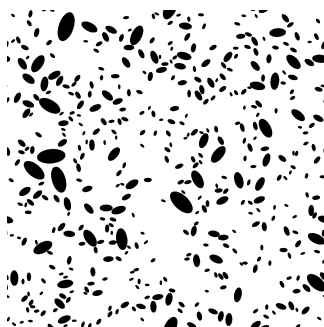


Figure 8.10 – Example of binary microstructure randomly generated on Matlab®.

elements. Then, for each pixel of the map, the aluminum content was calculated. The measured compositions, z_{EDS} , are compared to the ones obtained by BSE, z_{BSE} , on figure 8.9. On this figure, the crosses represent the data obtained from SEM areas taken at a higher magnification of $\times 250$. This complementary analysis was carried out in order to consolidate the results and to make sure that there is no bias introduced by the low resolution of the $\times 80$ SEM images. The resolution being $1.5\ \mu\text{m}$ per pixels for the $\times 80$ images and $0.6\ \mu\text{m}$ per pixel for the $\times 250$ ones, most of the particles are bigger than one pixel on the $\times 250$ images, according to the particle size distributions given on figure 8.8.

Figure 8.9 clearly shows that the alumina content from the areas considered and estimated from EDS or BSE approaches are very similar, whatever the surface composition of the pellet. Furthermore, it seems that there is no effect of the low resolution of the $\times 80$ SEM images on the obtained results. Therefore, the microstructure of the pellets can be investigated from the BSE images shown on figure 8.6.

8.4.2 Multi-scale analysis of area fractions

In this section, random black and white images were generated in order to check the consistency of the methodology. An example of an image generated with a Matlab® program, developed by (Tschopp et al., 2008), is given on figure 8.10. In this example, the surface fraction of black pixels was set to $z = 0.15$, the black ellipsoidal particles' size, location and orientation are randomly generated. The ellipsoidal shape was taken for this example in order to approach a real microstructure, as represented in figure 8.6, where the particles are not spherical.

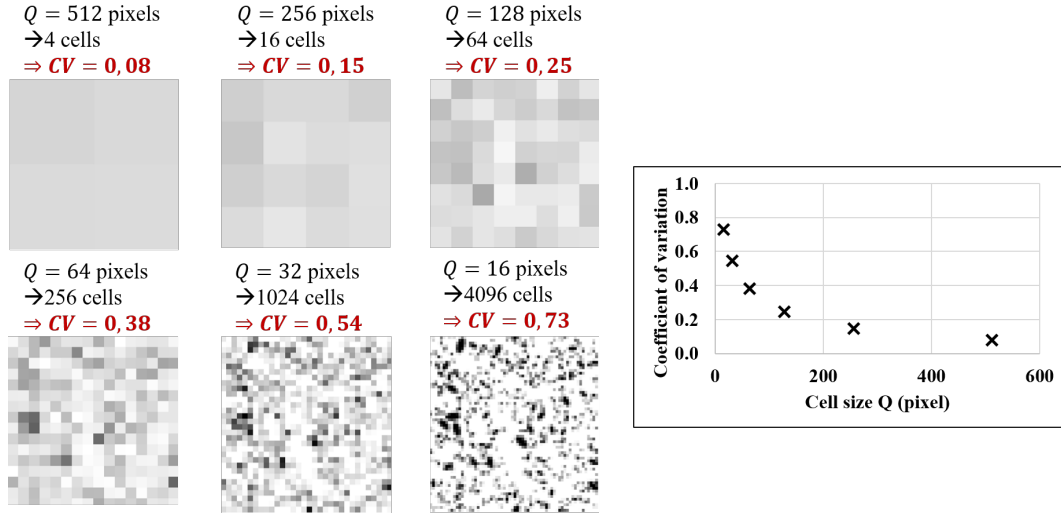


Figure 8.11 – Example of application of the MSAAF methodology applied to the fictive microstructure represented on figure 8.10.

The multi-scale analysis of area fraction (MSAAF) methodology consists in replacing a group of adjacent pixels, also called a cell, by one pixel representing the average value of the whole cell. An example applied to figure 8.10 is presented on figure 8.11, where the cell size, denoted as Q , can vary from 1 pixel (only one pixel for the whole image) to $L = 1024$ pixels. For each configurations represented on figure 8.11, the intensity of segregation associated to the scale of scrutiny Q can be assessed by calculating the coefficient of variation between the cells value. The evolution of the coefficient of variation associated to the fictitious microstructure shown on figure 8.10 as a function of the scale of scrutiny has been represented on the right side of figure 8.11. It appears that it is possible to define the maximal cell size providing a given coefficient of variation. For example, if the acceptability criteria is set to $CV = 6\%$, as in the pharmaceutical industry, this methodology gives the scale at which the microstructure can be considered as homogeneous. This scale corresponds to the scale of segregation. In such a method, it is more convenient to express the scale of scrutiny by the dimensionless ratio λ represented by equation (8.11), instead of using the cell size Q , as in figure 8.11.

$$\lambda = \frac{Q}{\bar{d}} \quad (8.11)$$

where \bar{d} is the average particle size on the images.

If the cell size becomes significantly lower than the mean particle size ($\lambda \ll 1$), then the measured variance will approach the maximal variance possible of a completely segregated mixture, ζ_0^2 , given by equation (8.12) (Lacey, 1954).

$$\zeta_0^2 = z_{BSE} \cdot (1 - z_{BSE}) \quad (8.12)$$

where z_{BSE} is the surface fraction observed on the image. The corresponding coefficient of variation is expressed by:

$$CV_0 = \frac{\zeta_0}{z_{BSE}} = \sqrt{\frac{1 - z_{BSE}}{z_{BSE}}} \quad (8.13)$$

In this case, the coefficient of variation measured for this scale does not reflect the microstructure of the image but mostly depends on its composition. Therefore, we must ensure that the scale λ is higher than 1, so that the coefficient of variation is a characteristic parameter describing the microstructural homogeneity.

On the other hand, if the cell size is sufficiently high, as compared to the mean particle size, the average number, \bar{n} , of particles per cells of surface Q^2 can be estimated by equation (8.14), where

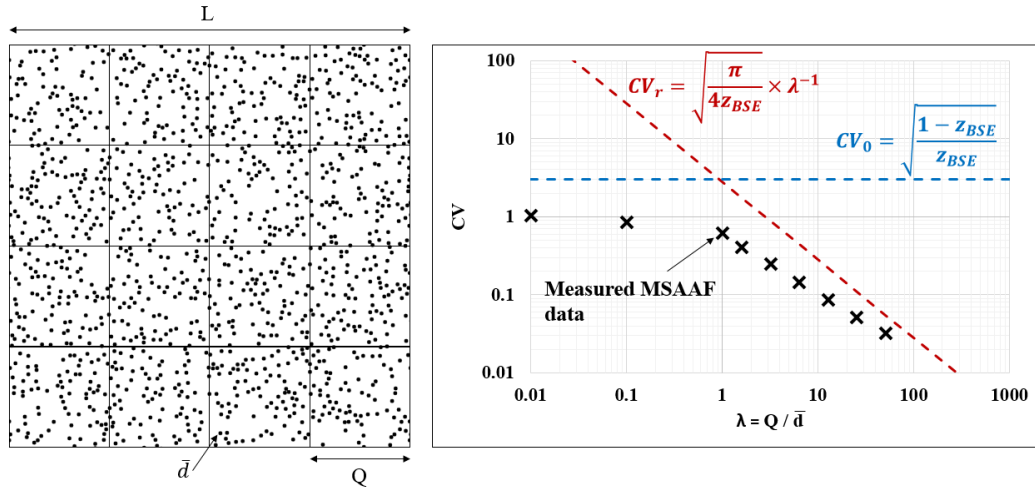


Figure 8.12 – Example of MSAAF carried out on a randomly generated microstructure.

the particles are considered spherical.

$$\bar{n} = \left(\frac{2Q}{\bar{d}} \right)^2 \cdot \frac{z_{BSE}}{\pi} = \frac{4}{\pi} z_{BSE} \lambda^2 \quad (8.14)$$

A perfect distribution of the microstructure at a given scale λ would imply that each cell of size Q included within the picture would contain an exact number of \bar{n} particles. But such perfect mixture conditions are not expected to happen in practice (Schofield, 1976). However, if we consider a random mixture, then the probability of obtaining a number n_i of particles in a given cell can be assessed by the Poisson law, represented by equation (8.15) (Spowart et al., 2001).

$$p(n_i) = \frac{\bar{n}^{n_i} \times \exp(-\bar{n})}{n_i!} \quad (8.15)$$

It can be demonstrated that the standard deviation, ς_r , associated to such a Poisson distribution is simply given by equation (8.16).

$$\varsigma_r = \sqrt{\bar{n}} \quad (8.16)$$

This means that the corresponding coefficient of variation of a randomly dispersed microstructure is given by equation (8.17).

$$CV_r = \frac{1}{\sqrt{\bar{n}}} \quad (8.17)$$

Finally, the coefficient of variation associated to the Poisson distribution at a given scale $\lambda \gg 1$ can be expressed by combining equations (8.18) and (8.14):

$$CV_r(\lambda) = \sqrt{\frac{\pi}{4z_{BSE}}} \cdot \lambda^{-1} \quad (8.18)$$

An example of MSAAF was carried out on a randomly generated image of 1024×1024 pixels, containing circular black particles whose diameter is 10 pixels. The results are shown on figure 8.12, where the crosses represent the coefficient of variation measured for various scales λ and the dotted lines represent the two asymptotic behavior represented by equations (8.13) and (8.18). As expected, the measured CV approaches CV_0 when $\lambda \ll 1$ and CV_r when $\lambda \gg 1$.

8.4.3 Comparison of the grinding conditions in terms of microstructure of the pellets

Finally, the SEM pictures obtained on the different green pellets made from various grinding conditions can be compared in terms of microstructural homogeneity by employing the MSAAF

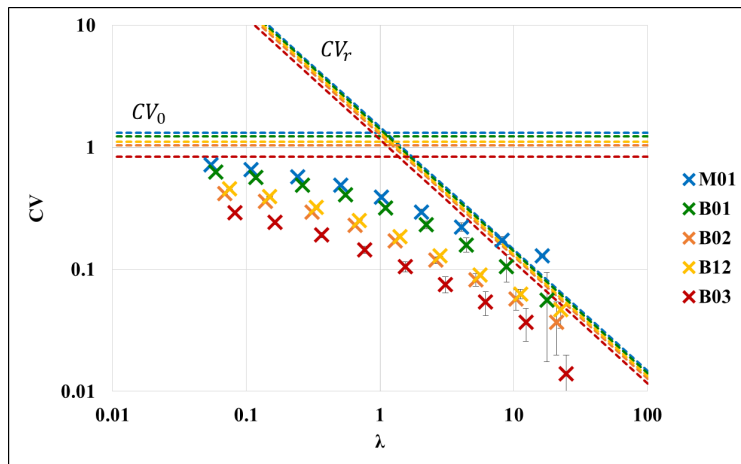


Figure 8.13 – MSAAF analysis presented for various grinding conditions, the error bars represent the standard deviations between three pellets of the same grinding test.

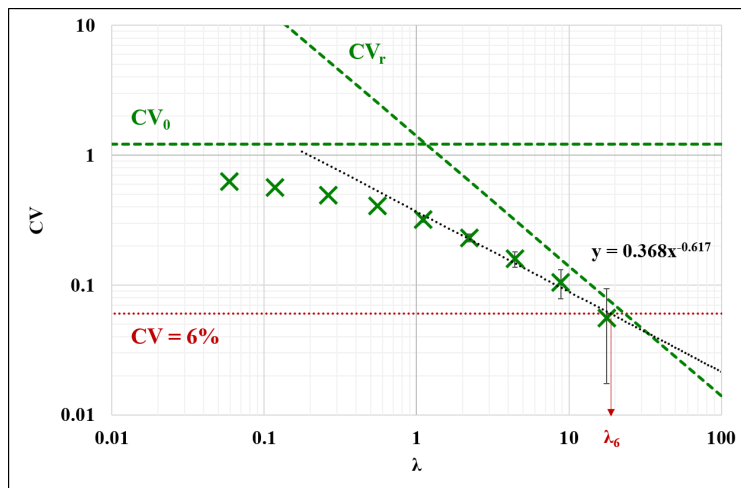


Figure 8.14 – MSAAF obtained for the B01 grinding test.

method described just above. Before applying this method, the mean particle size \bar{d} observed on each picture must be defined, in order to be able to express the scale λ . This was done by measuring the mean particle diameter observed on each SEM picture. 25 particles diameters were measured per pellets with the ImageJ® (NIH, Bethesda, USA) software. Since three pellets were prepared per grinding conditions, this means that the average particle diameters were computed from 75 measurements. The value of \bar{d} taken for each grinding condition are summarized in table 8.5. The MSAAF measurements are represented on figure 8.13. The kind of representation, focusing on the B01 grinding condition alone is shown on figure 8.14. It appears that the measured data are quite consistent with the two asymptotical behaviors represented by the dotted lines and given by equations (8.13) and (8.18). However, equation (8.18) representing the behavior of a random mixture depends on the mean particle diameter, \bar{d} , which has not been determined very precisely. Therefore, the proximity between the MSAAF data and the CV_r should be interpreted with care.

It is also interesting to note that the MSAAF curves are located lower on the graph as the grinding time increases. Indeed, for a given scale λ , the M01 pellets exhibits the highest coefficient of variation, while the B03 one exhibits the lowest. Concerning the B02 and B12 tests, they present similar MSAAF curves, this was expected since they both correspond to similar energetic conditions (100 vessel's revolutions) for grinding.

Table 8.5 – Scale of acceptability corresponding to a coefficient of variation of 6% for each grinding condition.

Test	λ_6 (–)	Q_6 (μm)	W_6 (μg)	W_6 (–)
M01	112	4515	~ 1300	2.6
B01	19	701	~ 50	4.0
B12	13	378	~ 7	4.9
B02	9	285	~ 5	5.0
B03	5	127	~ 0.5	5.9

The scale of acceptability, λ_6 at which a coefficient of variation of 6% is reached can be deduced from the MSAAF data presented on figure 8.13, for each grinding condition. The specific value of 6% was chosen because it is the most common criteria used in the pharmaceutical industry. However, any other criteria can be chosen instead, without modifying the methodology. The value of λ_6 can be estimated by extrapolating the measured data with a power law fit. Since the MSAAF curves exhibit two asymptotical behaviors, the power law fit was computed for the values where $\lambda > 1$ only, as represented on figure 8.14. This shows that the limit of acceptability should be chosen according to the range of the λ values observed. Indeed, a limit of 1% is never reached for the range of λ investigated, which means that the extrapolation is highly uncertain. The obtained values of λ_6 for each grinding condition are summarized in table 8.5. Then, the corresponding cell size, Q_6 , can be computed from the particles' diameters measured previously, the results being also resumed in table 8.5.

Table 8.5 shows that the scale of scrutiny needed to get a coefficient of variation of 6% decreases with the grinding time. This means that co-grinding the powders allows an homogenization of the powders at a finer scale. For example, a square cell of 127 μm , taken randomly at the surface of a pellet prepared with powders ground in the B03 conditions, can be considered as representative of the overall surface composition of the pellet with a margin of error of 6%.

The obtained scales of acceptability, Q_6 , correspond to the lengths of squared cells observed at the surface of the pellets. In order to be able to compare these results to the macroscopic scale investigated in section 8.3, they can be converted into sample mass from equation (8.19).

$$W_6 = \rho_{\text{pellet}} \times Q_6^2 \times q \quad (8.19)$$

where ρ_{pellet} is the apparent density of a given pellet whose dimensions were measured with a caliper and q represents the depth over which the composition can be considered equal to the measured surface composition. For this approximate calculations, we considered a value of $q = 20 \mu\text{m}$, which roughly corresponds to the diameter of a given particle. The results are given on table 8.5. Even if these values are only approximations, they are significantly lower than the macro and intermediate scales investigated before in this paper.

Finally, the homogeneity index, H_6 proposed by Buslik can be computed from equation (8.3), the results being resumed in the last column of table 8.5. This index gives an indicator about the evolution of the homogeneity according to the grinding time. It appears clearly that the microstructural homogeneity is significantly improved by the co-grinding process, as compared to a single drum mixing procedure represented by the M01 test and that the homogeneity continued to improve during the first minutes of grinding.

Concerning the B02 and B12 co-grinding tests, it appears that B02 conditions provide a slightly better homogeneity index than the one obtained for the B12 conditions. This means that the B02 test is better mixed in terms of microstructure despite the fact that the number of vessel revolution are the same (2 minutes at 50 rpm for B12 and 4 minutes at 25 rpm for B02). These results suggest that the number of revolution is not the most relevant parameter that governs the microstructural homogeneity of the pellets. The evolution of the computed scales of acceptability, Q_6 , according to the grinding time is represented on figure 8.15. It appears that the data can be interpolated using a power law, represented by the dotted line. This suggests that the microstructure of the pellets made from co-ground powders seem to depend mainly on the grinding time rather than on the number of vessel's revolutions. It should be noted that this is only valid for the range of rotational speed

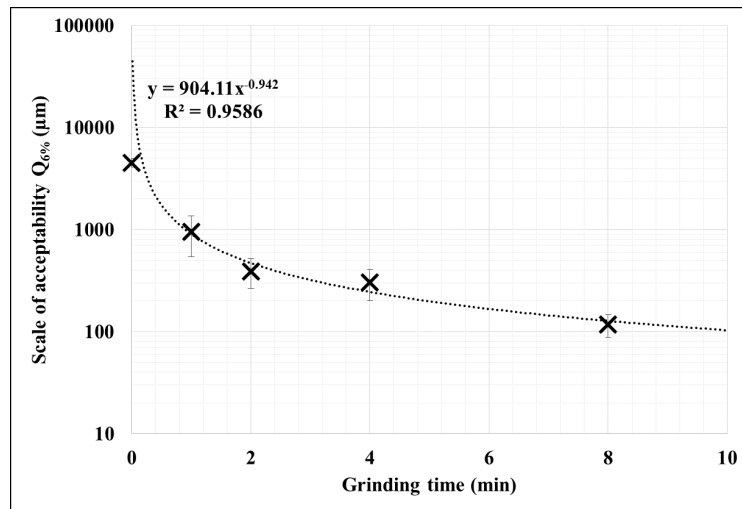


Figure 8.15 – Evolution of the scale of acceptability, $Q_{6\%}$, of the crude pellets, according to the grinding time.

investigated (25 and 50 rpm), which both correspond to the same rolling regime of the pebbles within the rotating vessel. figure 8.15 also suggests that the microstructural homogeneity is improved significantly during the first minutes of grinding and becomes almost stable beyond 2 minutes.

8.5 Conclusions and perspectives

In this paper, various co-grinding conditions were compared in terms of resulting homogeneity at different scales. In section 8.3, we showed that the mixing of powders operated in a ball mill allows an improvement in terms of macro-homogeneity as compared to the use of a simple drum mixer. Indeed, the co-grinding process systematically gives pellets of 1 g of the same composition with a margin of error below 2%. However, no difference was observed between the various grinding tests at such a macroscopic scale, which makes it impossible to investigate the effect of the grinding time on the homogeneity of resulting ground powder. This can be interpreted in two main ways :

- the most homogeneous mixture theoretically possible is achieved after only one minute of grinding,
- or the evolution of the homogeneity at this scale becomes negligible as compared to the variance associated to the sampling procedure or to the characterization method.

For both interpretations, this means that the variance observed at this scale of 1 g is not the most relevant for describing the homogeneity of the co-ground powders.

The methodology employed for estimating the homogeneity in this section 8.3 is the standard approach, based on Danckwerts's definitions of the scale and intensity of segregation. Such method is described schematically on figure 8.16 and relies on the scale of scrutiny considered, which has to be defined at first. Then, the sampling procedure and the characterization method are defined in order to estimate the homogeneity from the variance observed. In this paper, this method failed to differentiate the grinding conditions in terms of homogeneity. Indeed, the measured variance did not seem to vary according to the grinding time. This shows the limitations of the standard methodology described on figure 8.16. Indeed, the homogeneity measured by this approach only makes sense if the scale of scrutiny is adequate, but not only such scale is rarely known in advance but it is susceptible to vary according to the operating conditions. In the particular case of powder mixtures prepared by co-grinding, the scale of scrutiny varies with the particle size, which is expected to decrease according to the grinding time.

The grinding tests were finally compared by investigating the microstructure of green pellets obtained by compacting the co-ground powders. A reverse method, based on the MSAAF analysis, was developed and is schematized by the dotted lines on figure 8.16. Such method provides a homogeneity

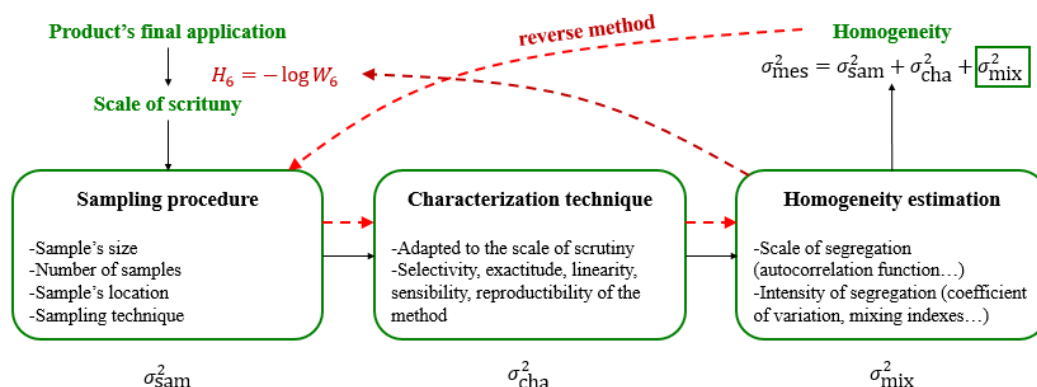


Figure 8.16 – Schematic representation of the common methodology leading to the estimation of the homogeneity of a given powder mixture.

index, H_6 , associated to the scale, W_6 , at which the pellets can be considered as acceptable in terms of homogeneity. The scale W_6 , measured from SEM images is closely related to the actual scale of segregation of the mixture as defines by Danckwerts (P. V. Danckwerts, 1952).

This time, a clear variation was observed between the different co-grinding conditions investigated. It appeared that the scale of acceptability, corresponding to a coefficient of variation of 6%, evolved almost inversely with the grinding time. This mean that the co-grinding process allows a better microstructural homogenization, in particular during the first minutes of grinding.

Now that the scale of acceptability, W_6 , has been estimated, a deeper analysis can be carried out by investigating more precisely the homogeneity at the relevant scale of scrutiny. For example, for the B02 co-grinding condition, whose scale of acceptability was estimated at around 300 μm , the homogeneity can be estimated in more details from SEM pictures taken at a magnification around $\times 400$, which approximately corresponds to an image dimension of 300 μm with a much better resolution than the one obtained at $\times 80$. The optimal number of $\times 400$ SEM picture needed to estimate correctly the homogeneity can be obtained from the t-Student or the χ^2 laws, knowing that the coefficient of variation at such scale is near 6% (Massol-Chaudeur, 2000). Then, the standard procedure, shown on figure 8.16, can be estimated from such images. This complementary analysis, in addition to be more precise thanks to the finer resolution of the images, may also include an estimation of the scale of segregation by studying the autocorrelation function of the pellets at this scale, as done previously by Mayer-Laigle (Mayer-Laigle et al., 2011). Thus the methodology described in this paper, and more precisely in section 8.4, can be seen as a preliminary analysis providing the most relevant scale for investigating the microstructural analysis.

For future works, it would be of a great interest to investigate the relation found between the scale of acceptability and the co-grinding time into more details. In particular, the obtained results could be compared to mixing kinetics models. Grinding kinetics models could also be used to predict the evolution of the particle size distribution according to the grinding time. This may provide meaningful informations concerning the particle size and the scale of acceptability at a given composition.

Nomenclature

Symbol	Parameter	Usual units
Latin letters		
C	Concentration	g cm^{-3}
CV	Coefficient of variation	-
\bar{d}	Average particle diameter (on SEM images)	μm
d_s	Average diameter of the surface particle size distribution	μm
H_i	Homogeneity index corresponding to a CV of $i\%$	-
J	Pebbles filling ratio	-
n	Number of particles in a given cell	-
\bar{n}	Average number of particles in a given cell	-
$p(n_i)$	Probability of obtaining n_i particles in a given cell	-
Q	Cell size	pixel
q	cell depth	μm
t	Grinding time	min
t_S	Student parameter	-
U	Powder level	-
V_i	Volume of the element i	ml
w	Mass feaction of alumina	-
W_i	Mass of a samble providing a CV of $i\%$	μg
z	Surface fraction of alumina	-
Greek letters		
ε_g	Pebbles bed porosity	-
η_{Al/Al_2O_3}	Mass of aluminium atoms in alumina	-
η_{Zr/ZrO_2}	Mass of zirconium atoms in zirconia	-
λ	Dimensionless cell size	-
$\bar{\mu}$	Average composition measured	-
ρ_{pellet}	Apparent density of a pellet	g cm^{-2}
ρ_s	True density of the powder	g cm^{-2}
ς	Standard deviation of the measured composition	-
ς^2	Variance of the measured composition	-
Ω	Rotational speed of the vessel	rpm
Indexes		
0	Relative to a segregated mixture	
BSE	Measured by BSE	
cha	Relative to the characterization method	
EDS	Measured by EDS	
ICP	Measured by ICP	
mes	Measured	
mix	Relative to the mixture	
r	Relative to a random mixture	
sam	Relative to the sampling protocol	
ρ	Measured by helium pycnometry	

Conclusion intermédiaire et mise en perspective des travaux

9.1 Conclusions sur l'étude du procédé de co-broyage

Dans cette partie, le procédé de co-broyage a été étudié sous différents aspects. Les travaux se sont d'abord appuyés sur le modèle rhéologique développé dans la partie I afin de prédire l'évolution de la coulabilité de la poudre au cours du broyage. Les résultats théoriques et expérimentaux obtenus montrent que l'indice d'écoulement de la poudre d' Al_2O_3 G broyée diminue drastiquement dans les dix premières minutes de broyage avant de se stabiliser. Cette stabilisation s'explique d'une part par le fait que l'indice d'écoulement varie de moins en moins avec la taille des particules à mesure que celle-ci diminue, à cause de la relation sous forme de loi puissance entre la coulabilité et le nombre de Bond granulaire, et d'autre part car les grains semblent progressivement atteindre la taille minimale que l'on peut obtenir dans un tel équipement avec cette poudre. L'étude des fonctions de sélection et de broyage montre effectivement que le broyeur à boulets agit principalement sur les plus grosses particules de 50 à 500 micromètres. Ces derniers se désagglomèrent pour donner des grains de l'ordre du micromètre ou de la dizaine de micromètres. On peut alors plutôt parler de désagglomération ou de micronisation de la poudre.

Nous avons également montré qu'il était possible de reproduire des conditions de broyage similaires dans des jarres de tailles différentes. Les critères de changement d'échelle obtenus sont basés sur la conservation de groupes adimensionnels identifiés par analyse dimensionnelle de l'équipement. Parmi eux, on retrouve des similitudes géométriques qui renvoient au dimensionnement de la jarre et des galets, des facteurs de remplissage qui définissent la quantité de poudres et de galets à introduire et enfin, des similitudes dynamiques qui permettent de définir les conditions opératoire de broyage. En particulier, la vitesse de rotation de la jarre doit être ajustée selon son diamètre de façon à conserver le nombre de Froude. En revanche, la coulabilité des poudres broyées ne semble pas dépendre du nombre de rotations de la jarre, mais plutôt du temps de broyage. Ce dernier résultat suggère que la fragmentation des grains n'est pas due à l'impact périodique des galets projetés à la surface du lit de poudre, mais plutôt aux mécanismes de cisaillement qui se produisent lors du frottement entre les galets au sein de la jarre. Du fait de la présence de tels mécanismes, les propriétés des poudres broyées sont nettement influencées par la surface totale développée au sein du lit de galets. Ainsi, les galets de broyage doivent également être dimensionnés en fonction du diamètre de la jarre. Enfin, la présence de mécanismes de fragmentation par cisaillement est cohérente avec le régime de rotation du lit de galets dans la jarre qui correspond à un régime de roulement ou de cascade. L'étude vélocimétrique du mouvement des galets dans les jarres de 1 et 2 litres permet justement d'estimer que le lit de galet s'écoule suivant un régime de roulement pour des nombre de Froude inférieurs à 0.13, puis suivant un régime de cascade au delà, quel que soit le volume de la jarre. De

plus, l'étude met en évidence l'importance d'ajuster les différents facteurs de remplissages de poudre et de galets afin de permettre une transition d'échelle cohérente.

Finalement, l'homogénéité des poudres obtenues par co-broyage a été étudiée à différentes échelles d'observations. On peut noter que la situation étudiée dans ce chapitre ne correspond pas tout à fait à celle rencontrée dans un procédé MiMAS classique puisque les pastilles sont directement pressées après le premier co-broyage, sans mélange de dilution. L'objectif de ce chapitre étant plutôt d'estimer l'impact du procédé de co-broyage sur l'homogénéité des poudres obtenues. Quelle que soit l'échelle considérée, il apparaît que le broyeur à boulets permet effectivement de produire un mélange plus homogène que celui obtenu dans un simple mélangeur à tambour. A une échelle macroscopique, c'est à dire à l'échelle d'une pastille de 1 g, les mélanges de zircone et d'alumine obtenus par co-broyages apparaissent tous homogènes avec un coefficient de variation inférieur à 2%. Une méthode inverse a été développée afin de pouvoir comparer le niveau d'homogénéité microstructural de pastilles réalisées à partir de poudres co-broyées dans différentes conditions. Un indice d'homogénéité, H_6 , est ainsi calculé à partir du traitement d'images MEB prises à la surface des pastilles crues réalisées. Cette méthode permet de montrer que le co-broyage améliore la répartition des phases à l'échelle microscopique. En particulier, l'homogénéité des pastilles semble s'améliorer avec le temps de broyage suivant une loi puissance. Pour des co-broyages d'alumine et de zircone, la microstructure semble s'homogénéiser rapidement dans les cinq premières minutes de broyage, avant de se stabiliser. Finalement, l'échelle d'acceptabilité, qui correspond à l'échelle à laquelle le mélange peut être considéré comme homogène, semble se stabiliser autour de $100 \mu\text{m}^2$ au bout de dix minutes de broyage. Comme pour la coulabilité, l'évolution de homogénéité des poudres co-broyées ne semble pas être gouvernée par le nombre de révolution de la jarre, mais simplement par le temps de broyage. Ce résultat traduit le fait que le mélange ne résulte pas du mouvement périodique des galets dans la jarre mais dépend bien de mécanismes locaux qui prennent place au sein même du lit de poudres.

Dans les paragraphes suivants, certains points complémentaires qui n'ont pas été traités dans les articles sont discutés en proposant des perspectives aux travaux réalisés.

9.2 Prédire la coulabilité d'un co-broyage

Dans la partie I, le chapitre 4 a permis de montrer qu'il est possible de prédire la coulabilité d'un mélange de poudre à partir des propriétés des différentes poudres élémentaires qui le constituent. Le modèle développé dans ce chapitre semble également fonctionner pour des poudres co-broyées, à condition de connaître les propriétés des poudres élémentaires broyées dans les mêmes conditions. Cette dernière condition complique lourdement la procédure expérimentale dans le cas où l'on s'intéresse à la fois à l'influence de la teneur du mélange et au temps de broyage. En effet, la connaissance de l'évolution de l'indice d'écoulement d'une poudre co-broyée en fonction de sa composition nécessite de réaliser deux broyages de poudres élémentaires seules par temps de broyage considéré. Cette procédure expérimentale peut être très largement allégée en utilisant les résultats présentés au chapitre 6 qui montrent qu'il est possible de prédire l'évolution de la distribution granulométrique des poudres en fonction du temps de broyage. En effet, en combinant les résultats obtenus dans ces deux chapitres, il est possible de prédire l'évolution de la coulabilité de poudres co-broyées en fonction de leur composition et du temps de broyage, simplement à partir des propriétés des poudres élémentaires brutes. Ce modèle nécessite au préalable de connaître la valeur des coefficients de la loi puissance, α et β , ainsi que les fonctions de sélection, S , et de broyage, B , des deux poudres, dont l'estimation est présentée au chapitre 6 pour la poudre d' Al_2O_3 G. Une telle démarche est représentée schématiquement sur la figure 9.1. On peut noter que l'on suppose toujours que seule la distribution granulométrique des poudres varie au cours du broyage et que la masse volumique vraie, la constante de Hamaker ainsi que la taille des aspérités restent constants. Dans le cas des poudres d'alumine et de zircone, cette hypothèse semble valide pour la constante de Hamaker et la masse volumique mais reste à vérifier pour la taille des aspérités. De plus, la démarche proposée sur la figure 9.1 présuppose que les deux poudres se comportent lors du co-broyage de la même façon que lors de broyages simples. En particulier, leurs fonctions de sélection et de broyage respectives sont supposées identiques à celles mesurées lorsque les poudres sont broyées individuellement.

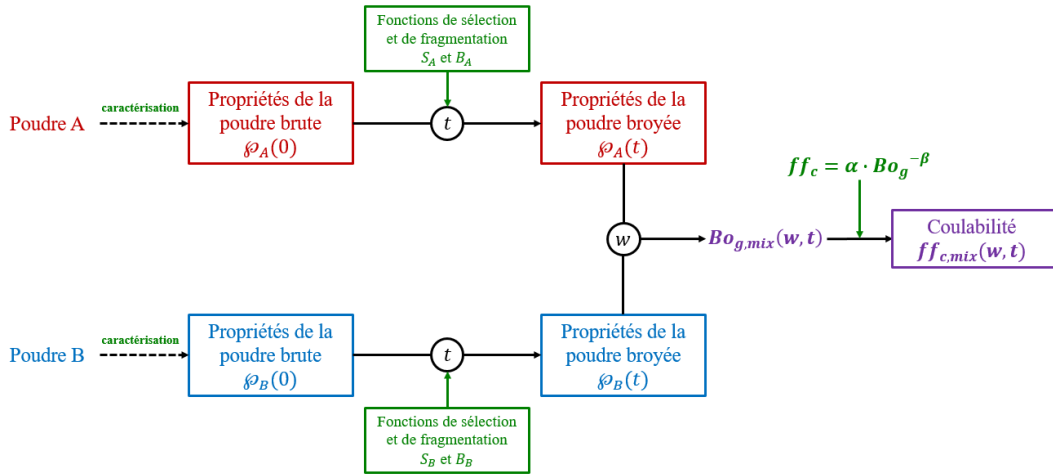


Figure 9.1 – Représentation schématique de la démarche permettant de prédire la coulabilité d'un co-broyage en fonction de sa composition, w , et du temps de broyage, t . Les informations en vert représentent les prérequis nécessaires pour appliquer la démarche.

9.3 Énergie de fragmentation des grains

Il apparaît dans les chapitres 7 et 8 que l'évolution de la coulabilité et de l'homogénéité des poudres co-broyées ne semble pas être gouvernée par le nombre de révolutions réalisées par la jarre, mais plutôt par le temps de broyage. Ainsi, dans l'analyse dimensionnelle, le temps de broyage, t , a été adimensionnalisé sous la forme d'un nombre de fragmentations, $n_f = t/\tau_0$, plutôt que sous la forme d'un nombre de révolutions. Le temps τ_0 dépend des propriétés mécaniques des grains et correspond au temps caractéristique nécessaire pour fractionner une particule donnée. Ce temps caractéristique peut être relié à la contrainte seuil de rupture des grains, σ_0 , qui représente la contrainte minimale nécessaire pour fractionner la particule, à partir de l'équation (9.1) où g est l'accélération de la pesanteur et ρ_s est la masse volumique vraie de la poudre.

$$\sigma_0 = \rho_s \cdot (g \cdot \tau_0)^2 \quad (9.1)$$

Il est intéressant de noter que le temps caractéristique de fragmentation τ_0 semble lié à la fonction de sélection de la poudre S_i , exprimée en min^{-1} et définie au chapitre 6 comme la constante de vitesse associée à la fragmentation d'une particule de la classe i . En effet, la fonction de sélection S_i peut être interprétée comme la fraction massique de particules appartenant à la classe de taille i , qui sont broyées par unité de temps. On peut donc relier ces deux paramètres avec l'équation (9.2), en discrétisant le temps caractéristique τ_0 en fonction de la classe de taille i .

$$\tau_{0,i} \sim \tau'_{0,i} = \frac{1}{S_i} \quad (9.2)$$

Dans cette équation, $\tau'_{0,i}$ est un temps caractéristique qui renvoie à l'ensemble de la classe de taille i et qui est vraisemblablement lié au temps caractéristique des particules individuelles $\tau_{0,i}$. Le tableau 9.1 présente les temps caractéristiques $\tau'_{0,i}$ obtenus à partir des valeurs de la fonction de sélection S_i calculées pour la poudre d' Al_2O_3 G, dans le chapitre 6, où la distribution granulométrique est définie sur 8 classes de tailles. On constate que le temps caractéristique correspondant aux particules les plus fines est nettement supérieur à celui correspondant aux plus gros agglomérats. En particulier, $\tau'_{0,i}$ est de l'ordre des temps de broyages réalisés dans cette thèse pour des grains de taille supérieure à $18,7 \mu\text{m}$, et nettement plus élevé pour des particules plus fines.

La connaissance du lien qui relie les temps caractéristiques $\tau_{0,i}$ et $\tau'_{0,i}$ permettrait ainsi de donner une valeur au temps caractéristique de fragmentation des grains à partir de la fonction de sélection. Cela permettrait notamment de calculer la valeur du nombre adimensionnel de fragmentation, n_f . Enfin, la contrainte seuil de fragmentation $\sigma_{0,i}$ d'un grain de taille i , pourrait finalement être calculée

Table 9.1 – Fonction de sélection, S_i et temps caractéristique, τ'_0 relatifs à chaque classe de taille de grains de la poudre d' Al_2O_3 G.

Classe de taille (μm)	S_i (min^{-1})	$\tau'_{0,i}$ (min)
66.9 - 454	0.25	4
35.3 - 66.9	0.15	7
18.7 - 35.3	0.07	14
9.86 - 18.7	0.04	23
5.21 - 9.86	0.03	36
2.75 - 5.21	0.01	80
1.45 - 2.75	0	-
< 1.45	0	-

à partir de l'équation (9.1). L'évolution de $\sigma_{0,i}$ en fonction de la taille des grains permettrait de donner des indications sur le phénomène de fragmentation lui-même. On peut par exemple relier σ_0 à l'énergie spécifique de rupture e qui intervient dans les lois énergétiques de fragmentation de Rittinger, Bond ou Kick, exposées au chapitre 1.4.1.3.

9.4 Évolution de la taille des grains et homogénéité

Le chapitre 8 a permis de mettre en évidence le lien entre la taille des grains et l'homogénéité microstructurale des pastilles préparées à partir de co-broyage de poudres. En effet, à une échelle donnée, Q , on a montré que le coefficient de variation, $CV_{r,Q}$, d'un mélange aléatoire de composition surfacique z , pouvait être estimé à partir du diamètre moyen, d , des particules observées à la surface des pastilles, suivant l'équation (9.3).

$$CV_{r,Q}(d) = \sqrt{\frac{\pi}{4 \cdot z}} \cdot \frac{d}{Q} \quad (9.3)$$

où z représente la composition surfacique du mélange, dépend également de la taille des grains qui le constituent. En effet, pour un mélange binaire de poudres A et B, la composition surfacique, z , du composé A peut s'exprimer à partir de la composition massique w de A dans le mélange, connaissant le diamètre de moyen de la distribution en surface des deux poudres, qui correspond également au diamètre de Sauter d_s , ainsi que leur masse volumique vraie, ρ_s (voir équation (9.4)).

$$z(t) = \left[1 + \frac{d_{s,A}(t) \cdot \rho_{s,A}}{d_{s,B}(t) \cdot \rho_{s,B}} \left(\frac{1}{w} - 1 \right) \right]^{-1} \quad (9.4)$$

Sachant que la composition massique, w , reste constante au cours du broyage et en faisant l'hypothèse que la masse volumique vraie des poudres A et B ne change pas (ce qui a été vérifié pour les poudres d' Al_2O_3 G et ZrO_2 G), on peut voir dans l'équation (9.4) que l'évolution de la composition surfacique, z , au cours du temps de broyage ne dépend que de l'évolution de la taille des deux poudres A et B. Il apparaît donc que le coefficient de variation théorique d'un mélange aléatoire à l'échelle d'observation Q , peut être exprimé comme une fonction de la taille des grains $d(t)$ et de sa composition surfacique, z , comme le montre l'équation (9.3). Étant donné $d(t)$ et $z(t)$ dépendent directement du temps de broyage, on peut exprimer $CV_{r,Q}$ comme une fonction du temps de broyage à travers l'équation (9.5)

$$CV_{r,Q}(t) = \sqrt{\frac{\pi}{4 \cdot z(t)}} \cdot \frac{d(t)}{Q} \quad (9.5)$$

En première approximation, on peut considérer que la taille moyenne des grains observés $d(t)$ suit une loi de mélange linéaire : $d(t) = z \cdot d_{s,A}(t) + (1 - z)d_{s,B}(t)$.

De plus, nous avons également montré dans le chapitre 6 que l'évolution du diamètre de Sauter d'une poudre au cours du temps de broyage pouvait être déduite à partir d'un modèle cinétique basé sur la résolution du bilan de population dans chaque classe de taille. En combinant ces deux

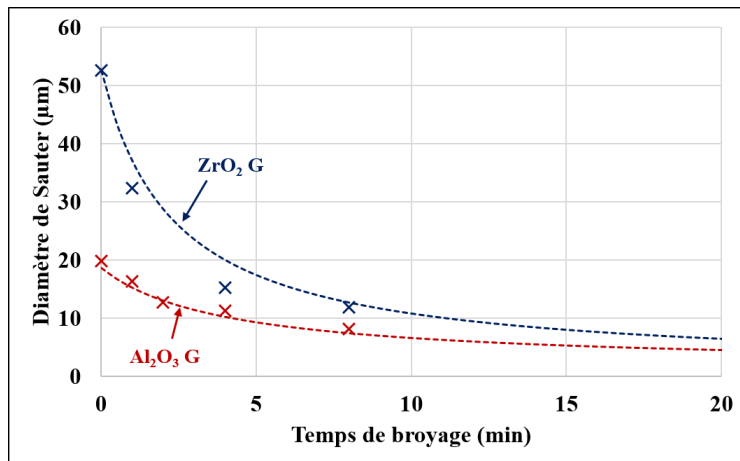


Figure 9.2 – Évolution du diamètre de Sauter des poudres l' Al_2O_3 G et ZrO_2 G en fonction du temps de broyage. Les croix représentent les données expérimentales, tandis que les courbes pointillées correspondent aux résultats prédits à partir de la distribution granulométrique initiale des poudres, par le modèle cinétique de broyage.

résultats, il semble donc possible d'estimer l'évolution de l'homogénéité microstructurale des pastilles en fonction du temps de broyage.

L'évolution du diamètre de Sauter de la poudre d' Al_2O_3 G en fonction du temps de broyage a déjà été étudiée au chapitre 6 (voir figure 6.9, pour $n = 38$). La même procédure a été appliquée afin de prédire l'évolution du diamètre de Sauter de la poudre de ZrO_2 G. Pour ce faire, les broyages réalisés dans les conditions B01, B02 et B03, correspondant respectivement à un temps de broyage de 1, 4 et 8 min à une vitesse de rotation de 25 rpm, ont été utilisés afin de calculer les fonction de sélection S_{ZrO_2G} et de broyage B_{ZrO_2G} de la poudre de ZrO_2 G. Toutefois, il est à noter que plus de points expérimentaux seraient nécessaires afin d'estimer S_{ZrO_2G} et B_{ZrO_2G} avec une précision acceptable. Par exemple, sept points ont été utilisée pour la poudre d' Al_2O_3 G au chapitre 6, contre seulement trois ici. Néanmoins, les résultats obtenus semblent suffisants pour prédire l'évolution du diamètre de Sauter de ces deux poudres au cours des premières minutes de broyage. Les prédictions du modèle, représentées par les courbes pointillées sur la figure 9.2, semblent effectivement en accord avec les données expérimentales, représentées par les croix.

A partir des résultats présentés sur la figure 9.2, on peut calculer l'évolution du coefficient de variation théorique observé sur les pastilles à une échelle d'observation donnée, en fonction du temps de broyage, grâce à l'équation (9.5). Par exemple, le coefficient de variation théorique obtenu à une échelle de $Q = 300 \mu\text{m}$, qui correspond à un carré de coté $300 \mu\text{m}$, est représenté en fonction du temps de broyage sur la figure 9.3. Dans cet exemple, on peut voir qu'un temps de broyage de 4 min est nécessaire pour atteindre un coefficient de variation de 6% à cette échelle. On peut noter que le coefficient de variation théorique, qui correspond en fait au coefficient de variation minimal, ne reflète pas nécessairement l'homogénéité réelle de la pastille. Cependant, ce type de résultat peut permettre de mieux comprendre l'influence de l'étape de co-broyage dans un broyeur à boulets sur la microstructure des pastilles.

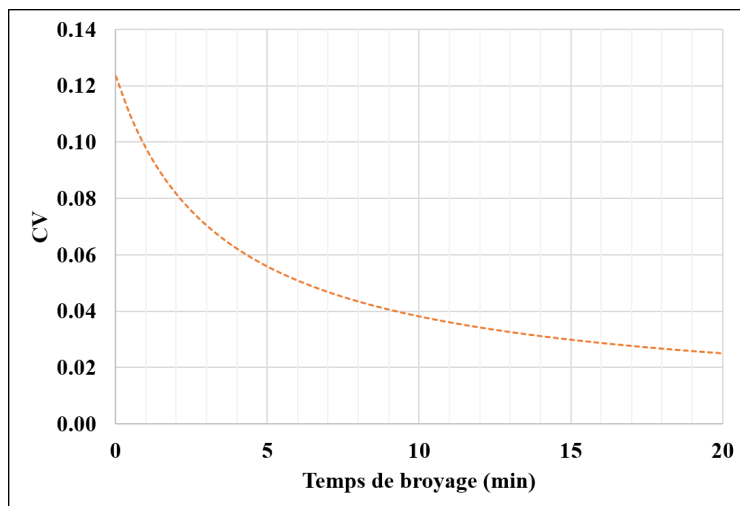


Figure 9.3 – Évolution du coefficient de variation théorique d'une pastille, réalisée à partir de poudres d' Al_2O_3 G et ZrO_2 co-broyées dans un broyeur à boulets, à une échelle de $300\ \mu\text{m}$, en fonction du temps de broyage.

Conclusion générale

Synthèse des résultats

Dans cette thèse, nous avons cherché à préciser le lien qui existe entre les propriétés des grains qui constituent les poudres et leur comportement rhéologique global. Pour ce faire, un modèle a été développé et consolidé dans la première partie de la thèse, sur la base de considérations théoriques et de données expérimentales. Les résultats obtenus ont ensuite été appliqués au procédé de co-broyage dans un broyeur à boulets afin de mieux cerner les mécanismes de broyage et d'homogénéisation qui prennent place lors d'une telle opération.

Le modèle étudié dans la première partie de la thèse repose essentiellement sur les forces interparticulaires qui s'exercent entre les grains individuels et qui sont à l'origine des phénomènes cohésifs au sein des milieux granulaires. Les propriétés des grains élémentaires, telles que leur taille, leur masse volumique, leur énergie de surface ou leur rugosité sont prises en compte à travers le nombre adimensionnel de Bond granulaire. Ce dernier a été étendu de façon à prendre en compte l'ensemble des propriétés des grains distribuées au sein d'un mélange de poudre. En particulier le nombre de Bond permet de tenir compte de la répartition de la taille des grains dans une poudre polydispense. Une corrélation sous forme d'une simple loi puissance a été observée entre ce nombre de Bond et la coulabilité des poudres, évaluée à partir de leur indice d'écoulement, mesuré à l'échelle macroscopique, par test de cisaillement avec un rhéomètre à poudre. Cette corrélation a pu être validée et affinée à partir de résultats expérimentaux obtenus avec différentes poudres mélangées et broyées dans des conditions variées. Bien qu'essentiellement empirique à l'origine, ce modèle a été consolidé par des considérations théoriques. En particulier la corrélation obtenue sous forme de loi puissance semble cohérente avec la théorie de Rumpf, qui décrit l'aptitude à l'écoulement des poudres en fonction des forces d'attractions interparticulaires.

Le modèle développé a démontré une bonne capacité à prédire l'écoulement macroscopique d'une poudre en fonction des propriétés de ses grains élémentaires. Cela a notamment permis de préciser l'influence relative de chaque caractéristique des grains sur le comportement global des poudres. En particulier, le modèle met en évidence le rôle primordial joué par la présence de fines particules, qui semblent gouverner l'écoulement global des poudres, même en faible quantité. De plus, la capacité d'un tel modèle à anticiper l'effet d'une modification des propriétés des grains sur la coulabilité a ensuite été largement utilisée pour prédire le comportement des poudres lors du mélange ou du broyage. Dans le cas du mélange de poudres, une relation directe a pu être obtenue entre la composition du mélange et sa coulabilité, en prenant en compte la répartition des différentes propriétés des grains à travers le nombre de Bond. Enfin, le modèle a été couplé à un modèle cinétique de broyage afin de prédire l'évolution de la coulabilité des poudres broyées en fonction du temps passé dans le broyeur à boulets. Le modèle cinétique considéré repose sur la résolution des équations de bilan de population dans chaque classe granulométrique, à partir des fonctions de sélection et de broyage qui sont évaluées expérimentalement.

Au delà du mélange et du broyage de poudres, le modèle développé dans cette étude présente un potentiel applicatif important pour de nombreuses opérations de procédé qui modifient les propriétés

des grains. En premier lieu on peut penser à des procédés qui agissent directement sur la taille et la forme des grains, tels que la granulation ou le tamisage. Cependant le modèle permet également de tenir compte d'autres propriétés des grains, tels que leur rugosité ou leur énergie de surface. Par conséquent, on peut appliquer le modèle à d'autres opérations telles que le séchage ou l'enrobage de poudres. Quelle que soit l'opération considérée, le modèle développé dans cette thèse peut être employé dans le but d'anticiper l'effet de différents paramètres opératoires des équipements, sur la coulabilité des poudres résultantes. Toutefois, ce modèle présente de nombreuses possibilités d'amélioration. En particulier, une meilleure connaissance de la structure des lits de poudres et notamment de la distribution des contacts entre les différentes particules, semble nécessaire afin de mieux rendre compte du bilan des forces à l'échelle interparticulaire. Par exemple, l'effet du tamisage ne se limite pas simplement à la modification de la taille moyenne des grains, mais dénature également l'ensemble de la structure du lit de poudre en modifiant la distribution des contacts intergranulaires, ce qui n'est pas pris en compte dans le modèle. Enfin, le modèle présenté peut également servir à estimer la variation d'une propriété donnée des grains à partir d'une simple mesure de coulabilité. Par exemple, il semble possible d'estimer la rugosité d'une poudre enrobée à partir de ses propriétés rhéologiques mesurables à l'échelle macroscopique. Un tel modèle rhéologique "inverse" pourrait être approfondi dans de futures études.

L'effet de la taille des grains et de la composition a également été étudiée en termes d'homogénéité des mélanges de poudres obtenus. En particulier, on montre que la réduction de la taille des grains, qui a lieu dans le broyeur à boulets, a effectivement un effet bénéfique sur l'homogénéité des mélanges résultants. Cela a été démontré expérimentalement à différentes échelles d'observations qui vont de la taille d'une pastille à leur microstructure. Un indicateur permettant de quantifier l'homogénéité de répartition des phases dans la pastille à l'échelle microscopique, à partir de clichés MEB, a notamment été défini dans ces travaux. De plus, une relation théorique liant l'homogénéité microstructurale des pastilles à la taille des grains et donc au temps de broyage, en sortie du broyeur à boulets, a été identifiée.

La méthodologie classique d'estimation de l'homogénéité consiste à calculer l'intensité de ségrégation à une échelle d'observation donnée, qui est définie en fonction des propriétés d'usage du produit fini. On a pu constater dans ces travaux que cette méthode était limitée dans la mesure où l'échelle d'observation n'est pas systématiquement définie et qu'elle n'est pas toujours pertinente pour qualifier l'homogénéité intrinsèque d'un mélange. Dans cette étude, une méthode d'estimation de l'homogénéité dite "inverse" a donc été développée. Celle-ci consiste à identifier l'échelle d'acceptabilité, à partir de laquelle le mélange peut être considéré comme homogène. Cette échelle d'acceptabilité se rapproche de la définition de l'échelle de ségrégation, qui est une propriété intrinsèque d'un mélange de poudres donné et qui dépend à la fois des propriétés des grains et des conditions opératoires de mélange. Cette démarche semble pertinente pour de nombreuses applications dans lesquelles on cherche à savoir quelle est la qualité d'un mélange, sans nécessairement préciser l'échelle d'observation à laquelle l'homogénéité doit être étudiée.

Enfin, ce travail a également été l'occasion d'étudier plus en détails les différents mécanismes qui régissent la fragmentation des poudres dans un broyeur à boulets. Une étude vélocimétrique du mouvement des galets dans la jarre a notamment servi à identifier un critère de transition entre les régimes de roulement et de cascade du lit de galets, en fonction de la vitesse de rotation de la jarre. On a également montré, pour les poudres étudiées, qu'un tel régime de mouvement des galets implique plutôt un mécanisme de fractionnement des particules par cisaillement. Ces mécanismes, ainsi identifiés, ont servi de base pour l'analyse dimensionnelle du broyeur à boulets dont les critères de changement d'échelles ont pu être déduits. Ces critères permettent théoriquement de reproduire des résultats similaires aux différentes échelles, laboratoire, pilote et industrielle. Dans cette étude, les critères identifiés ont pu être testés et validés expérimentalement avec des jarres de broyage de 1 à 7 litres. Cependant, la transposition jusqu'à l'échelle industrielle reste à démontrer expérimentalement.

Application des résultats au procédé MiMas

Une représentation simplifiée du procédé MiMas est proposée sur la figure 9.4. Les travaux menés au cours de cette thèse se sont focalisés sur le procédé de mise en œuvre des poudres (en bleu sur la figure), constitué principalement d'une succession de broyage et de mélange des poudres élémentaires d' UO_2 et de PuO_2 (en orange sur la figure). Ce procédé de mise en œuvre conduit

à l'obtention d'un mélange secondaire dont les propriétés d'usage (en vert sur la figure), sont déterminantes, à la fois pour la productivité du procédé et pour la qualité des pastilles de MOX fabriquées. En particulier, on cherche à produire des pastilles présentant une teneur en PuO_2 identique (homogénéité macroscopique), et dont la répartition des phases à l'échelle microscopique est la plus homogène possible (homogénéité microstructurale). Cette dernière peut être caractérisée par l'indice d'homogénéité H_6 , développé au chapitre 8, qui peut être calculé à partir de clichés MEB, ou par une autre technique permettant de représenter la répartition des phases sur une pastille issue du mélange primaire ou secondaire. L'indice d'homogénéité microstructurale ainsi défini, H_6 , semble dépendre de la taille des grains, et donc du temps de broyage. L'évolution de l'homogénéité microstructurale en fonction du temps de broyage a été caractérisée empiriquement dans cette thèse. Cependant, en combinant ces résultats avec ceux du chapitre 6, qui décrit la cinétique de broyage, on voit qu'il est possible de prédire l'évolution du coefficient de variation théorique d'un mélange aléatoire, avec le temps de broyage, connaissant les fonctions de sélection et de broyage des poudres mises en jeu. Un tel modèle reste à développer, en particulier, le lien entre le coefficient de variation théorique du mélange aléatoire et celui correspondant à la microstructure réelle de la pastille n'a pas encore été clairement établi.

Si les travaux menés dans le cadre de cette thèse ont permis de mettre en évidence l'effet bénéfique de la réduction de la taille des particules sur l'homogénéité microstructurale des pastilles, il a aussi été montré que celle-ci implique également une nette dégradation de la coulabilité de la poudre. Or la maîtrise des propriétés d'écoulement des poudres au cours du procédé est essentielle pour assurer le pressage des pastilles à une cadence industrielle ainsi que pour garantir la bonne homogénéisation des poudres au sein du mélangeur. Le comportement rhéologique des poudres dépend à la fois des propriétés des grains qui constituent les poudres élémentaires et des paramètres opératoires de broyage et de mélange. Il semble donc que les paramètres opératoires, tels que le temps de broyage et la composition du mélange aux différentes étapes du procédé doivent être optimisés afin de garantir une homogénéité acceptable, tout en maîtrisant la coulabilité des poudres. A défaut de pouvoir trouver un tel compromis, la capacité à anticiper l'évolution de la coulabilité des poudres au cours du procédé est essentielle pour permettre de dimensionner les équipements de transport des poudres de façon à pouvoir mettre en œuvre les conditions opératoires souhaitées. Le modèle rhéologique basé sur les forces interparticulaires, présenté au chapitre 3, puis développé aux chapitres 4 et 6 pour des mélanges et des broyages de poudres, peut être utilisé pour répondre à de telles problématiques. En effet, le nombre de Bond granulaire des poudres issues des mélanges primaires et secondaires peuvent être calculé à partir des propriétés des poudres d' UO_2 et de PuO_2 et en fonction de la composition des mélanges (chapitre 4) ainsi que du temps de broyage (chapitre 6). Comme montré au cours de ces différents travaux expérimentaux et théoriques, ce nombre de Bond granulaire semble directement corrélé à l'indice d'écoulement, qui décrit le comportement rhéologique macroscopique de la poudre. La démarche est synthétisée sur la figure 9.4 qui montre que le modèle peut être employé pour prédire l'indice d'écoulement, $ff_c(t, w)$, des poudres, à l'issue du mélange primaire ou secondaire, en fonction des propriétés des poudres élémentaires et des conditions opératoires de broyage et de mélange. On peut donc anticiper l'effet de la modification du temps de broyage, de la composition des mélanges ou d'un changement de matières premières sur la coulabilité au cours du procédé. On peut également employer ce modèle pour prédire l'effet de l'ajout d'une nouvelle poudre ou d'une étape supplémentaire de procédé. En particulier, des études complémentaires pourraient permettre de prendre en compte l'ensemble des étapes de procédé qui n'ont pas été étudiées en détail dans cette thèse, telles que le tamisage forçage et la lubrification des poudres. De même l'effet de l'utilisation de chamotte dans le mélange primaire peut être adressé à partir de ce même modèle. En affinant le lien qui existe entre les paramètres opératoires et l'homogénéité microstructurale des pastilles, il semble finalement possible de définir des conditions opératoires optimales assurant simultanément une bonne homogénéité et une coulabilité acceptable.

Finalement, les résultats expérimentaux obtenus dans ces travaux, ainsi que dans des travaux futurs, pourront être transposés de l'échelle laboratoire aux échelles pilote et industrielle en utilisant les critères de changement d'échelle mis en évidence dans cette thèse. Ces critères sont basés sur la conservation des différentes grandeurs adimensionnelles qui permettent de définir les paramètres opératoires ainsi que le dimensionnement des équipements, adaptés pour reproduire des conditions de broyages similaires dans des broyeurs à boulets de différentes tailles. Ces critères permettent également d'avoir un regard critique sur les résultats observés dans différents broyeurs entre lesquels les similitudes géométriques ou dynamiques identifiées ici n'auraient pas été respectées.

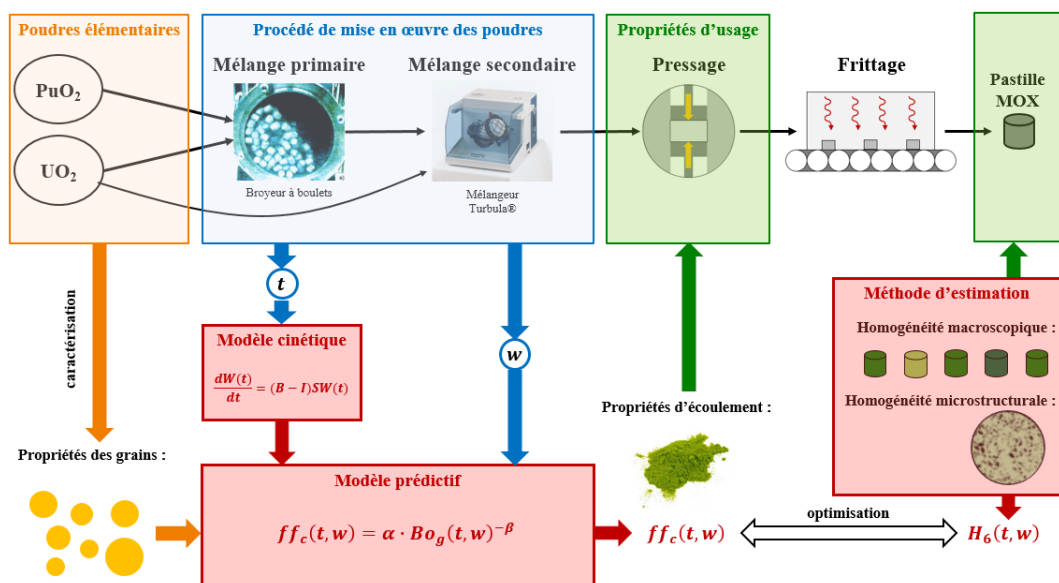


Figure 9.4 – Exemple d’application des résultats dans le cadre du procédé MIMAS pour la préparation du MOX. On peut prédire la coulabilité ff_c d’une poudre au niveau de l’étape de pressage à partir des propriétés des poudres initiales et des paramètres opératoires, tels que le temps de broyage t et la teneur du mélange w aux différentes étapes du procédé de mise en œuvre des poudres. Le lien entre l’homogénéité microstructurale, caractérisée par l’indice H_6 , et les conditions opératoires a été identifié dans ces travaux mais reste à affiner.

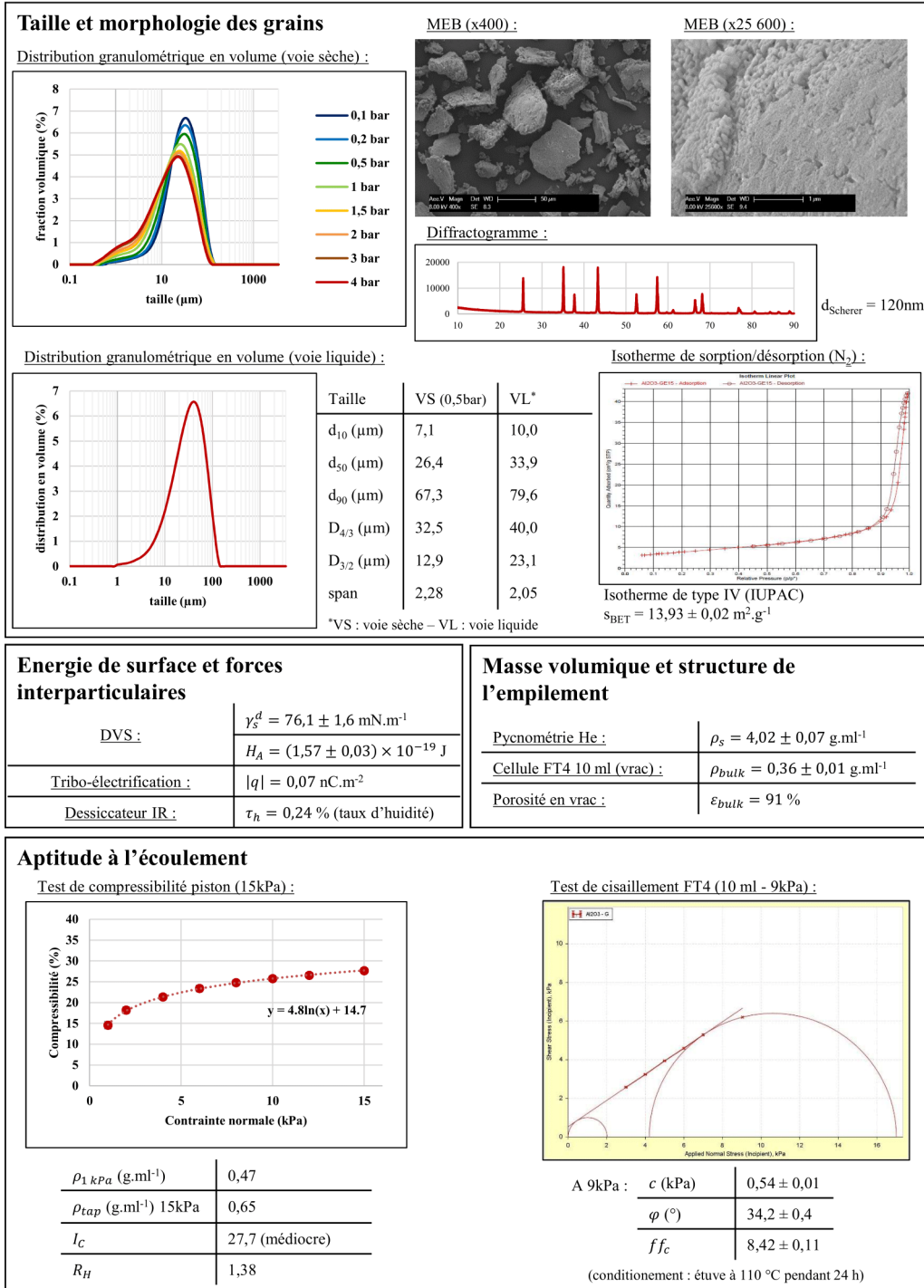
Annexes

A Propriétés des poudres	221
A.1 Propriétés de la poudre d' Al_2O_3 G	222
A.2 Propriétés de la poudre d' Al_2O_3 C	223
A.3 Propriétés de la poudre de ZrO_2 G	224
A.4 Propriétés de la poudre de ZrO_2 C	225
A.5 Propriétés de la poudre d' Y_2O_3 C	226
B Comparaison des résultats obtenus dans les différentes cellules FT4®	227
B.1 Comparaison des cellules de 1 ml et 10 ml	228
B.2 Comparaison des cellules de 10 ml et 85 ml	229
C Schéma de la jarre de broyage de 1 l	231

Propriétés des poudres

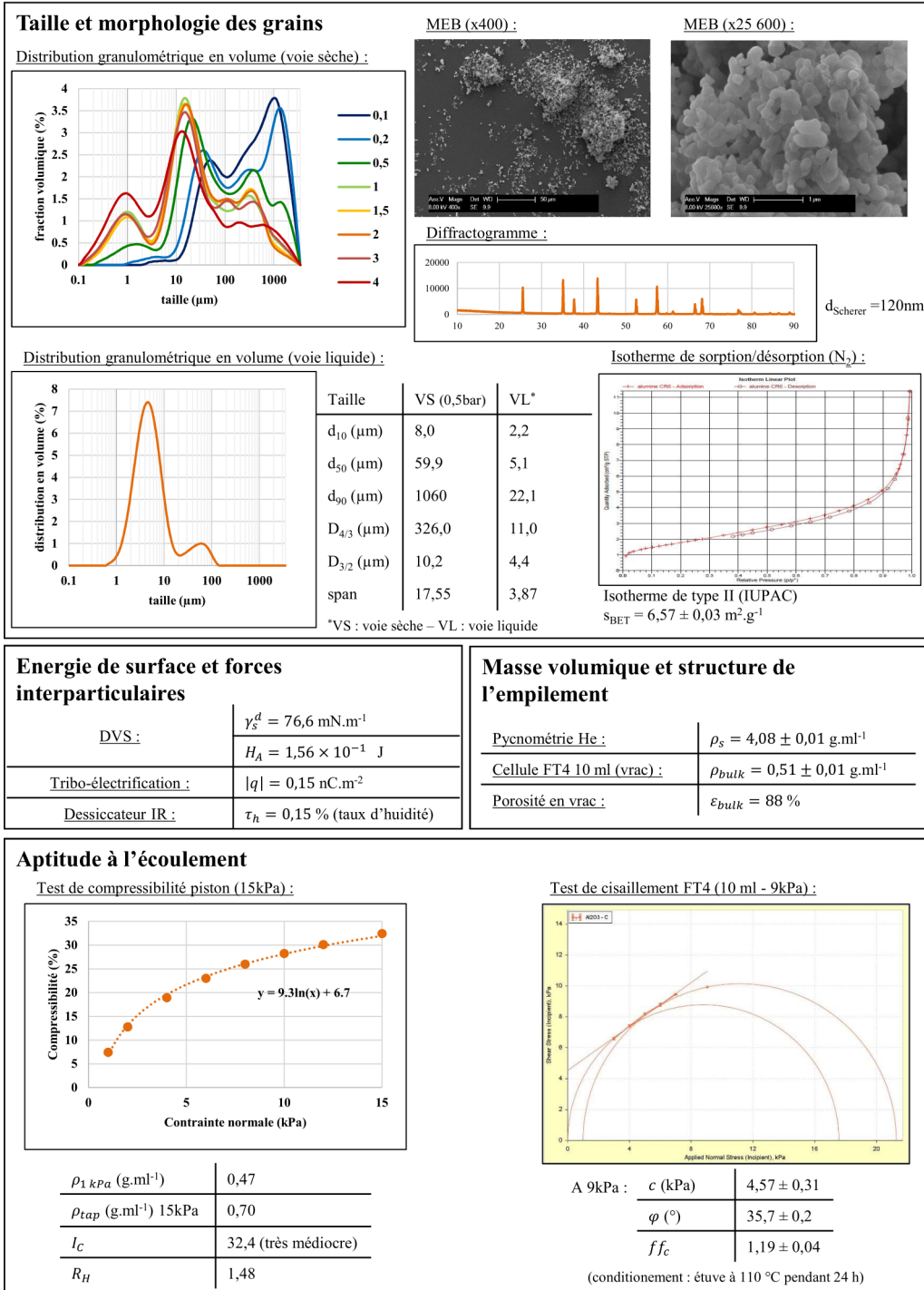
A.1 Propriétés de la poudre d'Al₂O₃ G

CARACTÉRISATIONS : Al₂O₃ G



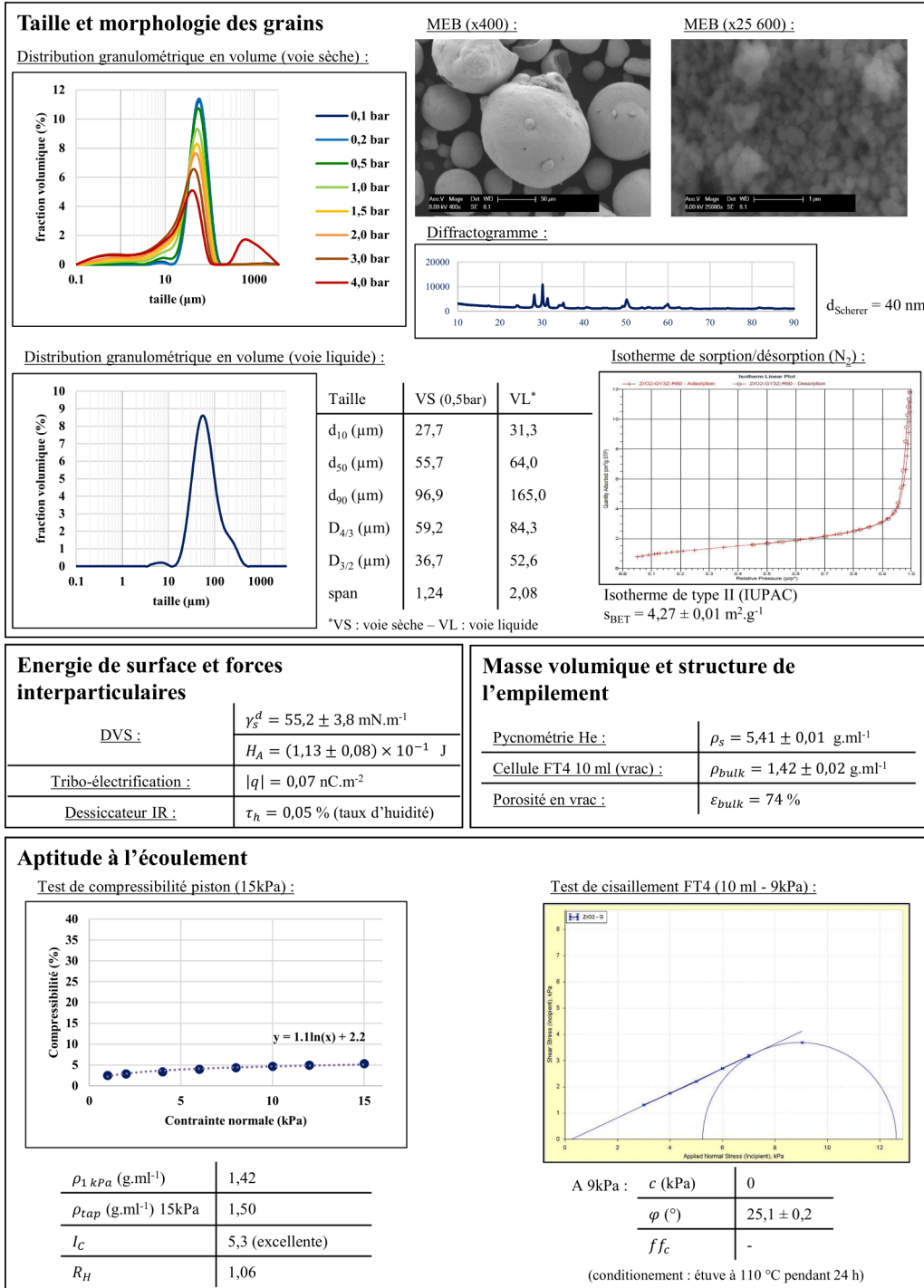
A.2 Propriétés de la poudre d'Al₂O₃ C

CARACTÉRISATIONS : Al₂O₃ C



A.3 Propriétés de la poudre de ZrO_2 G

CARACTÉRISATIONS : ZrO_2 G

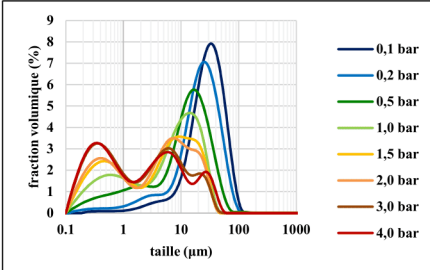


A.4 Propriétés de la poudre de ZrO_2 C

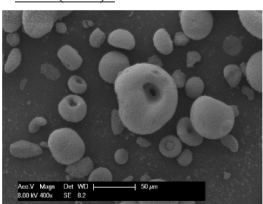
CARACTÉRISATIONS : ZrO_2 C

Taille et morphologie des grains

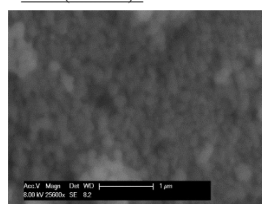
Distribution granulométrique en volume (voie sèche) :



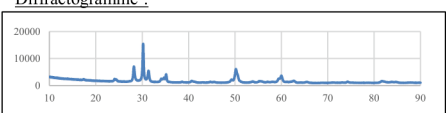
MEB (x400) :



MEB (x25 600) :

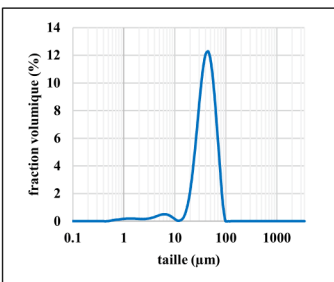


Diffractogramme :



$d_{\text{Scherer}} = 43 \text{ nm}$

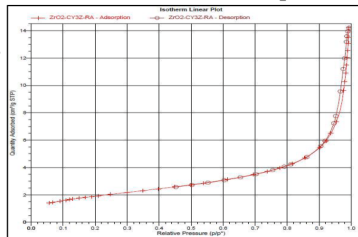
Distribution granulométrique en volume (voie liquide) :



Taille	VS (0,5bar)	VL*
d_{10} (μm)	0,9	23,0
d_{50} (μm)	13,0	43,5
d_{90} (μm)	35,1	70,1
$D_{4/3}$ (μm)	16,0	44,6
$D_{3/2}$ (μm)	2,4	34,7
span	2,62	1,08

*VS : voie sèche – VL : voie liquide

Isotherme de sorption/désorption (N_2) :



Isotherme de type II (IUPAC)
 $S_{\text{BET}} = 6,96 \pm 0,01 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Energie de surface et forces interparticulaires

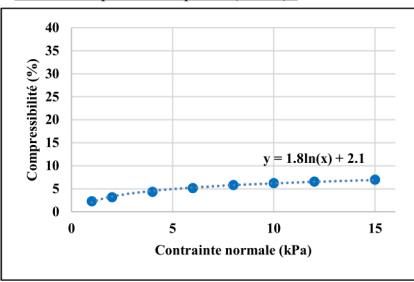
DVS :	$\gamma_s^d = 73,2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$
	$H_A = 1,50 \times 10^{-19} \text{ J}$
Tribo-électrification :	$ q = 0,07 \text{ nC} \cdot \text{m}^{-2}$
Dessiccateur IR :	$\tau_h = 0,11 \%$ (taux d'humidité)

Masse volumique et structure de l'empilement

Pycnométrie He :	$\rho_s = 5,88 \pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$
Cellule FT4 10 ml (vrac) :	$\rho_{\text{butk}} = 1,81 \pm 0,11 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$
Porosité en vrac :	$\epsilon_{\text{bulk}} = 69 \%$

Aptitude à l'écoulement

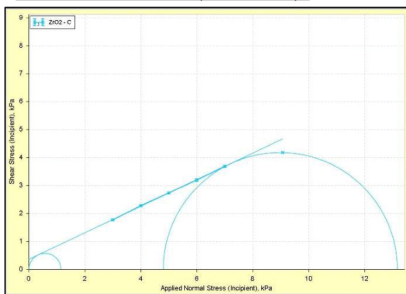
Test de compressibilité piston (15kPa) :



$y = 1.8\ln(x) + 2.1$

$\rho_{1 \text{ kPa}}$ ($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)	1,81
ρ_{tap} ($\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$) 15kPa	1,95
I_C	7,0 (excellente)
R_H	1,08

Test de cisaillement FT4 (10 ml - 9kPa) :



A 9kPa :	c (kPa)	$0,34 \pm 0,04$
	φ ($^\circ$)	$25,6 \pm 0,6$
	ff_c	$12,5 \pm 0,4$

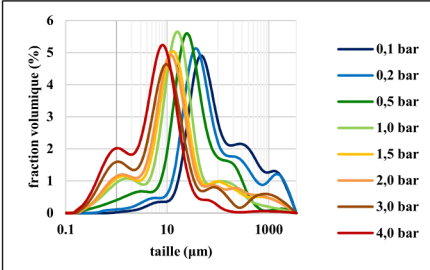
(conditionnement : étuve à 110 °C pendant 24 h)

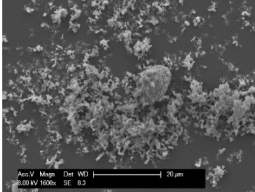
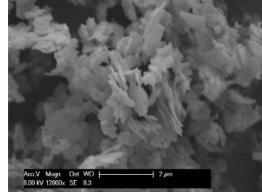
A.5 Propriétés de la poudre d'Y₂O₃ C

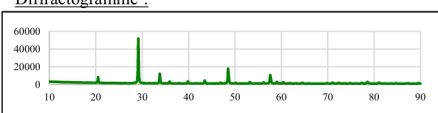
CARACTÉRISATIONS : Y₂O₃ C

Taille et morphologie des grains

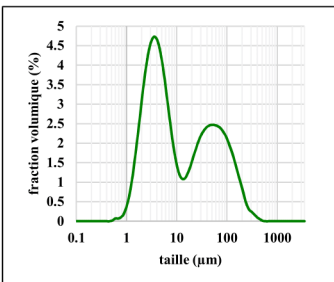
Distribution granulométrique en volume (voie sèche) :



MEB (x1 600) :  MEB (x12 800) : 

Diffractogramme :  $d_{\text{Scherrer}} = 84 \text{ nm}$

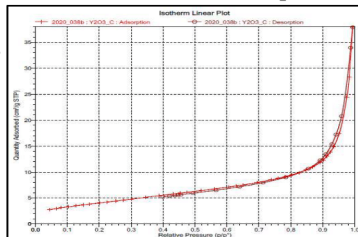
Distribution granulométrique en volume (voie liquide) :



Taille	VS (0,5bar)	VL*
d_{10} (μm)	6,0	2,2
d_{50} (μm)	31,0	7,8
d_{90} (μm)	200,2	109,0
$D_{4/3}$ (μm)	81,8	36,6
$D_{3/2}$ (μm)	9,0	5,4
span		13,56

*VS : voie sèche – VL : voie liquide

Isotherme de sorption/désorption (N₂) :



Isotherme de type II (IUPAC)
 $S_{\text{BET}} = 15,18 \pm 0,09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Energie de surface et forces interparticulaires

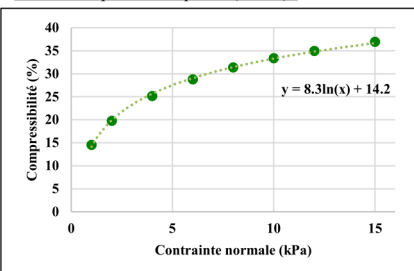
DVS :	$\gamma_s^d = 69,3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$
	$H_A = 1,42 \times 10^{-19} \text{ J}$
Tribo-électrification :	$ q = 0,37 \text{ nC} \cdot \text{m}^{-2}$
Dessiccateur IR :	$\tau_h = 0,40 \%$ (taux d'humidité)

Masse volumique et structure de l'empilement

Pycnométrie He :	$\rho_s = 4,99 \pm 0,09 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$
Cellule FT4 10 ml (vrac) :	$\rho_{bu} = 0,33 \pm 0,03 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$
Porosité en vrac :	$\epsilon_{bulk} = 93 \%$

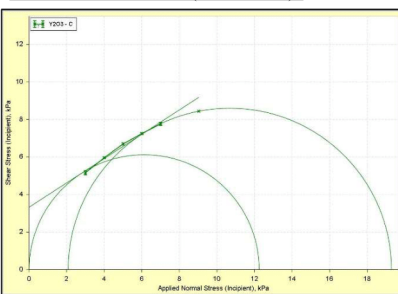
Aptitude à l'écoulement

Test de compressibilité piston (15kPa) :



$\rho_{1 \text{ kPa}}$ (g.ml ⁻¹)	0,33
ρ_{tap} (g.ml ⁻¹) 15kPa	0,52
I_C	37,0 (très médiocre)
R_H	1,59

Test de cisaillement FT4 (10 ml - 9kPa) :



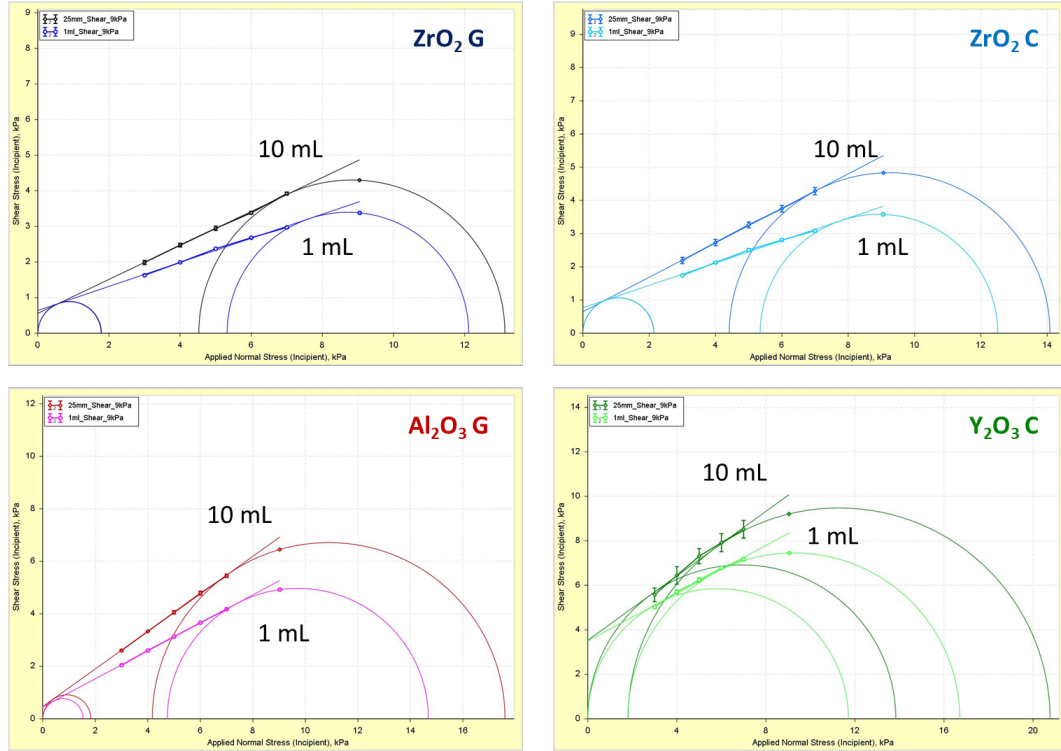
A 9kPa :	c (kPa)	$3,32 \pm 0,14$
	φ (°)	$33,0 \pm 0,4$
	ff_c	$1,58 \pm 0,05$

(conditionnement : étuve à 110 °C pendant 24 h)

Comparaison des résultats obtenus dans les différentes cellules FT4®

B.1 Comparaison des cellules de 1 ml et 10 ml

Figure B.1 – Droites des lieux de rupture obtenues pour différentes poudres dans les cellules de 1 ml et 10 ml sous une contrainte de pré-consolidation de 9 kPa

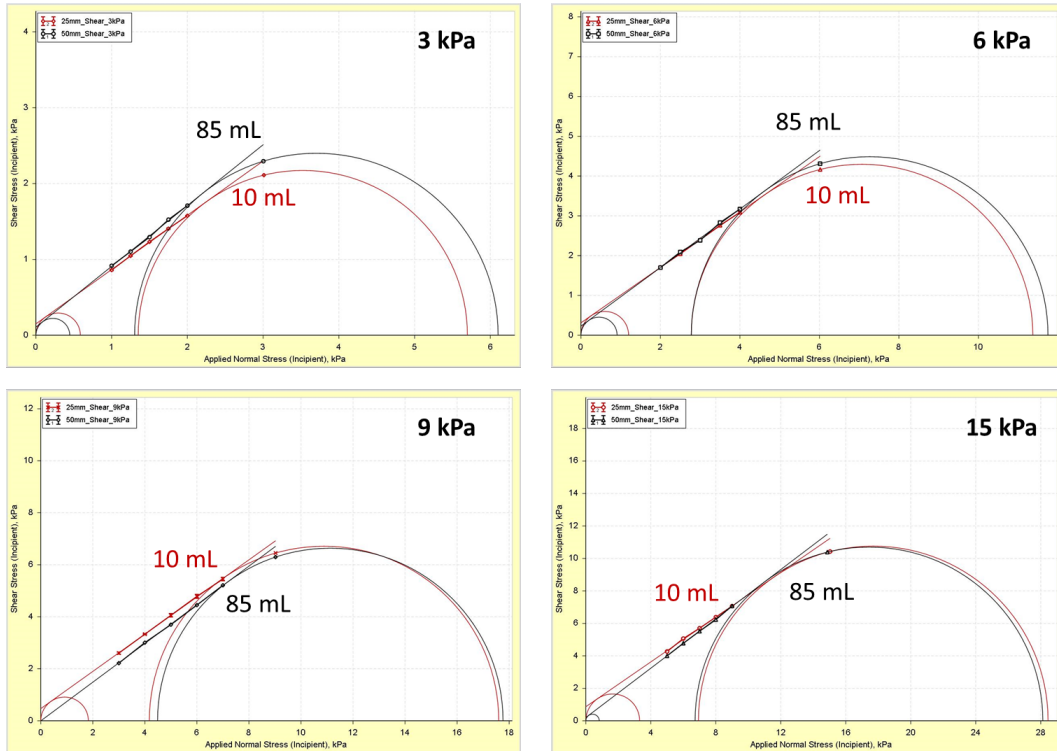


Paramètres caractéristiques de l'écoulement :

Poudre / Cellule	c (kPa)	φ (°)	f_c (kPa)	σ_3 (kPa)	σ_1 (kPa)	ff_c (-)	
ZrO_2 G	10 ml	0,56	25,5	1,78	4,52	13,1	7,39
	1 ml	0,64	18,7	1,79	5,32	12,1	6,78
ZrO_2 C	10 ml	0,65	27,4	2,14	4,41	13,1	6,59
	1 ml	0,77	18,6	2,14	5,35	12,5	5,84
Al_2O_3 G	10 ml	0,47	35,6	1,83	4,17	17,6	9,62
	1 ml	0,46	28,0	1,53	4,74	14,7	9,57
Y_2O_3 C	10 ml	3,53	35,9	13,8	1,80	20,8	1,50
	1 ml	3,50	28,2	11,7	1,79	16,7	1,43

B.2 Comparaison des cellules de 10 ml et 85 ml

Figure B.2 – Droites des lieux de rupture obtenues pour la poudre d' Al_2O_3 G dans les cellules de 10 ml et 85 ml sous différentes contraintes de pré-consolidation



Paramètres caractéristiques de l'écoulement :

Pré-consolidation / Cellule		c (kPa)	φ (°)	f_c (kPa)	σ_3 (kPa)	σ_1 (kPa)	ff_c (-)
3 kPa	10 ml	0,15	38,1	0,59	1,35	5,70	9,71
	85 ml	0,11	40,4	0,45	1,30	6,10	13,7
6 kPa	10 ml	0,31	37,4	1,20	2,78	11,4	9,48
	85 ml	0,23	38,2	0,91	2,78	11,7	12,9
9 kPa	10 ml	0,47	35,6	1,83	4,17	17,6	9,62
	85 ml	0	36,6	0,00	4,49	17,8	Écoulement libre
15 kPa	10 ml	0,87	37,5	3,31	6,93	28,5	8,59
	85 ml	0,20	37,9	0,82	6,72	28,1	34,2

Schéma de la jarre de broyage de 1 l

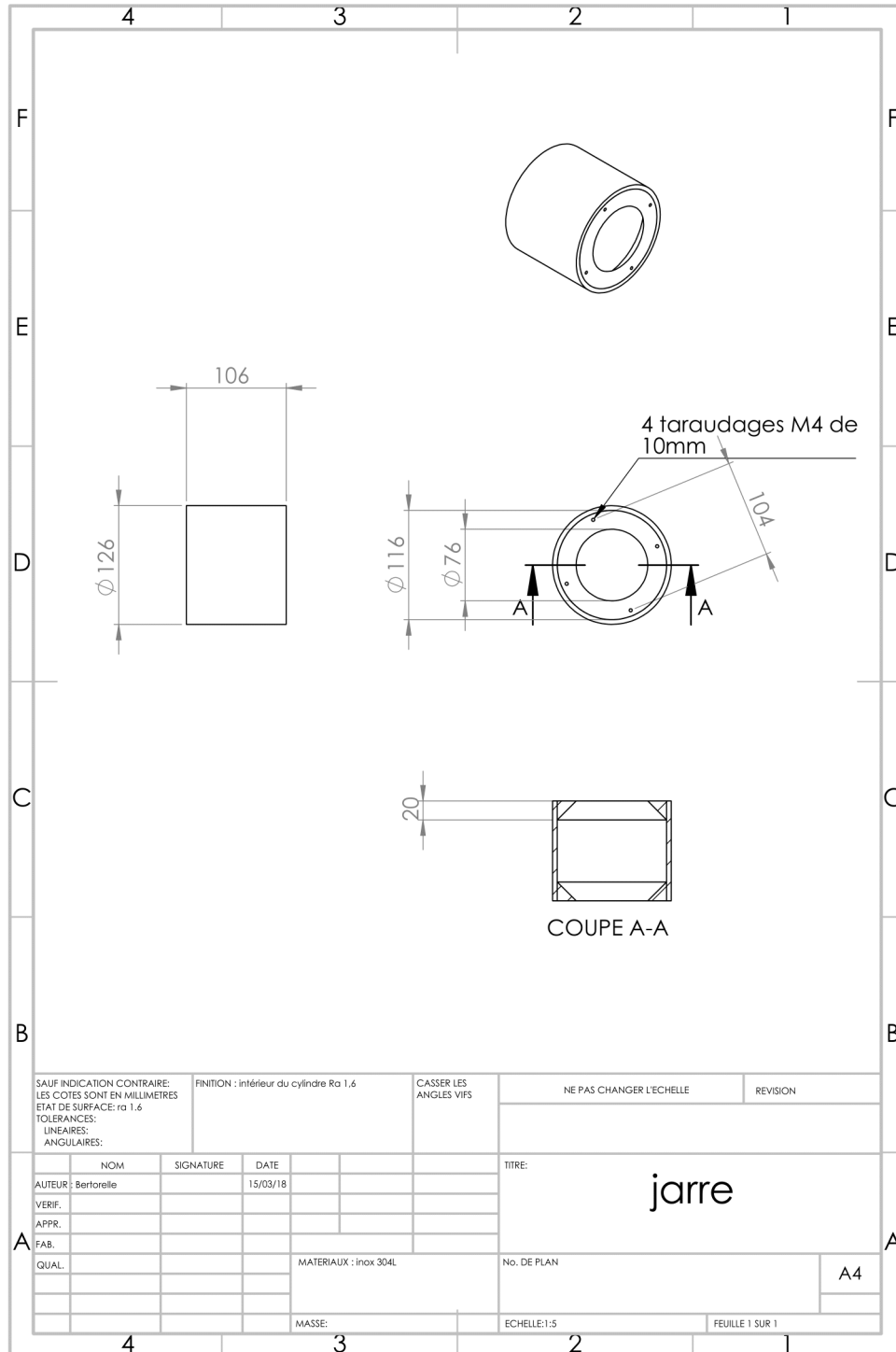


Table des figures

1	Représentation simplifiée du cycle du combustible nucléaire, dit "fermé" (NRC, 2018).	2
2	Représentation simplifiée du procédé MIMAS mis en œuvre à l'usine MELOX pour la préparation du combustible MOX (Orano, 2017).	3
1.1	Distributions granulométriques en nombre et en volume d'une poudre quelconque et diamètres moyens caractéristiques correspondant à ces distributions.	9
1.2	Exemple de forces interparticulaires appliquées entre deux particules sphériques identiques en fonction de leur diamètre pour une constante de Hamaker $H_A = 1,4 \times 10^{-19}$ J, une masse volumique vraie $\rho_s = 5000 \text{ kg m}^{-3}$, une charge spécifique $q = 0,4 \times 10^{-6} \text{ C m}^{-2}$, une distance interparticulaire $z_0 = 4 \text{ \AA}$, une tension de surface de liquide $\gamma = 0,072 \text{ N m}^{-1}$ (eau) et une constante dipolaire électrique relative $\epsilon_r \approx 1$ (air). Les forces gravitationnelles, de Van der Waals, électrostatiques et capillaires sont calculées à partir des équations (1.5), (1.9), (1.18) et (1.16) respectivement.	11
1.3	Evolution de la force de Van der Waals appliquée calculée à partir des modèles de Xie (bleu) et Chen et al. (orange) entre deux particules de $30 \mu\text{m}$ pour une constante de Hamaker $H_A = 1,5 \times 10^{-19} \text{ J}$ et une masse volumique vraie $\rho_s = 4000 \text{ kg m}^{-3}$. F_0 représente l'interaction des particules sans aspérités. F_1 et F_2 correspondent respectivement aux interactions grain/grain et grain/aspérités en fonction de la taille des aspérités.	14
1.4	Schématisation du modèle "sandwich" de Xie assimilant les aspérités à une fine particule intercalée entre les deux grains (Xie, 1997) (à gauche), et du modèle de Chen et al. où le contact intergranulaire repose sur trois aspérités (Chen et al., 2008) (à droite).	14
1.5	Géométrie d'un pont liquide formé entre deux particules de même rayon R (Seville et al., 2000).	14
1.6	Équilibre d'un talus formant un angle φ , P représente le poids du patin et F la force de frottement statique.	17
1.7	Courbe des lieux de rupture donnée par la relation de Mohr-Coulomb, tracée dans l'espace de Mohr.	18
1.8	Exemple de courbe des lieux de rupture non linéaire pour une poudre cohésive (Peleg et al., 2010).	19
1.9	Différents types de méthodes de caractérisation d'un écoulement granulaire (Leturia et al., 2014).	20

1.10	Différents appareils de mesure de la coulabilité des poudres en surface libre, de gauche à droite : (a) tap-tap 0335® (Labulk, Dandong, Chine), (b) rhéomètre tambour GranuDrum® (Granutools, Awans, Belgique), (c) test dynamique FT4® (Freeman, Tewkesbury, UK).	21
1.11	Diagramme de Geldart utilisé pour classer l'aptitude à la fluidisation des poudres.	22
1.12	Comparaison entre l'indice d'écoulement mesuré expérimentalement et prédit par le modèle de Yu et al. pour 61 lots de poudres pharmaceutiques (Yu et al., 2010).	24
1.13	Évolution de l'indice d'écoulement de différentes poudres pharmaceutiques en fonction de leur nombre de Bond granulométriques. La courbe correspond aux prédictions du modèle avec un intervalle de confiance de 95% et les points correspondent aux mesures expérimentales (Capece et al., 2016).	26
1.14	Illustration des états ségrégués et homogènes d'un mélange binaire.	27
1.15	Illustration des états extrêmes pour un mélange binaire.	30
1.16	Schématisation de la diminution de l'intensité de ségrégation (haut) et de l'échelle de ségrégation (bas) pour un mélange binaire, conduisant dans les deux cas à une plus grande homogénéité.	30
1.17	Exemple d'autocorrélogramme $R(r)$ pour un mélange.	33
1.18	Indices de Moran I_m calculé pour différentes configurations fictives par Oliveau (Oliveau, 2017).	34
1.19	Exemple de matrices de voisinages associées à un espace découpé en deux échantillons suivant deux dimensions. Les matrices sont calculées pour des distances $r = 1$ (W_1) et $r = 2$ (W_2).	35
1.20	Illustration des différentes techniques d'intégration pour un échantillonnage sur une dimension (Mayer-Laigle, 2012).	36
1.21	Exemple de dispositif expérimental en ligne permettant d'estimer l'homogénéité d'un mélange semoule/aspirine à partir d'un échantillonnage exhaustif et non destructif (Muerza et al., 2002).	36
1.22	Courbe de distribution de variance pour une série d'estimations de la variance d'échantillonnage.	37
1.23	Résumé de la procédure complète d'estimation de l'homogénéité.	38
1.24	Illustration des différents régimes d'écoulement dans un mélangeur à tambour et applications usuelles (Mellmann, 2001).	39
1.25	Critères de transition entre les différents régimes d'écoulement du sable dans un mélangeur à tambour en fonction du nombre de Froude Fr , du facteur de remplissage f et du coefficient de frottement à la paroi μ_w .	40
1.26	Teneur d'un mélange binaire en fonction de la position longitudinale dans un mélangeur à tambour pour différents nombres de tours. Les points représentent les données expérimentales et les courbes continues représentent les prédictions théoriques du modèle de diffusion (Hogg et al., 1966).	41
1.27	Simulation numérique de l'homogénéisation d'un mélange binaire de poudres dans un mélangeur à tambour rotatif suivant différentes configurations initiales de remplissage (transversal ou axial) à des vitesses de rotations de 23, 46 et 69 revolutions par minute (Marigo et al., 2012).	42
1.28	Schéma des principaux mécanismes de fragmentation et distributions granulométriques typiques obtenues (Arai, 1996).	43
1.29	Evolution de l'indice de Rose des mélanges de poudres de calcite et de quartz réalisées avec (points) ou sans galets (droite pointillée) dans un mélangeur tambour en fonction du nombre de révolutions (Chaudhuri et al., 1971).	48

2.1	Outils utilisés pour le test de cisaillement au FT4® : hélice (a), piston plat (b) et piston de cisaillement (c).	56
2.2	Evolution de la contrainte de cisaillement appliquée au lit de poudre au cours d'un essai de cisaillement avec un rhéomètre FT4®.	57
2.3	Identification des paramètres d'écoulement à partir du diagramme de Mohr.	58
2.4	Schéma récapitulatif des différentes étapes de la procédure de Jenike, jusqu'à la détermination de la fonction d'écoulement.	59
2.5	Fonctions d'écoulement des poudres mesurées à des contraintes normales de pré-consolidations de 3 kPa, 6 kPa, 9 kPa et 15 kPa au rhéomètre FT4®.	59
2.6	Courbe des lieux de rupture des poudres mesurées par test de cisaillement au rhéomètre FT4® dans une cellule de 10 ml avec une contrainte de pré-consolidation de 9 kPa.	60
2.7	Distribution granulométrique en volume des poudres, obtenues par granulométrie LASER en voie liquide.	64
2.8	Clichés MEB des poudres d' Al_2O_3 G x400 (a) et x25 600 (b), Al_2O_3 C x400 (c) et x25 600 (d), ZrO_2 G x400 (e) et x25 600 (f), ZrO_2 C (g) et x25 600 (h) et Y_2O_3 x1 600 (i) et x12 800 (j).	65
2.9	Clichés MEB des poudres d' UO_2 x1 000 (gauche) et de PuO_2 x2 000 (droite) typiquement utilisées pour la préparation du MOX (Vaudez et al., 2015).	66
2.10	Schéma du montage de Bragg-Brentano.	68
2.11	Évolution des forces interparticulaires en fonction de la taille des particules d' Y_2O_3 C. La distribution granulométrique de la poudre d' Y_2O_3 C est représentée en pointillés, sur une échelle secondaire (droite).	72
2.12	Modèles de Turbula® commercialisés : T2F (échelle laboratoire 2l), T10B (échelle laboratoire 17l) et T50A (échelle laboratoire 55l).	73
2.13	Dispositif de broyage (gauche) et variateur de vitesse (droite).	74
2.14	Dispositif mis en place pour flimer l'intérieur de la jarre en rotation, la caméra est placée dans l'axe longitudinal de la jarre.	74
2.15	Illustration des différents régimes d'écoulement dans un mélangeur tambour et applications usuelles (Mellmann, 2001).	75
2.16	Poudre co-broyée étalée sur une bande plastique pour la procédure de prélèvements. La bande d'environ 80 cm de long est divisée virtuellement en 40 compartiments de 2 cm de long chacun. Les prélèvements sont réalisés dans les compartiments qui sont tirés au hasard.	77
3.1	Forces applied between two spherical particles A and B in close contact.	90
3.2	Mohr-Coulomb yield locus and Mohr circles.	93
3.3	Flow index of dry and wet powders according to their cohesion measured by FT4® powder rheometer in a 10 ml cell, under a pre-consolidation stress of 9 kPa.	94
3.4	Particle volume distribution of the powders measured by LASER granulometry with liquid dispersion.	95
3.5	Schematic representation of the DVS system.	96
3.6	Estimation of the gravity, Van der Waals and electrostatic forces of Y_2O_3 C particles according to their size.	98
3.7	Sensitivity factors of the mean granular Bond number according to different parameters, for initial perturbations in a range of -20% to +20%.	100
3.8	Size distributions of Table 3.6, simulated through the Rosin-Rammler equation.	102

3.9	Evolution of the population dependent granular Bond number according to different distribution parameters: spread parameter n (a), location parameter x_0 (b), span (c) and median diameter d_{50} (d).	103
3.10	Population dependent granular Bond number computed for the distributions of Table 3.6, plotted against the first decile diameter (d_{10} , triangles) and the Sauter mean diameter (d_s , squares). The dotted curves corresponds to power law interpolations those parametric equations are given in Table 3.7).	105
3.11	Flow index of the powders plotted against their population dependent granular Bond number.	107
3.12	Cohesion of the powders measured with a FT4® powder rheometer under different per-consolidation stresses, plotted against the population dependent granular Bond number. The dotted lines corresponds to the predictions of equation (3.25) according to Rumpf's theory.	110
4.1	Forces applied between two spherical particles A, of nature i and size d_k , and B, of nature j and size d_l , in close contact	118
4.2	Mohr-Coulomb yield locus and Mohr circles	120
4.3	Particle size distribution, in volume fraction, of the powders investigated, measured by LASER diffraction with a liquid dispersion unit.	122
4.4	Different motion regimes of the pebbles in a ball mill while increasing the rotating speed of the drum.	123
4.5	Evolution of the flow function coefficient of binary mixtures. The crosses corresponds to FT4® measurements and the dotted lines corresponds to model predictions with a confidence interval of 90%.	126
4.6	Flow function coefficient, measured with an FT4® powder rheometer, plotted as a function of the MPGB, computed from the particles properties, for all the elementary powders (dots) and for various binary and ternary powder mixtures.	127
4.7	SEM pictures (x800 magnitude) of the Al_2O_3 G (up) and ZrO_2 C (down) powders, before (left) and after milling in B02 conditions (right).	129
4.8	Particle size distribution of the ZrO_2 C powder before and after milling in different conditions (B01, B02 and B03).	129
4.9	Particle size distribution of the Al_2O_3 G powder before and after milling in different conditions (B01, B02 and B03).	130
4.10	Flow function coefficient, measured with an FT4® rheometer, plotted as a function of the MPGB, computed from the particles properties, for all the elementary powders (dots), various binary and ternary mixtures (plus) and milled (triangles and squares) and co-milled powders (crosses).	131
4.11	Evolution of the flow function coefficient of powders obtained by co-milling according to their composition. The crosses corresponds to FT4® measurements and the dotted lines corresponds to model predictions with a confidence interval of 90%.	132
5.1	Evolution des rapports de ségrégation en fonction du rapport de diamètre des particules qui constituent les poudres A et B pour $a = 2$ et $r = 0.5$	137
5.2	Indice d'écoulement en fonction du nombre de Bond granulaire pour des coupes granulométriques issues de la poudre de ZrO_2 C (triangles). Les résultats sont comparées à ceux obtenus pour les autres poudres (croix) et à la corrélation obtenue au chapitre 3.	138
5.3	Distributions granulométriques en volume obtenues pour les différentes coupes granulométriques de la poudre de ZrO_2 C, utilisées pour le calcul du nombre de Bond sur la figure 5.2.	138

6.1	Volume particle size distribution of the alumina GE15 powder before and after various grinding times.	153
6.2	Schematic representation of the methodology employed in order to predict the flowability of the ground powder according to the grinding time.	155
6.3	Schematic representation of the width of the particle size classes, represented as a geometric progression by the rectangles, for the initial particle size distribution and the configurations with 38 and 8 size classes.	157
6.4	Cumulative oversize particle size distribution of the alumina powder after six minutes of grinding, represented over 8 (a) or 38 (b) size classes.	157
6.5	Representation of Kapur's first order approximation (dotted lines) for each size classes ($n = 8$). The experimental data are represented by the squares, triangles, rounds and diamonds.	158
6.6	Evolution of the selection parameters as a function of the particle size.	159
6.7	Cumulative breakage parameters represented for each size class ($n = 8$) as a function of the relative size. Class 7 and 8 are not represented since particle fragmentation do not take place in those classes.	160
6.8	Comparison between measured and predicted particle size distributions of the alumina powder after 6 minutes of grinding ($n = 8$).	160
6.9	Evolution of the mean Sauter diameter calculated from the particle size distributions measured by LASER diffraction (points) and predicted by the model (crosses) for $n = 8$ (red) and for $n = 38$ (green).	161
6.10	Total squared error obtained between the measured and predicted particle size distributions obtained after various grinding durations for $n = 8$ or $n = 38$	161
6.11	Evolution of the population-dependent granular Bond number according to the grinding time, computed from measurements and from predictions made with $n = 8$ or $n = 38$	162
6.12	Flow function coefficient of the alumina powder after different grinding durations, as a function of the population dependent granular Bond number represented on a logarithmic scale. The cross symbols correspond to experimental measurements, the continuous dark line corresponds to the power law those coefficients have been fitted with and the light grey line corresponds to the law given by equation (6.4).	164
6.13	Evolution of the flow function coefficient of the alumina powder according the grinding time. The experimental data are represented by the cross symbols and the model predictions, computed from the initial properties of the raw powders are represented by the continuous line and the squares.	164
7.1	Volume particle size distribution of the alumina GE15 powder, measured by LASER diffraction in wet mode.	170
7.2	Schematic representation of the experimental setup.	171
7.3	Schematic representation of the ball mill filled with pebbles.	171
7.4	Example of snapshot obtained for the 21 vessel rotating at 20 rpm, filled with 8×8 mm pebbles at $J = 0.3$ and without powder.	172
7.5	Velocity profile of the pebbles at the surface of the pebbles bed in the 21 vessel, rotating at 50 rpm. The velocity of a given pebble (pebble 4) is marked with the continuous dark line, the dotted curve represents the polynomial interpolation of the fall speed, the dotted straight line corresponds to the maximal velocity of the pebbles v_g^{max} and the continuous straight line corresponds to the wall velocity v_w	173
7.6	Velocity ratio μ (pebble/wall) as a function of the Froude number Fr in the 11 (crosses) and 21 (circles) vessels. The velocity ratio seems to be inversely proportional to the Froude number before $Fr = 0.13$ and constant after.	174

7.7	Average slope angle of the pebble bed ϕ inside the 11 (crosses) and 21 (circles) vessels, as a function of the Froude number Fr	174
7.8	Evolution of the flow function coefficient of ground powders according to the rotational speed of the vessel, Ω , at constant grinding time, t (hatched bars, left) and constant number of revolutions, N_t (dotted bars, right). All the grinding tests are performed in the same filling conditions with $J = 0.3$ and $U = 1.00$	176
7.9	Evolution of the flow function coefficient of ground powders according to the pebbles filling ratio J at constant powder filling ratio f_c (hatched bars, left) and constant level of powder U (dotted bars, right). All the grinding tests are performed in the same conditions with $\Omega = 25$ rpm and $t = 4$ min.	177
7.10	Flow function coefficients of powder samples ground in various conditions using different vessels and pebbles	183
7.11	Flow function coefficient of powder samples ground at $Fr = 0.04$ and $N_t = 100$ using various pebbles in the 1, 2 and 71 vessels. The flowability of the same powder before grinding is given by the dotted line as a reference.	183
7.12	Flow function coefficient of the powder samples ground in the conditions described in Table 7	185
7.13	Volume particle size distribution of the powder samples ground in the 1 and the 71 vessels in various conditions described in Table 7	186
8.1	Schematic representation of the process investigated in this study.	192
8.2	Volume particle size distribution of both raw powders.	193
8.3	SEM pictures obtained for the alumina (left) and the zirconia (right) powders.	193
8.4	Schematic representation of the ball milling operation and picture taken from the rotating vessel with pebbles and without powder.	194
8.5	Ground powder spread out for the sampling procedure (left) and pellets obtained after compacting (right).	195
8.6	Examples of BSE-SEM images obtained at the surface of the pellets obtained in different grinding conditions.	196
8.7	Confidence intervals given by the Student law for a risk of 0.05 according to the number of samples considered for the M01 and B01 tests.	198
8.8	Evolution of the particle size distribution in volume (left) and in surface (right) according to the grinding conditions for the zirconia (up) and the alumina (down) powders.	200
8.9	Comparison between the alumina fraction measured at the surface of a pellet with BSE and EDX analysis. Images were captured at magnifications of $\times 80$ and $\times 250$ for each grinding condition.	201
8.10	Example of binary microstructure randomly generated on Matlab®.	201
8.11	Example of application of the MSAAF methodology applied to the fictive microstructure represented on figure 8.10.	202
8.12	Example of MSAAF carried out on a randomly generated microstructure.	203
8.13	MSAAF analysis presented for various grinding conditions, the error bars represent the standard deviations between three pellets of the same grinding test.	204
8.14	MSAAF obtained for the B01 grinding test.	204
8.15	Evolution of the scale of acceptability, $Q_{6\%}$, of the crude pellets, according to the grinding time.	206
8.16	Schematic representation of the common methodology leading to the estimation of the homogeneity of a given powder mixture.	207

9.1	Représentation schématique de la démarche permettant de prédire la coulabilité d'un co-broyage en fonction de sa composition, w , et du temps de broyage, t . Les informations en vert représentent les prérequis nécessaires pour appliquer la démarche.	211
9.2	Évolution du diamètre de Sauter des poudres d' Al_2O_3 G et ZrO_2 G en fonction du temps de broyage. Les croix représentent les données expérimentales, tandis que les courbes pointillées correspondent aux résultats prédits à partir de la distribution granulométrique initiale des poudres, par le modèle cinétique de broyage.	213
9.3	Évolution du coefficient de variation théorique d'une pastille, réalisée à partir de poudres d' Al_2O_3 G et ZrO_2 co-broyées dans un broyeur à boulets, à une échelle de $300\ \mu\text{m}$, en fonction du temps de broyage.	214
9.4	Exemple d'application des résultats dans le cadre du procédé MIMAS pour la préparation du MOX. On peut prédire la coulabilité ff_c d'une poudre au niveau de l'étape de pressage à partir des propriétés des poudres initiales et des paramètres opératoires, tels que le temps de broyage t et la teneur du mélange w aux différentes étapes du procédé de mise en œuvre des poudres. Le lien entre l'homogénéité microstructurale, caractérisée par l'indice H_6 , et les conditions opératoires a été identifié dans ces travaux mais reste à affiner.	218
B.1	Droites des lieux de rupture obtenues pour différentes poudres dans les cellules de 1 ml et 10 ml sous une contrainte de pré-consolidation de 9 kPa	228
B.2	Droites des lieux de rupture obtenues pour la poudre d' Al_2O_3 G dans les cellules de 10 ml et 85 ml sous différentes contraintes de pré-consolidation	229

Liste des tableaux

1.1	Application numérique de l'équation (1.9) pour deux particules en contact ($z_0 = 4 \text{ \AA}$) de $8 \mu\text{m}$ et $0,5 \mu\text{m}$ avec $H_A = 1.5 \times 10^{-19} \text{ J}$.	12
1.2	Classification de la coulabilité des poudres en fonction de l'indices de Carr I_C et du rapport d'Haussner R_H .	17
1.3	Différences notables entre les rhéomètres FT4® Freeman, PFT® Brookfield et de Schulze (Koynov et al., 2015).	23
1.4	Indices de mélange fréquemment utilisés dans la littérature pour caractériser l'intensité de ségrégation d'un mélange de poudre.	32
1.5	Différentes lois de fragmentation utilisées dans la littérature avec leur domaine d'application. K_k est la constante de Kick, K_r est la constante de Rittinger et W_i est l'indice énergétique de Bond. Ces constantes dépendent du matériau à fragmenter.	44
2.1	Liste des poudres inactives utilisées pour la thèse.	55
2.2	Classification de la coulabilité des poudres en fonction de leur indice d'écoulement.	57
2.3	Indice d'écoulement ff_c , cohésion c et angle de friction interne φ des poudres mesurées à partir des lieux de rupture représentés sur la figure 2.6.	61
2.4	Indices de Carr et Rapports d'Hausner des poudres mesurés par test de compressibilité au FT4®.	62
2.5	Indices de réfraction utilisés pour l'application de la théorie de Mie pour chaque matériau et chaque longueur d'onde (Shannon et al., 2002).	63
2.6	Grandeurs caractéristiques correspondant aux distributions granulométriques des poudres présentées sur la figure 2.7.	63
2.7	Masses volumiques vraies ρ_s , surfaces spécifiques s_{sa} et taille des cristallites d_c des poudres.	66
2.8	Pression d'étalement à l'équilibre π_e , travail d'adhésion à l'interface liquide/solide w_{sl} , composante dispersive de l'énergie de surface γ_s^d et constante de Hamaker H_A des poudres, mesurés par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'heptane.	69
2.9	Valeurs calculées des Forces de van der Waals avec (F_{vdw}^*) ou sans (F_{vdw}) aspérités, forces électrostatique ($ F_{el} _{max}$) et forces de pesanteur (W_p) appliquées sur deux grains d'une même poudre en interaction.	71
2.10	Conditions opératoires typiques utilisées pour le broyage et le co-broyage dans le broyeur à boulets.	75

6.2	Flow function coefficient, ff_e , Sauter mean diameter, d_s and the corresponding population-dependent granular Bond number, Bo_G , of the alumina GE15 powder after different grinding times.	155
6.3	Kapur's first order coefficients, $K_i^{[1]}$, obtained from Figure 6.5, and the total squared error, ϵ_i corresponding to this approximation. The particle size distribution being defined over 8 size classes. The coefficients are computed after 8 minutes of grinding except for the first class for which Kapur's approximation seems to hold until 4 minutes of grinding only.	158
6.4	Evolution of the population dependent granular Bond number according to the grinding time. Comparison between the Bond numbers computed from particles size distributions measured experimentally (Bo_G^{exp}), predicted for $n = 38$ ($Bo_G^{n=38}$) and for $n = 8$ ($Bo_G^{n=8}$).	162
7.1	Classification of the flowability of a given powder measured by shear testing according to its flow function coefficient.	170
7.2	Dimensions of the different vessels, represented in figure 7.3, used in this study. . . .	172
7.3	Physical variables of interested identified for the dimensional analysis of the ball milling process with their dimensions (M for mass, L for length and T for time). . . .	178
7.4	Physical variables expressed in the basis of the dimensions of $\{\rho_p, D_i, \omega\}$	179
7.5	Dimensionless numbers obtained from the dimensional analysis of the ball mill process.	180
7.6	Pebble to vessel ratios according to the pebble/vessel configuration. The number of pebbles needed to fill the vessel at $J = 0.3$ is given in parenthesis.	182
7.7	Grinding conditions experimentally tested with the 1, 2 and 71 vessels.	184
7.8	Sauter mean diameters corresponding to the particle size distributions of figure 7.13 and total squared error of the particle size distribution compared to the $M^{[7]}$ grinding test.	185
8.1	Different types of homogeneity under investigation.	192
8.2	Mass fraction of alumina, w , rotational speed, Ω , and grinding time, t , corresponding to each mixing/grinding tests.	195
8.3	Results obtained for the macro-homogeneity of the mixing and co-grinding tests. . . .	198
8.4	Fraction of alumina observed on the BES-SEM pictures, z_{BSE} , as compared to the actual mass fraction of alumina, w , and to the corresponding surface fraction, z , of the pellets.	199
8.5	Scale of acceptability corresponding to a coefficient of variation of 6% for each grinding condition.	205
9.1	Fonction de sélection, S_i et temps caractéristique, τ'_0 relatifs à chaque classe de taille de grains de la poudre d' Al_2O_3 G.	212

Liste des abréviations et acronymes

Acronyme	Définition en français (english)
ADEME	Agence de la transition écologique
AFM	Misroscope à force atomique (Atomic force microscopy)
API	Principe actif (Active principle ingredient)
ATALANTE	Atelier alpha et laboratoires pou analyses transuraniens et études de retraitement
BET	Théorie Brunauer, Emmett et Teller
BJH	Méthode de Barrett, Joyner et Halenda
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CV	Coefficient de variation (Coeffieint of variation)
DVS	Gravimétrie d'adsorption de vapeur (Dynamic vapor sorption)
EDS	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (Energy dispersive X-ray spectroscopy)
GB	Nombre de Bond granulaire (Granular Bond number)
GIEC (IPCC)	Groupe d'experts intergouvernemental dur l'évolution du climat (Intergovernmental panel on climate change)
ICP-OES	Spectrométrie de masse à plasma induit (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy)
IMT	Institut Mines Telecom
IRSN	Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée (International union of pure and applied chemistry)
MEB (SEM)	Microscopie électronique à balayage (Scanning electron microscopy)
MiMas	Micronized master blend
MOX	Mélange d'oxydes (Mixes oxides)
MPGB	Nombre de Bond granulométrique de mélange (Multi component population-dependent granular Bond number)
MSAAF	Analyse multi-échelle de surfaces fractionnées (Multi-scale analysis of area fractions)
OAT	One at a time
PGB	Nombre de Bond granulométrique (Population-dependent granular Bond number)
RAPSODEE	Laboratoire de recherche d'Albi en génie des procédés et solides divisés pour l'énergie et l'environnement
REP	Réacteur à eau pressurisée
RNR	Réacteur à netrtons rapides
RTE	Réseau de transport d'électricité

Bibliographie

- (Abe et al., 2012) T. Abe et K. Asakura. “Uranium Oxide and MOX Production”. In: *Compr. Nucl. Mater.* 2 (déc. 2012), p. 393 (cf. p. 5).
- (ADEME, 2020) ADEME. *Base Carbone*. 7 août 2020. URL: <https://www.bilans-ges.ademe.fr/fr/accueil/documentation-gene/index/page/Conventionnel> (cf. p. 1).
- (Alexander et al., 2002) A. Alexander, T. Shinbrot et F. J. Muzzio. “Scaling Surface Velocities in Rotating Cylinders as a Function of Vessel Radius, Rotation Rate, and Particle Size”. In: *Powder Technology* 126.2 (2002), p. 174-190 (cf. p. 50, 168, 169).
- (Allen, 1975) T. Allen. *Particle Size Measurement*. Powder Technology Series. Chapman and Hall, 1975 (cf. p. 8).
- (Ammarcha, 2010) C. Ammarcha. “Mélange Des Poudres En Continu : Modèles Dynamiques et Caractérisation Des Mélanges En Ligne”. Université de Toulouse, 9 déc. 2010 (cf. p. 35, 36).
- (Anand et al., 2010) A. Anand, J. S. Curtis, C. R. Wassgren, B. C. Hancock et W. R. Ketterhagen. “Segregation of Cohesive Granular Materials during Discharge from a Rectangular Hopper”. In: *Granular Matter* 12.2 (1^{er} avr. 2010), p. 193-200 (cf. p. 136).
- (ANDRA, 2020) ANDRA. « Inventaire national des matières et déchets radioactifs 2020 ». In : *Les essentiels* 601 (jan. 2020) (cf. p. 1).
- (Arai, 1996) Y. Arai. *Chemistry of Powder Production*. Particle Technology Series. Springer Netherlands, 1996 (cf. p. 43, 67, 68, 90, 123, 151, 168, 175).
- (Ashton et al., 1966) M. Ashton et F. Valentin. “The Mixing of Powders and Particles in Industrial Mixers”. In: *Trans. Inst. Chem. Eng.* 44.5 (1966), p. 166-188 (cf. p. 32).
- (Aulton, 2002) M. E. Aulton. *Pharmaceutics : The Science of Dosage Form Design*. Edinburgh; New York: Churchill Livingstone, 2002 (cf. p. 90, 116).
- (L. G. Austin et al., 1984) L. G. Austin, R. R. Klimpel, P. T. Luckie et AIMESME. *Process Engineering of Size Reduction : Ball Milling*. New York AIMESME, 1984 (cf. p. 45).
- (L. G. Austin et al., 1972) L. G. Austin et P. T. Luckie. “Methods for Determination of Breakage Distribution Parameters”. In: *Powder Technology* 5.4 (1972), p. 215-222 (cf. p. 44, 46).
- (L. Austin, 1971) L. Austin. “Introduction to the Mathematical Description of Grinding as a Rate Process”. In: *Powder Technology* 5.1 (1971), p. 1-17 (cf. p. 44, 149, 159, 187).
- (L. Austin et al., 1981) L. Austin et P. Bagga. “An Analysis of Fine Dry Grinding in Ball Mills”. In: *Powder Technology* 28.1 (1^{er} jan. 1981), p. 83-90 (cf. p. 45, 46, 149).
- (L. Austin et al., 1985) L. Austin et R. Rogers. “Powder Technology in Industrial Size Reduction”. In: *Powder Technology* 42.1 (1985), p. 91-109 (cf. p. 148, 168).

- (Bacher, 2005) P. Bacher. “Réacteurs Nucléaires. Généralités”. In: *Techniques de l'ingénieur Conception, construction et exploitation des réacteurs nucléaires* base documentaire : TIB204DUO. (ref. article : bn3020 2005) (cf. p. 1).
- (Beach et al., 2002) E. Beach, G. Tormoen, J. Drelich et R. Han. “Pull-off Force Measurements between Rough Surfaces by Atomic Force Microscopy”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 247.1 (1^{er} mar. 2002), p. 84-99 (cf. p. 154).
- (Berger et al., 2015) N. Berger, E. Azéma, J.-F. Douce et F. Radjai. “Scaling Behaviour of Cohesive Granular Flows”. In: *EPL (Europhysics Letters)* 112.6 (1^{er} déc. 2015), p. 64004 (cf. p. 139).
- (Bergum et al., 2014) J. Bergum, J. Prescott, R. Tejwani, T. Garcia, J. Clark et W. Brown. “Current Events in Blend and Content Uniformity”. In: *Pharmaceutical Engineering. Product Development* 34.2 (2014), p. 28-39 (cf. p. 191).
- (Bernard-Granger et al., 2019) G. Bernard-Granger, M. Giraud, E. Pascal, L. Mailhan, T. Larsson, C. Valot, C. Ablitzer, C. Gatumel et H. Berthiaux. “Rheological Properties of Alumina Powder Mixtures Investigated Using Shear Tests”. In: *Powder Technology* 345 (2019), p. 300-310 (cf. p. 63, 69, 89, 92, 97, 98, 108, 109, 111, 112, 116, 118, 148, 154).
- (Berthiaux, 2002) H. Berthiaux. “Mélange et Homogénéisation Des Solides Divisés”. In: *Techniques de l'ingénieur Mise en forme des médicaments* base documentaire : TIB611DUO. (ref. article : j3397 2002) (cf. p. 27-29, 31, 76, 190).
- (Berthiaux et al., 1997) H. Berthiaux et J. Dodds. “A New Estimation Technique for the Determination of Breakage and Selection Parameters in Batch Grinding”. In: *Powder Technology* 94.2 (1997), p. 173-179 (cf. p. 45, 150).
- (Berthiaux et al., 1999) H. Berthiaux et J. Dodds. “Modelling Fine Grinding in a Fluidized Bed Opposed Jet Mill: Part I: Batch Grinding Kinetics”. In: *Powder Technology* 106.1 (22 nov. 1999), p. 78-87 (cf. p. 150).
- (Berthiaux et al., 1996) H. Berthiaux, C. Varinot et J. Dodds. “Approximate Calculation of Breakage Parameters from Batch Grinding Tests”. In: *Chemical Engineering Science* 51.19 (1996), p. 4509-4516 (cf. p. 45, 47, 149-151).
- (Blazy et al., 2006) P. Blazy, J. Yvon et E.-A. Jdid. “Fragmentation Aspects Théoriques”. In: *Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : tri et traitement des liquides et des solides* base documentaire : TIB446DUO. (ref. article : j3050 2006) (cf. p. 44).
- (Boateng et al., 1997) A. A. Boateng et P. V. Barr. “Granular Flow Behaviour in the Transverse Plane of a Partially Filled Rotating Cylinder”. In: *Journal of Fluid Mechanics* 330.1 (1997), p. 223-249 (cf. p. 169).
- (Bond, 1952) F. Bond. “The third law of communiton”. In: *Trans AIME* 193 (1952) (cf. p. 44).
- (Bongo Njeng et al., 2015) A. Bongo Njeng, S. Vitu, M. Clausse, J. Dirion et M. Debacq. “Effect of lifter shape and operating parameters on the flow of materials in a pilot rotary kiln: Part II. Experimental hold-up and mean residence time modeling”. In: *Powder Technology* 269 (2015), p. 566-576 (cf. p. 49, 168, 178).
- (Bouloré et al., 2015) A. Bouloré, L. Aufore, E. Federici, P. Blanpain et R. Blachier. “Advanced Characterization of MIMAS MOX Fuel Microstructure to Quantify the HBS Formation”. In: *Nuclear Engineering and Design* 281 (2015), p. 79-87 (cf. p. 4).
- (Buckingham, 1914) E. Buckingham. “On Physically Similar Systems; Illustrations of the Use of Dimensional Equations”. In: *Phys. Rev.* 4 (4 oct. 1914), p. 345-376 (cf. p. 48, 177).
- (Buslik, 1973) D. Buslik. “A Proposed Universal Homogeneity and Mixing Index”. In: *Powder Technology* 7.2 (1973), p. 111-116 (cf. p. 191).
- (Capece et al., 2015) M. Capece, R. Ho, J. Strong et P. Gao. “Prediction of Powder Flow Performance Using a Multi-Component Granular Bond Number”. In: *Powder Technology* 286 (déc. 2015), p. 561-571 (cf. p. 11, 13, 25, 71, 91, 92, 98, 100, 108, 109, 126, 148).

- (Capece et al., 2016) M. Capece, K. R. Silva, D. Sunkara, J. Strong et P. Gao. “On the Relationship of Inter-Particle Cohesiveness and Bulk Powder Behavior: Flowability of Pharmaceutical Powders”. In: *International Journal of Pharmaceutics* 511.1 (10 sept. 2016), p. 178-189 (cf. p. 25, 26, 89, 91, 98, 108, 109, 111, 112, 116-118, 148, 180).
- (Castellanos, 2005) A. Castellanos. “The Relationship between Attractive Interparticle Forces and Bulk Behaviour in Dry and Uncharged Fine Powders”. In: *Advances in Physics* 54.4 (1^{er} juin 2005), p. 263-376 (cf. p. 11, 25, 91, 111, 148).
- (Chamayou et al., 2003) A. Chamayou et J. Fages. “Broyage dans les industries agroalimentaires”. In: *Technologie des pulvérulents dans les IAA*. Sous la dir. J.-P. M. J.-L. Ilari. Sciences & Techniques Agroalimentaires. Lavoisier, 2003, p. 375-406 (cf. p. 42).
- (Chaudhuri et al., 1971) P. Chaudhuri et D. Fuerstenau. “The Effect of Mixing Aids on the Kinetics of Mixing in a Rotating Drum”. In: *Powder Technology* 4.3 (1^{er} mar. 1971), p. 146-150 (cf. p. 40, 47, 48, 118).
- (Chen et al., 2008) Y. Chen, J. Yang, R. N. Dave et R. Pfeffer. “Fluidization of Coated Group C Powders”. In: *AIChE Journal* 54.1 (2008), p. 104-121 (cf. p. 13, 14, 70, 90, 91, 117, 154).
- (Cleary, 2008) P. W. Cleary. “The Effect of Particle Shape on Simple Shear Flows”. In: *Powder Technology* 179.3 (2008), p. 144-163 (cf. p. 90).
- (Condotta, 2005) R. Condotta. “Coulabilité Des Poudres Cohésives: Mesures Aux Faibles Contraintes, Granulaires Humides et Application à Une Poudre Industrielle”. 2005 (cf. p. 11, 15, 19, 56).
- (P. V. Danckwerts, 1952) P. V. Danckwerts. “The Definition and Measurement of Some Characteristics of Mixtures”. In: *Applied Scientific Research, Section A* 3.4 (1^{er} juil. 1952), p. 279-296 (cf. p. 190, 207).
- (P. Danckwerts, 1953) P. Danckwerts. *Theory of Mixtures and Mixing*. T. 6. 1953. 355 p. (cf. p. 30, 190).
- (Delaplace, 2014) G. Delaplace. *Modélisation En Génie Des Procédés Par Analyse Dimensionnelle : Méthode et Exemples Résolus*. Mai 2014 (cf. p. 49, 169, 177).
- (Derjaguin et al., 1975) B. Derjaguin, V. Muller et Y. Toporov. “Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 53.2 (1975), p. 314-326 (cf. p. 12, 90, 135).
- (Ding et al., 2002) Y. L. Ding, R. Forster, J. P. K. Seville, and D. J. Parker. “Granular Motion in Rotating Drums: Bed Turnover Time and Slumping–Rolling Transition”. In: *Powder Technology* 124.1 (Apr. 8, 2002), pp. 18–27 (cf. p. 50, 169).
- (EFCE, 1989) EFCE. *Standard Shear Testing Technique for Particulate Solids Using the Jenike Shear Cell*. EFCE Working Party on the Mechanics of Particulate. Institution of Chemical Engineers, 1989 (cf. p. 22, 55, 93, 119, 152, 170).
- (Erdem et al., 2009) A. S. Erdem et Ş. L. Ergün. “The Effect of Ball Size on Breakage Rate Parameter in a Pilot Scale Ball Mill”. In: *Minerals Engineering* 22.7 (2009), p. 660-664 (cf. p. 168).
- (FDA, 2003) FDA. *Powder Blends and Finished Dosage Units — Stratified In-Process Dosage Unit Sampling and Assessment*. U.S. Department of health and Human Services food and drug administration, 2003 (cf. p. 78, 191).
- (Fu et al., 2012) X. Fu, D. Huck, L. Makein, B. Armstrong, U. Willen et T. Freeman. “Effect of Particle Shape and Size on Flow Properties of Lactose Powders”. In: *Advances in Characterization and Modeling of Particulate Processes* 10.2 (1^{er} avr. 2012), p. 203-208 (cf. p. 23, 101, 104, 148).

- (Ghadiri et al., 2020) M. Ghadiri, M. Pasha, W. Nan, C. Hare, V. Vivacqua, U. Zafar, S. Nezamabadi, A. Lopez, M. Pasha et S. Nadimi. “Cohesive Powder Flow: Trends and Challenges in Characterisation and Analysis”. In: *KONA Powder and Particle Journal* 37 (jan. 2020), p. 3-18 (cf. p. 139).
- (Giraud et al., 2020) M. Giraud, C. Gatumel, S. Vaudez, G. Bernard-Granger, J. Nos, T. Gervais et H. Berthiaux. “Investigation of a Granular Bond Number Based Rheological Model for Polydispersed Particulate Systems”. In: *Chemical Engineering Science* (2020), p. 115971 (cf. p. 88, 116, 118, 122, 124, 127, 148, 149, 151, 156, 163, 168, 175, 180, 184, 192).
- (Giraud et al., 2021) M. Giraud, S. Vaudez, C. Gatumel, J. Nos, T. Gervais, G. Bernard-Granger et H. Berthiaux. “Predicting the Flowability of Powder Mixtures from Their Single Components Properties through the Multi-Component Population-Dependent Granular Bond Number; Extension to Ground Powder Mixtures”. In: *Powder Technology* 379 (2021), p. 26-37 (cf. p. 88, 149, 163, 165).
- (Greneche, 2016) D. Greneche. “Cycle Du Combustible Nucléaire : Aval Du Cycle et Questions Génériques”. In: *Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : de la mine à la fabrication du combustible* base documentaire : TIB201DUO. (ref. article : bn3564 2016) (cf. p. 2, 3).
- (Gu et al., 2014) Y. Gu, S. Chialvo et S. Sundaresan. “Rheology of cohesive granular materials across multiple dense-flow regimes”. In: *Phys. Rev. E* 90 (3 sept. 2014), p. 032206 (cf. p. 139).
- (Gupta, 2017) V. Gupta. “Effect of Size Distribution of the Particulate Material on the Specific Breakage Rate of Particles in Dry Ball Milling”. In: *Powder Technology* 305 (1^{er} jan. 2017), p. 714-722 (cf. p. 44, 150, 168).
- (Hamaker, 1937) H. Hamaker. “The London—van Der Waals Attraction between Spherical Particles”. In: *Physica* 4.10 (1^{er} oct. 1937), p. 1058-1072 (cf. p. 12, 70, 90, 91, 104, 124, 136).
- (Harnby, 1992) N. Harnby. “Chapter 5 - The Mixing of Cohesive Powders”. In: *Mixing in the Process Industries*. Sous la dir. N. Harnby, M. F. Edwards et A. W. Nienow. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992, p. 79-98 (cf. p. 13, 136, 190).
- (Hogg et al., 1966) R. Hogg, D. Cahn, T. Healy et D. Fuerstenau. “Diffusional Mixing in an Ideal System”. In: *Chemical Engineering Science* 21.11 (1^{er} nov. 1966), p. 1025-1038 (cf. p. 40, 41).
- (Huang et al., 2015) Z. Huang, J. V. Scicolone, L. Gurumuthy et R. N. Davé. “Flow and Bulk Density Enhancements of Pharmaceutical Powders Using a Conical Screen Mill: A Continuous Dry Coating Device”. In: *Pharmaceutical Particles and Processing* 125 (24 mar. 2015), p. 209-224 (cf. p. 25, 91).
- (IRSN, 2013) IRSN. *Base de Connaissances*. 2013. URL: <http://www.irsn.fr/FR/Pages/Home.aspx> (cf. p. 2).
- (Israelachvili, 2011a) J. N. Israelachvili. “6 - Van Der Waals Forces”. In: *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*. San Diego: Academic Press, 2011, p. 107-132 (cf. p. 12, 91).
- (Israelachvili, 2011b) J. N. Israelachvili. “Chapter 13 - Van Der Waals Forces between Particles and Surfaces”. In: *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*. San Diego: Academic Press, 2011, p. 253-289 (cf. p. 12, 69, 96, 118, 121, 153).
- (Jarray et al., 2019) A. Jarray, H. Shi, B. J. Scheper, M. Habibi et S. Luding. “Cohesion-Driven Mixing and Segregation of Dry Granular Media”. In: *Scientific Reports* 9.1 (17 sept. 2019), p. 13480 (cf. p. 136).

- (Johnson et al., 1971) K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts et D. Tablr. “[Surface Energy and the Contact of Elastic Solids](#)”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 324.1558 (8 sept. 1971), p. 301-313 (cf. p. 12, 90, 135).
- (P. C. Kapur, 1971) P. C. Kapur. “Minerals Beneficiation - Kinetics of Batch Grinding-Part B: An Approximate Solution to the Grinding Equation”. In: The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1971 (cf. p. 45, 150).
- (P. Kapur, 1971) P. Kapur. “[The Energy-Size Reduction Relationships in Comminution of Solids](#)”. In: *Chemical Engineering Science* 26.1 (1971), p. 11-16 (cf. p. 44).
- (Kick, 1885) F. Kick. *Das Gesetz der proportionalen Widerstände und seine Anwendungen: Nebst Versuchen über das Verhalten verschiedener Materialien bei gleichen Formänderungen sowohl unter der Presse als dem Schlagwerk*. A. Felix, 1885 (cf. p. 44).
- (Koynov et al., 2015) S. Koynov, B. Glasser et F. Muzzio. “[Comparison of Three Rotational Shear Cell Testers: Powder Flowability and Bulk Density](#)”. In: *Powder Technology* 283 (2015), p. 103-112 (cf. p. 23, 56, 92, 109).
- (Kudo et al., 2020) Y. Kudo, M. Yasuda et S. Matsusaka. “[Effect of Particle Size Distribution on Flowability of Granulated Lactose](#)”. In: *Advanced Powder Technology* 31.1 (2020), p. 121-127 (cf. p. 23).
- (Lacey, 1954) P. M. C. Lacey. “[Developments in the Theory of Particle Mixing](#)”. In: *Journal of Applied Chemistry* 4.5 (1954), p. 257-268 (cf. p. 27, 32, 47, 118, 190, 191, 197, 202).
- (Legoix, 2016) L. Legoix. “[Experimental Study and Modeling of Convective Mixers : Agitation of Powders of Different Flowabilities](#)”. Theses. Ecole des Mines d’Albi-Carmaux, 2016 (cf. p. 29).
- (Legoix et al., 2017a) L. Legoix, C. Gatumel, M. Milhe et H. Berthiaux. “[Rheology of Cohesive Powders in a Pilot Scale Planetary Blender](#)”. In: *Powder Technology* 305 (2017), p. 609-619 (cf. p. 136).
- (Legoix et al., 2017b) L. Legoix, C. Gatumel, M. Milhé et H. Berthiaux. “[Characterizing Powders in Order to Determine Their Flow Behavior in a Mixer: From Small Scale Observations to Macroscopic in-Mixer Rheology for Powders of Various Flowabilities](#)”. In: *Powder Technology* 322 (1^{er} déc. 2017), p. 314-331 (cf. p. 20, 21, 23, 92, 109, 111, 132).
- (Leturia et al., 2014) M. Leturia, M. Benali, S. Lagarde, I. Ronga et K. Saleh. “[Characterization of Flow Properties of Cohesive Powders: A Comparative Study of Traditional and New Testing Methods](#)”. In: *Powder Technology* 253 (2014), p. 406-423 (cf. p. 10, 16, 20, 57, 62, 92, 94, 119, 139, 152, 170).
- (Leung et al., 2017) L. Y. Leung, C. Mao, I. Srivastava, P. Du et C.-Y. Yang. “[Flow Function of Pharmaceutical Powders Is Predominantly Governed by Cohesion, Not by Friction Coefficients](#)”. In: *Journal of Pharmaceutical Sciences* 106.7 (2017), p. 1865-1873 (cf. p. 139).
- (Levoguer et al., p. d.) C. Levoguer et D. Williams. *Measurement of the Surface Energies of Pharmaceutical Powders Using a Novel Vapor Adsorption Method*. Application note 17. UK: Surface Measurement Systems Ltd (cf. p. 96, 121).
- (Li et al., 2004) Q. Li, V. Rudolph, B. Weigl et A. Earl. “[Interparticle van Der Waals Force in Powder Flowability and Compactibility](#)”. In: *International Journal of Pharmaceutics* 280.1 (2004), p. 77-93 (cf. p. 25, 90, 116).
- (Lifshitz et al., 1992) E. M. Lifshitz et M. Hamermesh. “[26 - The Theory of Molecular Attractive Forces between Solids Reprinted from Soviet Physics JETP 2, Part 1, 73, 1956.](#)” In: *Perspectives in Theoretical Physics*. Sous la dir. L. P. Pitaevski. Amsterdam: Pergamon, 1992, p. 329-349 (cf. p. 97).
- (D. Liu et al., 2009) D. Liu et J. Yu. “[Otsu Method and K-Means](#)”. In: *2009 Ninth International Conference on Hybrid Intelligent Systems*. 2009 Ninth International Conference on Hybrid Intelligent Systems. T. 1. 14 août 2009, p. 344-349 (cf. p. 199).

- (L. Liu et al., 2008) L. Liu, I. Marziano, A. Bentham, J. Litster, E.T.White et T. Howes. “[Effect of Particle Properties on the Flowability of Ibuprofen Powders](#)”. In: *International Journal of Pharmaceutics* 362.1 (1^{er} oct. 2008), p. 109-117 (cf. p. 25, 90, 108, 111, 116, 148).
- (Lumay et al., 2012) G. Lumay, F. Boschini, K. Traina, S. Bontempi, J.-C. Remy, R. Cloots et N. Vandewalle. “[Measuring the Flowing Properties of Powders and Grains](#)”. In: *Powder Technology* 224 (2012), p. 19-27 (cf. p. 9, 137).
- (Marigo et al., 2012) M. Marigo, D. Cairns, M. Davies, A. Ingram et E. Stitt. “[A Numerical Comparison of Mixing Efficiencies of Solids in a Cylindrical Vessel Subject to a Range of Motions](#)”. In: *Powder Technology* 217 (1^{er} fév. 2012), p. 540-547 (cf. p. 40-42, 47, 72, 73).
- (Massol-Chaudeur, 2000) S. Massol-Chaudeur. “Caractérisation de l’état de Mélange de Poudres : Cas de Mélanges Faiblement Dosés”. 20 jan. 2000 (cf. p. 28, 37, 190, 207).
- (Matijašić et al., 2009) G. Matijašić et A. Glasnovic. “Batch Grinding in Laboratory Ball Mills: Selection Function”. In: *Chemical Engineering & Technology* 32 (oct. 2009) (cf. p. 46, 131).
- (Mayer-Laigle et al., 2011) C. Mayer-Laigle, C. Gatumel et H. Berthiaux. “[A 2D Autocorrelation Method for Assessing Mixture Homogeneity as Applied to Bipolar Plates in Fuel Cell Technology](#)”. In: *Advanced Powder Technology* 22.2 (2011), p. 167-173 (cf. p. 191, 207).
- (Mayer-Laigle et al., 2015) C. Mayer-Laigle, C. Gatumel et H. Berthiaux. “[Mixing Dynamics for Easy Flowing Powders in a Lab Scale Turbula® Mixer](#)”. In: *Chemical Engineering Research and Design* 95 (1^{er} mar. 2015), p. 248-261 (cf. p. 28, 72, 73, 111, 118, 122, 194).
- (Mayer-Laigle, 2012) C. Mayer-Laigle. “Étude Dynamique et Effet Du Changement d’échelle Pour Plusieurs Systèmes Particulaires En Mélangeur Turbula® : Application à Un Mélange Destiné à La Fabrication de Plaques Composites”. 2 juil. 2012 (cf. p. 23, 34, 36, 50, 64).
- (Megias-Alguacil et al., 2010) D. Megias-Alguacil et L. J. Gauckler. “[Capillary and van Der Waals Forces between Uncharged Colloidal Particles Linked by a Liquid Bridge](#)”. In: *Colloid and Polymer Science* 288.2 (jan. 2010), p. 133-139 (cf. p. 13).
- (Mellmann, 2001) J. Mellmann. “[The Transverse Motion of Solids in Rotating Cylinders—Forms of Motion and Transition Behavior](#)”. In: *Powder Technology* 118.3 (28 août 2001), p. 251-270 (cf. p. 39, 50, 75, 123, 151, 168, 173).
- (Mellmann et al., 2013) J. Mellmann, T. Hoffmann et C. Füllr. “[Flow Properties of Crushed Grains as a Function of the Particle Shape](#)”. In: *Powder Technology* 249 (2013), p. 269-273 (cf. p. 10, 148).
- (Molerus, 1975) O. Molerus. “[Theory of Yield of Cohesive Powders](#)”. In: *Powder Technology* 12.3 (1975), p. 259-275 (cf. p. 106).
- (Molerus, 1982) O. Molerus. “[Interpretation of Geldart’s Type A, B, C and D Powders by Taking into Account Interparticle Cohesion Forces](#)”. In: *Powder Technology* 33.1 (1982), p. 81-87 (cf. p. 21, 154).
- (Muerza et al., 2002) S. Muerza, H. Berthiaux, S. Massol-Chaudeur et G. Thomas. “[A Dynamic Study of Static Mixing Using On-Line Image Analysis](#)”. In: *Powder Technology* 128.2 (2002), p. 195-204 (cf. p. 35, 36).
- (Mular et al., 1982) A. Mular, G. Jergensen et S. o. M. E. o. A. M. P. Division. *Design and Installation of Comminution Circuits*. Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1982 (cf. p. 182).
- (NEA, 2019) NEA. *Nuclear Energy Data 2019*. Nuclear Energy Agency, 2019, p. 124 (cf. p. 2).
- (Nedderman, 1992) R. Nedderman. *Statics and Kinematics of Granular Materials*. Cambridge University Press, 1992 (cf. p. 17).

- (Nigon et al., 2003) J.-L. Nigon et G. Le Bastard. “Fabrication Des Combustibles Au Plutonium Pour Les REP et REB”. In: *Techniques de l'ingénieur Cycle du combustible nucléaire : de la mine à la fabrication du combustible* base documentaire : TIB201DUO. (ref. article : bn3635 2003) (cf. p. 3).
- (Norton, 2015) J. Norton. “An Introduction to Sensitivity Assessment of Simulation Models”. In: *Environmental Modelling & Software* 69 (2015), p. 166-174 (cf. p. 99).
- (NRC, 2018) U. NRC. *The Nuclear Fuel Cycle*. 2018. URL: <https://www.nrc.gov/> (cf. p. 2).
- (d'Oliveau, 2017) S. Oliveau. « Autocorrélation spatiale ». In : *Hypergéométrie* (jan. 2017), p. 5 (cf. p. 33, 34).
- (Olmos et al., 2015) E. Olmos, K. Loubiere, C. Martin, G. Delaplace et A. Marc. “Critical Agitation for Microcarrier Suspension in Orbital Shaken Bioreactors: Experimental Study and Dimensional Analysis”. In: *Chemical Engineering Science* 122 (2015), p. 545-554 (cf. p. 168, 178).
- (Orano, 2017) Orano. *Rapport d'information Du Site Orano Melox*. Orano Cycle - Melox, 2017 (cf. p. 3).
- (Orozco et al., 2020a) L. Orozco, J.-Y. Delene, P. Sornay et F. Radjai. “Scaling Behavior of Particle Breakage in Granular Flows inside Rotating Drums”. In: *American Physical Society* 101.5 (2020), p. 052904 (cf. p. 175, 179).
- (Orozco et al., 2020b) L. Orozco, J.-Y. Delenne, P. Sornay et F. Radjai. “Rheology and Scaling Behavior of Cascading Granular Flows in Rotating Drums”. In: *Journal of Rheology* 64 (2020), p. 915-931 (cf. p. 169, 175).
- (Orozco et al., 2020c) L. Orozco, D.-H. Nguyen, J.-Y. Delenne, P. Sornay et F. Radjai. “Discrete-Element Simulations of Comminution in Rotating Drums: Effects of Grinding Media”. In: *Powder Technology* 362 (2020), p. 157-167 (cf. p. 168, 177, 182).
- (Ottino et al., 2000) J. M. Ottino et D. V. Khakhar. “Mixing and Segregation of Granular Materials”. In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 32.1 (1^{er} jan. 2000), p. 55-91 (cf. p. 136).
- (Oudinet et al., 2008) G. Oudinet, I. Munoz-Viallard, L. Aufore, M.-J. Gotta, J. Becker, G. Chiarelli et R. Castelli. “Characterization of Plutonium Distribution in MIMAS MOX by Image Analysis”. In: *Journal of Nuclear Materials* 375.1 (2008), p. 86-94 (cf. p. 4).
- (Peleg et al., 2010) M. Peleg, M. D. Normand et M. G. Corradini. “Interactive Software for Calculating the Principal Stresses of Compacted Cohesive Powders with the Warren-Spring Equation”. In: *Powder Technology* 197.3 (25 jan. 2010), p. 268-273 (cf. p. 19).
- (Petrakis et al., 2017) E. Petrakis, E. Stamboliadis et K. Komnitsas. “Identification of Optimal Mill Operating Parameters during Grinding of Quartz with the Use of Population Balance Modeling”. In: *KONA Powder and Particle Journal* 34 (2017), p. 213-223 (cf. p. 44, 74, 122, 150, 177).
- (Pianosi et al., 2016) F. Pianosi, K. Beven, J. Freer, J. W. Hall, J. Rougier, D. B. Stephenson et T. Wagener. “Sensitivity Analysis of Environmental Models: A Systematic Review with Practical Workflow”. In: *Environmental Modelling & Software* 79 (2016), p. 214-232 (cf. p. 99, 100).
- (Pignatel et al., 2012) F. Pignatel, C. Asselin, L. Krieger, I. C. Christov, J. M. Ottino et R. M. Lueptow. “Parameters and Scalings for Dry and Immersed Granular Flowing Layers in Rotating Tumblers”. In: *American Physical Society* 86.1 (2012), p. 011304 (cf. p. 169).
- (Podczeczek et al., 1996) F. Podczeczek et Y. Mia. “The Influence of Particle Size and Shape on the Angle of Internal Friction and the Flow Factor of Unlubricated and Lubricated Powders”. In: *International Journal of Pharmaceutics* 144.2 (29 nov. 1996), p. 187-194 (cf. p. 90).
- (Poujade, 2019) L. Poujade. *Bilan électrique 2019*. Paris, France : Réseau de Transport d'Electricité (RTE), 2019 (cf. p. 1).

- (Pouliquen, 2001) O. Pouliquen. *Les Milieux Granulaires*. 2001 (cf. p. 19).
- (Poux et al., 1991) M. Poux, P. Fayolle, J. Bertrand, D. Bridoux et J. Bousquet. “[Powder Mixing: Some Practical Rules Applied to Agitated Systems](#)”. In: *Powder Technology* 68.3 (1991), p. 213-234 (cf. p. 190).
- (Prasher, 1987) C. Prasher. *Crushing and Grinding Process Handbook*. Wiley, 1987 (cf. p. 148, 149, 151, 177, 187).
- (Rabinovich et al., 2000) Y. I. Rabinovich, J. J. Adler, A. Ata, R. K. Singh et B. M. Moudgil. “[Adhesion between Nanoscale Rough Surfaces: I. Role of Asperity Geometry](#)”. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 232.1 (2000), p. 10-16 (cf. p. 90).
- (Rajamani et al., 1984) K. Rajamani et J. Herbst. “[Simultaneous Estimation of Selection and Breakage Functions from Batch and Continuous Grinding Data](#)”. In: *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 93 (1984), p. 74-85 (cf. p. 46).
- (Reid, 1965) K. Reid. “[A Solution to the Batch Grinding Equation](#)”. In: *Chemical Engineering Science* 20.11 (1965), p. 953-963 (cf. p. 44, 149).
- (Rittinger, 1867) P. R. von Rittinger. *Taschenbuch der aufbereitungskunde*. Ernst & Korn, 1867 (cf. p. 44).
- (Rose, 1959) H. Rose. “A Suggested Equation Relating to the Mixing of Powders and Its Application to the Study of the Performance of Certain Types of Machine”. In: *Trans. Inst. Chem. Eng* 37.2 (1959), p. 47 (cf. p. 32).
- (Rumpf, 2012) H. Rumpf. *Particle Technology*. Particle Technology Series. Springer Netherlands, 2012 (cf. p. 11, 151).
- (Rumpf, 1990) H. Rumpf. *Particle Technology*. London: Chapman and Hall, 1990 (cf. p. 13, 18, 90, 123).
- (Salehi et al., 2017) H. Salehi, D. Barletta et M. Poletto. “[A Comparison between Powder Flow Property Testers](#)”. In: *Particuology* 32 (1^{er} juin 2017), p. 10-20 (cf. p. 20).
- (Sato et al., 1979) M. Sato, K. Miyayami et T. Yano. In : *J. Soc. Powder. Technol. Jpn*. 16 (1979), p. 3 (cf. p. 49).
- (Schlömer et al., 2014) S. Schlömer, G. Bruckner, L. Fulton, E. Hertwich, A. McKinnon, D. Perczyk, J. Roy, R. Schaeffer, R. Sims, P. Smith et R. Wisner. *Annex III: Technology-Specific Cost and Performance Parameters*. Cambridge, UK and New York, USA: IPCC Group III, 2014, p. 1329-1356 (cf. p. 1).
- (Schofield, 1976) C. Schofield. “[The Definition and Assessment of Mixture Quality in Mixtures of Particulate Solids](#)”. In: *Powder Technology* 15.2 (1976), p. 169-180 (cf. p. 203).
- (Schulze, 2007) D. Schulze. *Powders and Bulk Solids: Behavior, Characterization, Storage and Flow*. Springer Berlin Heidelberg, 2007 (cf. p. 148).
- (Seiss, 1995) M. Seiss. “Etude Du Broyage de Poudres d’oxydes Nucleaires”. 1995. 200 P. (Cf. p. 13, 32).
- (Seville et al., 2012) J. Seville, U. Tüzün et R. Clift. *Processing of Particulate Solids*. Particle Technology Series. Springer Netherlands, 2012 (cf. p. 22, 152, 170).
- (Seville et al., 2000) J. Seville, C. Willett et P. Knight. “Interparticle Forces in Fluidisation: A Review”. In: *Powder Technology* 113 (déc. 2000), p. 261-268 (cf. p. 11, 13-15, 18, 21, 116, 148).
- (Shannon et al., 2002) R. Shannon, R. Shannon, O. Medenbach et R. X. Fischer. “Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides”. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 31 (déc. 2002), p. 931-970 (cf. p. 63).
- (Shoji et al., 1982) K. Shoji, L. G. Austin, F. Smaila, K. Brame et P. T. Luckie. “[Further Studies of Ball and Powder Filling Effects in Ball Milling](#)”. In: *Powder Technology* 31.1 (1982), p. 121-126 (cf. p. 74, 118, 122, 168, 177).

- (Shoji et al., 1973) K. Shoji, R. Hogg et L. Austin. “Axial Mixing of Particles in Batch Ball Mills”. In: *Powder Technology* 7.6 (1^{er} juin 1973), p. 331-336 (cf. p. 40, 47).
- (Sing, 1982) K. S. W. Sing. *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems - with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry, 1982 (cf. p. 67).
- (Spowart et al., 2001) J. Spowart, B. Maruyama et D. Miracle. “Multi-Scale Characterization of Spatially Heterogeneous Systems: Implications for Discontinuously Reinforced Metal–Matrix Composite Microstructures”. In: *Materials Science and Engineering: A* 307.1 (2001), p. 51-66 (cf. p. 203).
- (Stange, 1954) K. Stange. “The Homogeneity of a Random Mixture as a Basis for Assessing Mixing Experiments”. In: *Chemie Ingenieur Technik* 26.6 (1954), p. 331-337 (cf. p. 32).
- (Tea, 2015) J. Tea. “Evaluation de La Coulabilité Des Poudres - Comparaison de Methodes de Mesure”. Diplôme d’Etat de Docteur en Pharmacie. Université de Lorraine, 2015 (cf. p. 16, 21).
- (Thomas et al., 2009) G. Thomas, Y. Ouabbas, P. Grosseau, M. Baron, A. Chamayou et L. Galet. “Modeling the Mean Interaction Forces between Powder Particles. Application to Silica Gel–Magnesium Stearate Mixtures”. In: *Applied Surface Science* 255.17 (2009), p. 7500-7507 (cf. p. 111, 132).
- (Tisserand et al., 2009) C. Tisserand, R. Calvet, S. Patry, L. Galet et J. Dodds. “Comparison of Two Techniques for the Surface Analysis of Alumina (Al₂O₃): Inverse Gas Chromatography at Finite Concentration (IGC-FC) and Dynamic Vapor Sorption (DVS)”. In: *Powder Technology* 190.1 (2009), p. 53-58 (cf. p. 69, 96, 121, 153).
- (Tomas, 2001) J. Tomas. “Assessment of Mechanical Properties of Cohesive Particulate Solids. Part 2: Powder Flow Criteria”. In: *Particulate Science and Technology* 19.2 (1^{er} avr. 2001), p. 111-129 (cf. p. 90, 101).
- (Tomasetta et al., 2014) I. Tomasetta, D. Barletta et M. Poletto. “Correlation of Powder Flow Properties to Interparticle Interactions at Ambient and High Temperatures”. In: *Particuology* 12 (2014), p. 90-99 (cf. p. 25, 90, 92, 106, 116).
- (Tschopp et al., 2008) M. A. Tschopp, G. B. Wilks et J. E. Spowart. “Multi-Scale Characterization of Orthotropic Microstructures”. In: *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 16.6 (12 août 2008), p. 065009 (cf. p. 201).
- (Tsubaki et al., 1984) J. Tsubaki et G. Jimbo. “Theoretical Analysis of the Tensile Strength of a Powder Bed”. In: *Powder Technology* 37.1 (1984), p. 219-227 (cf. p. 106).
- (Vanneste-Ibarcq et al., 2017) C. Vanneste-Ibarcq, T. Melkior et A. de Ryck. “Warren-Spring Based Model for the Shear Yield Locus of Cohesive Biomass Powders”. In: *EPJ Web Conf.* 140 (2017), p. 08005 (cf. p. 19).
- (Vasilenko et al., 2011) A. Vasilenko, B. J. Glasser et F. J. Muzzio. “Shear and Flow Behavior of Pharmaceutical Blends — Method Comparison Study”. In: *Powder Technology* 208.3 (10 avr. 2011), p. 628-636 (cf. p. 17, 20-22, 62, 117, 131).
- (Vaudez et al., 2015) S. Vaudez, J. Léchelle, S. Berzati et J.-M. Heintz. “Assessing the Oxygen Stoichiometry during the Sintering of (U, Pu)O₂ Fuel”. In: *Journal of Nuclear Materials* 460 (1^{er} mai 2015), p. 221-225 (cf. p. 66).
- (Vesilind, 1980) P. A. Vesilind. “The Rosin-Rammler Particle Size Distribution”. In: *Resource Recovery and Conservation* 5.3 (1980), p. 275-277 (cf. p. 101).
- (Visser, 1989) J. Visser. “Van Der Waals and Other Cohesive Forces Affecting Powder Fluidization”. In: *Powder Technology* 58.1 (1989), p. 1-10 (cf. p. 13).
- (Vlachos et al., 2011) N. Vlachos et I. T. Chang. “Investigation of Flow Properties of Metal Powders from Narrow Particle Size Distribution to Polydisperse Mixtures through an Improved Hall-Flowmeter”. In: *Powder Technology* 205.1 (2011), p. 71-80 (cf. p. 90, 108, 117).

- (Wang et al., 2016) Y. Wang, R. D. Snee, W. Meng et F. J. Muzzio. “[Predicting Flow Behavior of Pharmaceutical Blends Using Shear Cell Methodology: A Quality by Design Approach](#)”. In: *Powder Technology* 294 (2016), p. 22-29 (cf. p. 24, 117).
- (Xie, 1997) H.-Y. Xie. “[The Role of Interparticle Forces in the Fluidization of Fine Particles](#)”. In: *Powder Technology* 94.2 (1^{er} déc. 1997), p. 99-108 (cf. p. 11-14, 90, 136).
- (Yamane et al., 1998) K. Yamane, M. Nakagawa, S. A. Altobelli, T. Tanaka et Y. Tsuji. “[Steady Particulate Flows in a Horizontal Rotating Cylinder](#)”. In: 10.6 (1998) (cf. p. 169).
- (Yang et al., 2016) L. Yang, J. Hu et K. Bai. “[Capillary and van Der Waals Force between Microparticles with Different Sizes in Humid Air](#)”. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 30.5 (3 mar. 2016), p. 566-578 (cf. p. 15).
- (Yu et al., 2010) W. Yu, K. Muteki, L. Zhang et G. Kim. “[Prediction of Bulk Powder Flow Performance Using Comprehensive Particle Size and Particle Shape Distributions](#)”. In: *Journal of Pharmaceutical Sciences* 100.1 (2010), p. 284-293 (cf. p. 24, 101, 117).

Table des matières

<i>Remerciements</i>	iii
<i>Sommaire</i>	v
<hr/>	
Introduction générale	1
Contexte général	1
Objectifs de la thèse	4
1 Synthèse bibliographique	7
1.1 Définition et propriétés d'un milieu granulaire	7
1.1.1 Définitions et terminologie	7
1.1.2 Principales propriétés des grains	8
1.1.3 Origine des phénomènes cohésifs : les forces interparticulaires	10
1.2 Comportement rhéologique d'une poudre	16
1.2.1 Compressibilité d'une poudre	16
1.2.2 Angle de talus et frottement granulaire	17
1.2.3 Critère de rupture d'une poudre cohésive	18
1.2.4 Techniques de caractérisation de la coulabilité d'une poudre	20
1.2.5 Prédire de comportement rhéologique d'une poudre	23
1.3 Mélange et homogénéisation de poudres	27
1.3.1 Opération de mélange de poudres	27
1.3.2 Caractérisation de l'état de mélange	29
1.3.3 Étude du mélange dans un mélangeur à tambour uniaxial	38
1.4 Broyage de poudres	41
1.4.1 Opération de broyage de poudres	42
1.4.2 Modélisation de l'opération de broyage	44
1.4.3 Mélange de poudres dans un broyeur à boulets	47
1.5 Analyse dimensionnelle et changement d'échelle	48
1.5.1 Principe de l'analyse dimensionnelle	48
1.6 Conclusion	50
Nomenclature	52
2 Matériels et méthodes	55
2.1 Poudres et caractérisations	55
2.1.1 Poudres utilisées	55
2.1.2 Propriétés rhéologiques des poudres	55
2.1.3 Propriétés microscopiques des grains	62

2.1.4 Forces interparticulaires	69
2.2 Mise en œuvre des poudres	72
2.2.1 Mélangeur Turbula®	72
2.2.2 Broyeur à boulets	73
2.2.3 Presse uniaxiale	76
2.2.4 Méthode d'estimation de l'homogénéité de poudres co-broyées	76
2.3 Synthèse des appareils et techniques utilisées	81
Nomenclature	82

Partie I Lien entre la coulabilité d'une poudre et les propriétés des grains qui la constituent 85

Présentation de la Partie 1 87

Étude d'un modèle rhéologique basé sur le nombre de Bond granulaire pour prédire la coulabilité de poudres polydisperses 87

Prédire la coulabilité de mélanges et co-broyages de poudres à partir des propriétés des grains qui constituent les poudres élémentaires 88

3 Investigation of a granular Bond number based rheological model for polydispersed particulate systems 89

Abstract 89

3.1 Introduction 90

3.2 Materials and methods 92

3.2.1 Powders 92

3.2.2 Characterization methods 93

3.2.3 Population-dependent granular Bond number calculation 97

3.3 Theoretical developments 99

3.3.1 Sensitivity analysis of the population dependent granular Bond number 99

3.3.2 Relationship with Rumpf's theory 106

3.4 Experimental results and discussion 107

3.4.1 Experimental results 107

3.4.2 Discussion and comparison with the literature 108

3.5 Conclusion and perspectives 111

Nomenclature 113

4 Predicting the flowability of powder mixtures from their single components properties through the multi-component population-dependent granular Bond number; extension to ground powder mixtures 115

Abstract 115

4.1 Introduction 116

4.2 Materials and methods 118

4.2.1 Powders 118

4.2.2 Characterization methods 119

4.2.3 Population dependent granular Bond number of the bulk powders 121

4.2.4 Preparation of the powder mixtures 122

4.3 Experimental results and discussion 124

4.3.1 Validity of the power law parameters 124

4.3.2 Predicting the flowability of powder mixtures 124

4.3.3 Application of the model for milled and co-milled powders 127

4.4 Conclusion and perspectives	131
Nomenclature	133
5 Conclusion intermédiaire et mise en perspective des travaux	135
5.1 Conclusion sur le lien entre la coulabilité des poudres et les propriétés des grains	135
5.2 Autres applications du modèle	136
5.3 Nombre de Bond et mode de sollicitation de la poudre	137

Partie II Etude du procédé de co-broyage de poudres dans un broyeur à boulets

Présentation de la Partie 2	143
Prédire l'évolution de la coulabilité d'une poudre d'alumine au cours du broyage à partir d'un modèle cinétique	143
Étude des mécanismes de broyage et des critères de changement d'échelle d'un broyeur à boulets à partir d'une analyse dimensionnelle	144
Analyse multi-échelle de l'homogénéité de poudres co-broyées : développement d'une méthode inverse permettant d'estimer la qualité des mélanges	144

6 Predicting the flowability of alumina powder during batch grinding through the establishment of a grinding kinetics model

Abstract	147
6.1 Introduction	148
6.2 Grinding theory	149
6.2.1 Population balance in batch grinding and matrix analysis	149
6.2.2 Determination of the selection and breakage parameter from Kapur's approximation	150
6.3 Materials and methods	151
6.3.1 Powder	151
6.3.2 Preparations in a ball mill	151
6.3.3 Characterization methods	152
6.3.4 Interparticle forces	154
6.4 Results and discussion	155
6.4.1 Size classes number for the particle size distribution	155
6.4.2 Modeling grinding kinetics	156
6.4.3 Evolution of the granular Bond number according to the grinding time	162
6.4.4 Evolution of the flowability according to the grinding time	163
6.5 Conclusion and perspectives	165
Nomenclature	166

7 Investigating grinding mechanisms and scaling criteria in a ball mill by dimensional analysis

Abstract	167
7.1 Introduction	168
7.2 Materials and methods	169
7.2.1 Powders and characterization methods	169
7.2.2 Experimental device	170
7.2.3 Measurement of the pebbles velocity profile	171

7.3	Primary investigation	172
7.3.1	Investigation of the pebbles motion	172
7.3.2	Process parameters	175
7.4	Dimensional analysis	177
7.4.1	Application of the Buckingham-Pi method	177
7.4.2	Definition of the system and identification of the variables of interest	178
7.4.3	Identification of the dimensionless groups	179
7.4.4	Scale-up criteria	180
7.5	Experimental results and discussion	181
7.5.1	Effects of the pebble to vessel size ratio	181
7.5.2	Scaling up the ball milling process: rotational speed and grinding time	182
7.6	Conclusion and perspectives	186
	Nomenclature	188
8	Multi-scale homogeneity analysis of co-milled powders : development of a reverse approach to assess quality of mixtures	189
	Abstract	189
8.1	Introduction	190
8.2	Materials and method	192
8.2.1	Pellets preparation	192
8.2.2	Characterization methods	195
8.3	Investigation of the macro-homogeneity	197
8.3.1	Sampling protocol	197
8.3.2	Characterization method: helium pycnometry	197
8.3.3	Estimation of the macro-homogeneity	197
8.4	Investigation of the microstructural homogeneity of the pellets	199
8.4.1	SEM images	199
8.4.2	Multi-scale analysis of area fractions	201
8.4.3	Comparison of the grinding conditions in terms of microstructure of the pellets	203
8.5	Conclusions and perspectives	206
	Nomenclature	208
9	Conclusion intermédiaire et mise en perspective des travaux	209
9.1	Conclusions sur l'étude du procédé de co-broyage	209
9.2	Prédire la coulabilité d'un co-broyage	210
9.3	Énergie de fragmentation des grains	211
9.4	Évolution de la taille des grains et homogénéité	212
	<hr/>	
	Conclusion générale	215
	Synthèse des résultats	215
	Application des résultats au procédé MIMAS	216
	<hr/>	
	Annexes	219
A	Propriétés des poudres	221

A.1	Propriétés de la poudre d' Al_2O_3 G	222
A.2	Propriétés de la poudre d' Al_2O_3 C	223
A.3	Propriétés de la poudre de ZrO_2 G	224
A.4	Propriétés de la poudre de ZrO_2 C	225
A.5	Propriétés de la poudre d' Y_2O_3 C	226
B	Comparaison des résultats obtenus dans les différentes cellules FT4®	227
B.1	Comparaison des cellules de 1 ml et 10 ml	228
B.2	Comparaison des cellules de 10 ml et 85 ml	229
C	Schéma de la jarre de broyage de 1 l	231
<hr/>		
	<i>Table des figures</i>	233
	<i>Liste des tableaux</i>	241
	<i>Liste des abréviations et acronymes</i>	244
	<i>Bibliographie</i>	245
	<i>Table des matières</i>	255

Résumé

Analyse du comportement rhéologique des poudres à partir des propriétés des grains, application à l'étude d'un procédé de broyage/mélange pour la préparation du combustible nucléaire MOX

A ce jour, l'influence des propriétés physico-chimiques des grains élémentaires sur l'écoulement global des poudres n'est pas clairement établie. Pourtant, la connaissance des propriétés d'écoulement des poudres est capitale pour l'optimisation et le fonctionnement des étapes de transport, de stockage, ou encore pour des opérations unitaires de procédés mettant en jeu des poudres. En particulier, le procédé MIMAS (Micronized Masterblend), mis en œuvre à l'usine MELOX pour la préparation du combustible nucléaire MOX, repose en grande partie sur la manutention de milieux granulaires, principalement à travers des étapes de mélange et de broyage. Dans cette étude, différentes poudres de céramique, essentiellement d'alumine, de zircon et d'oxyde d'yttrium, ont été caractérisées finement en termes de propriétés des grains et de comportement rhéologique à partir de tests de cisaillements. Un modèle, reposant sur le nombre adimensionnel de Bond granulaire et permettant de prédire la coulabilité macroscopique de poudres polydisperses à partir des propriétés

des grains qui la constituent a été développé et validé. Celui-ci a notamment permis de prédire efficacement la coulabilité de mélanges binaires ou ternaires et de poudres broyées en fonction des propriétés des grains, de la composition des mélanges et du temps de broyage. La caractérisation des poudres broyées ou co-broyées dans un broyeur à boulets dans différentes conditions a également permis de préciser l'influence de différents paramètres opératoires tels que le temps de broyage, la vitesse de rotation ou le taux de remplissage de la jarre. Ces résultats ont notamment permis d'identifier les grandeurs adimensionnelles à prendre en compte en priorité pour un changement d'échelle du broyeur. Enfin, une méthodologie permettant de quantifier l'homogénéité de mélanges de poudres, mis sous la forme de pastilles, à différentes échelles a été mise en place dans le but de pouvoir comparer différents procédés de mélange et de co-broyage.

MOTS-CLÉS : Rhéologie des poudres, Milieux granulaires, Broyeur à boulets, Mélange de poudres

Abstract

Investigation of the rheological behavior of powders from the particle properties, application to a mixing/grinding process for the preparation of the MOX nuclear fuel

Up to now, the influence of the physico-chemical properties of the elementary particles on the flowability of bulk powders is still unclear. However, understanding the flow behavior of powders is of utmost importance for optimizing and operating process steps such as transport, storage or various unit process operations involving powders. In particular, the MIMAS (Micronized Masterblend) process, implemented in MELOX plant for the preparation of MOX nuclear fuel, handles granular materials, mainly through mixing and grinding steps. In this study, various ceramic powders, essentially alumina, zirconia and yttria powders, have been finely characterized in terms of particle properties and rheological behavior with a powder shear tester. A model, involving the dimensionless granular Bond number to predict the macroscopic flow behavior of a polydispersed powder from its elementary particle properties has been extensively studied. In particular, this model was shown to

predict successfully the flowability of binary and ternary mixtures as well as grinded powders according to the particles' properties and as a function of the operating conditions, such as the composition of the blends or the grinding time. The characterization of grinded and co-grinded powders obtained in a ball mill under various conditions also allowed specifying the influence of various operating parameters, such as the grinding time, the rotating speed or the filling ratio of the vessel. These results were particularly useful for identifying the dimensionless parameters to take into account for the scale up of the grinding equipment. Finally, a methodology for quantifying the homogeneity of powder mixtures, shaped in pellets, at various scales has been developed in order to compare several mixing and co-grinding processes.

KEYWORDS: Powder rheology, Granular media, Ball mill, Powder mixture