

# Écoulements granulaires :

## approche rhéologique de l'agglomération des nanoparticules

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

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

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

**Résumé :** Le suivi au rhéomètre à poudres du profil visqueux de noirs de carbone nanométriques a permis de montrer que dans la thématique des écoulements granulaires, le comportement des nanoparticules est particulier, de par leur facilité d'agglomération. L'écoulement de nanoparticules suit trois régimes : un newtonien, un coulombien et un cinétique. Le passage entre les deux derniers régimes nous permet de déterminer la taille des agglomérats dispersés et leur évolution en fonction de l'énergie apportée pour les désagglomérer.

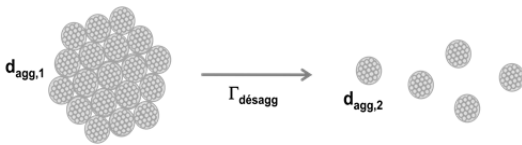
**Mots-clé :** Rhéologie, nanoparticules, nanopoudres, agglomération, désagglomération

### 1. Introduction

Dans le cadre de l'évaluation des risques liés aux nanopoudres, il apparaît que leur niveau d'agglomération joue un rôle significatif, modifiant a priori la dispersibilité et la réactivité des poudres. Les agglomérats sont liés entre eux par des forces relativement faibles (forces de Van der Waals), qui deviennent prédominantes pour des agglomérats secs. Une contrainte d'agglomération peut alors être définie, celle-ci dépendant entre autres de ces forces.

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

Dans cet article, nous proposons une méthode pour déterminer la taille des agglomérats obtenus après cisaillement en fonction de l'énergie qui leur a été apportée pour les disperser.



### 2. Comportement rhéologique

Les expériences ont été menées au LRGP - GEMICO, grâce au rhéomètre à poudres, développé par le laboratoire. La cellule de mesure permet de générer une agitation granulaire au sein de la poudre. L'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement suit l'équation (1) :

$$\sigma = \frac{\sigma_f}{1 + \frac{\dot{\gamma}_c}{\dot{\gamma}}} \quad (1)$$

$\dot{\gamma}_c$  étant la valeur de la vitesse de cisaillement à laquelle on atteint le régime coulombien (voir figure

1) et  $\sigma_f$  la contrainte de cisaillement critique, valeur constante en régime coulombien.

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

$$\sigma = \frac{\rho_0 d_s^2}{\frac{1}{\varepsilon_s^{1/3}} - 1} \dot{\gamma}^2 \quad (2)$$

où  $\varepsilon_s$  est la concentration volumique du solide,  $\rho_0$  la masse volumique du matériau et  $d_s$  le diamètre des solides cisailés.

Nous avons soumis à un cisaillement, entre autres poudres, des noirs de carbone de diamètre primaire 25 nm, dont le rhéogramme est présenté en figure 1. On remarque sur celui-ci que le seul fait de considérer le régime cinétique peut se justifier à grande vitesse, mais le comportement visqueux d'une poudre doit être considéré sur les trois régimes : le régime newtonien, où la viscosité est constante, le régime coulombien, où la contrainte de cisaillement ne varie plus, et enfin le régime cinétique, où la contrainte croît de nouveau.

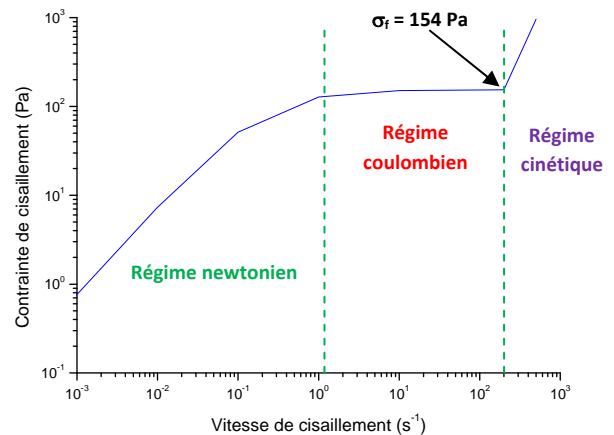


Figure 1. Rhéogramme pour les noirs de carbone 25 nm

### 3. Effet du cisaillement sur la granulométrie

L'énergie apportée aux nanopoudres par cisaillement permet a priori de désagglomérer celles-ci. Pour avoir une première estimation de l'effet du cisaillement, nous avons considéré la frontière entre les régimes coulombiens et cinétiques, en supposant qu'à partir de ce point nous n'avons plus de désagglomération de la poudre. En effet, en régime cinétique, il y a mise en suspension de la poudre. Le cisaillement du rhéomètre ne s'applique donc plus, ce qui empêche la désagglomération. Par conséquent, soit les nanoparticules sont totalement désagglomérées, soit elles ont atteint une taille d'agglomérat critique.

La contrainte de cisaillement critique dans le cas de notre poudre est de 154 Pa. En appliquant l'équation (2), nous pouvons alors établir la taille des agglomérats à l'entrée du régime cinétique :

|                               |                      |
|-------------------------------|----------------------|
| $d_p$ (m)                     | $2,50 \cdot 10^{-8}$ |
| $\dot{\gamma}_f$ ( $s^{-1}$ ) | $2 \cdot 10^2$       |
| $\varepsilon_s$               | $1,96 \cdot 10^{-1}$ |
| $\sigma_f$ (Pa)               | $1,54 \cdot 10^2$    |
| $d_{agg,2}$ (m)               | $1,18 \cdot 10^{-3}$ |

Si nous voulons caractériser complètement nos agglomérats, nous devons aussi déterminer leur dimension fractale. Ceci est possible grâce à l'équation de Rumpf qui définit la contrainte d'agglomération en fonction des forces appliquées, du diamètre des particules et des agglomérats, ou encore de leur dimension fractale. L'équation (3) en est une forme développée :

$$\Gamma_{agg} = \frac{9}{8} \frac{\left(\frac{d_p}{d_{agg}}\right)^{3-D_f} A}{1 - \left(\frac{d_p}{d_{agg}}\right)^{3-D_f} 24h^2 d_p} \quad (3)$$

où A est la constante de Hamaker (environ  $10^{-19} J^{-1}$ ) et h la distance interparticulaire (de l'ordre de 1 nm).

En utilisant la contrainte  $\sigma_f$  et le diamètre d'agglomérat  $d_{agg,2}$ , nous aurons alors une dimension fractale de 2,34. Il est alors possible d'établir la figure 2. Ce graphe permet de déterminer quel sera le plus petit diamètre des agglomérats de noirs de carbone  $d_p = 25$  nm que nous pourrions obtenir en fonction de l'énergie apportée pour disperser la poudre.

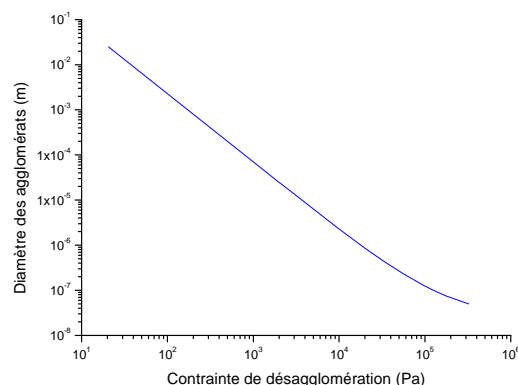


Figure 2. Diamètre maximum des agglomérats de NdC 25 nm en fonction de l'énergie apportée pour disperser la poudre

#### 4. Conclusion et perspectives

L'évolution du niveau d'agglomération de noirs de carbone nanométriques a été estimée à partir d'observations expérimentales de la poudre soumise au cisaillement fourni par un rhéomètre à poudres. La contrainte va tout d'abord croître en régime newtonien avant d'atteindre une valeur constante en régime coulombien. A très haute vitesse de cisaillement, la poudre va alors être rhéofluidisée lors du régime cinétique, et la contrainte de cisaillement va de nouveau augmenter, indépendamment de la taille des agglomérats. Ceci illustre tout d'abord le fait que limiter l'étude de l'écoulement des poudres au dernier régime est très restrictif pour les nanoparticules, car les phénomènes d'agglomération/désagglomération n'y sont pas pris en compte. De ce fait, les valeurs de viscosité issues de la théorie cinétique et utilisées dans les codes de mécanique de fluides multiphasiques pour poudres de type FLUENT à basse vitesse de cisaillement peuvent être largement erronées, aux vues des mesures expérimentales effectuées et présentées dans ce papier.

Par tracé de la signature rhéologique de notre poudre, nous avons pu déterminer pour quelles contraintes  $\sigma_f$  et vitesses de cisaillement  $\dot{\gamma}_f$  nous passons du régime coulombien au régime cinétique. A partir de  $\sigma_f$  et  $\dot{\gamma}_f$ , nous pouvons alors déterminer la taille des agglomérats mis en suspension en régime cinétique, et grâce à la définition de la contrainte d'agglomération, déterminer leur dimension fractale et leur évolution en fonction de l'énergie apportée pour les désagglomérer. Ces valeurs confirment la forte cohésion que présentent les noirs de carbone.