



**HAL**  
open science

# Compréhension des mécanismes de fragmentation par analyse granulométrique et morphologique

Karima Bélaroui

► **To cite this version:**

Karima Bélaroui. Compréhension des mécanismes de fragmentation par analyse granulométrique et morphologique. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999. Français. NNT : 1999INPL131N . tel-01749897

**HAL Id: tel-01749897**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749897>**

Submitted on 29 Mar 2018

**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.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



**INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

[M] 1999 BELAROUÏ, K.

**THESE**

Présentée en vue de l'obtention du titre de

**DOCTEUR**

de

**L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

par

**Karima BELAROUÏ**

Ingénieur de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (USTO)

Sujet :

**COMPRÉHENSION DES MECANISMES DE  
FRAGMENTATION PAR ANALYSE GRANULOMETRIQUE  
ET MORPHOLOGIQUE**

Soutenue publiquement le 10 Décembre 1999, devant la commission d'examen :

Président : M. SARDIN

Rapporteurs : P. GUIGON  
N. LE BOLAY

Examineurs : D. AUDET  
H. VIVIER  
M.N. PONS



## *Avant-propos*

*Ce travail, financé par une allocation de recherche du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifiques Algérien (bourse franco-algérienne), a été effectué au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, au sein du groupe de Traitement et d'Acquisition de l'Information, de Simulation et de Commande. Je tiens à remercier ici la commission franco-algérienne de m'avoir attribuer la bourse et Mr Tondeur, directeur du laboratoire, de m'avoir accueillie.*

*Je remercie vivement Mademoiselle Marie-Noëlle Pons, directeur de recherche au CNRS, pour avoir encadré ce travail, pour la disponibilité qu'elle a su me réserver et son suivi permanent durant les années passées ensemble. J'ai beaucoup appris à ses côtés, tant au niveau scientifique que relationnel.*

*Ce travail n'aurait pas abouti sans l'apport fructueux d'étudiants en stage de fin d'études (L. Sauvage, N. Simer, F. Courtin). Je les remercie pour leur contribution.*

*Ma sincère reconnaissance va à Monsieur Jean-François Remy pour son aide et sa patience au microscope électronique, au broyeur et au porosimètre à mercure.*

*Mes pensées vont vers l'ensemble des personnels du LIGC, aux membres du groupe TASC, ainsi qu'à mes amis qui ont permis la réalisation de ce travail dans une ambiance conviviale et ont rendu agréable ces années de séjour à nancy.*

*Je remercie également mes deux copines les plus chères au monde, Naïma et Rachida. Chères sœurs, merci de votre soutien moral.*

*Maman, Papa, ce travail vous est dédié. Merci de m'avoir mise au monde.*



## RESUME

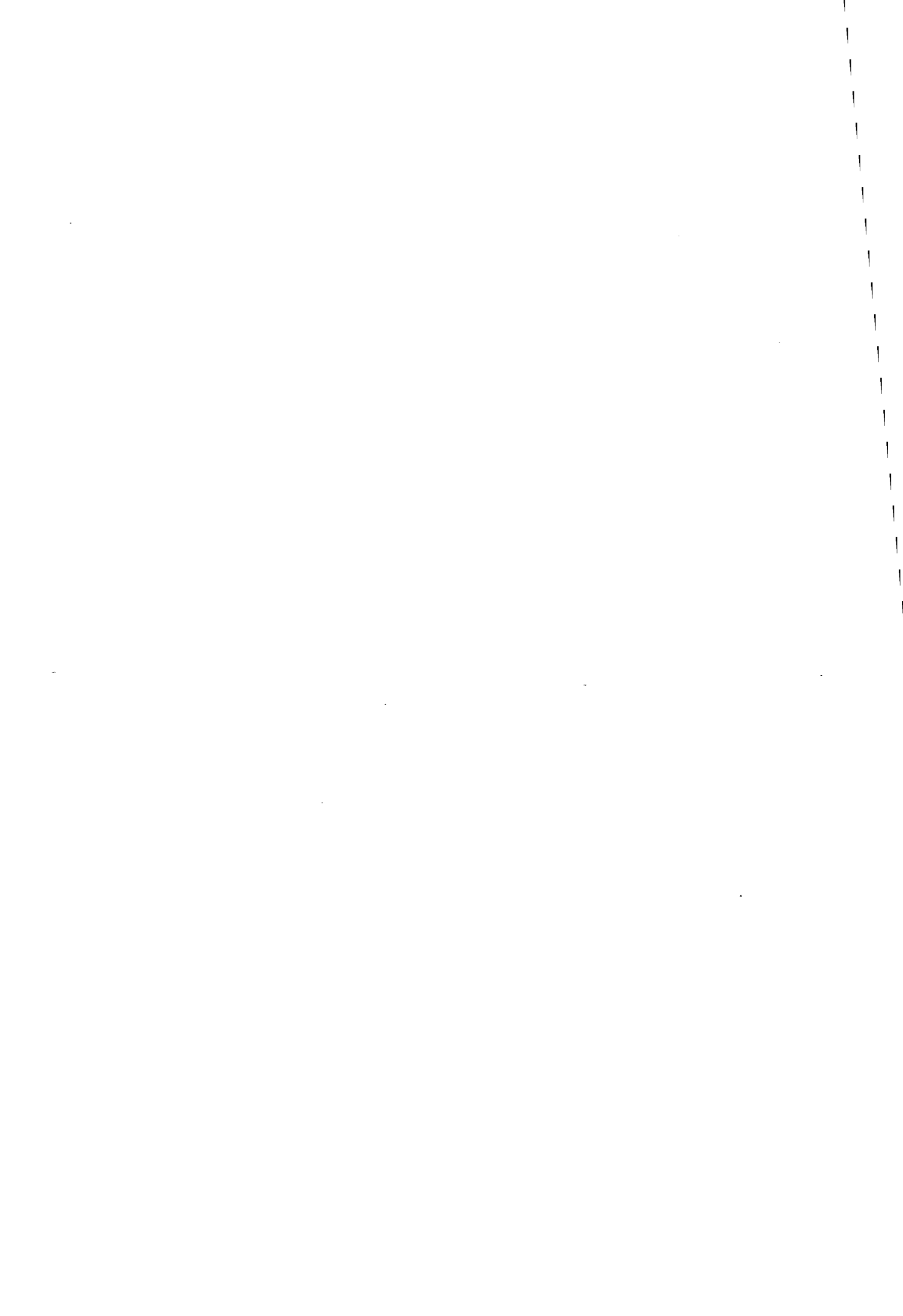
Le broyage est une opération importante en technologie des poudres où des progrès sont encore possibles pour améliorer le fonctionnement des appareils existants ou concevoir de nouveaux systèmes. Pour mieux connaître les phénomènes se produisant dans les chambres de broyage l'approche classique reposant sur l'étude des cinétiques granulométriques a été combinée à une prise en compte des cinétiques morphologiques établies grâce à l'analyse d'images des fragments observés par microscopie électronique à balayage.

La morphologie des particules est caractérisée à partir d'un ensemble de sept paramètres: six pour la morphologie bi-dimensionnelle et un pour la morphologie pseudo tri-dimensionnelle. En complément des outils statistiques (tests de comparaison, analyse en composantes principales) ont été utilisés pour une meilleure précision et une interprétation plus fine des résultats.

Des expériences de broyage de matériaux possédant une morphologie initiale contrôlée (hydrargillites obtenues par cristallisation) ou non (roches naturelles) ont été conduites dans un broyeur à billes agité en faisant varier la concentration en solide, le diamètre et taux de remplissage en corps broyants.

Après une étude préalable des particules avant broyage, l'analyse des phénomènes de réduction de taille à partir des seules évolutions des distributions granulométriques a montré ses limites. La méthode finalement proposée est basée sur un examen de l'évolution des paramètres de forme en complément de celui des distributions granulométriques et a aidé à une meilleure compréhension de ces mécanismes.

Si la maîtrise des mécanismes de fragmentation peut aider au contrôle de la qualité du produit final, la pollution possible par des fragments de corps broyants doit aussi être envisagée. Une méthode basée sur l'analyse de la surface des corps broyants observés par microscopie électronique à balayage permet d'en suivre l'évolution.



## ABSTRACT

Comminution is an important process in powder technology, in which progress can still be made, to improve the operation of existing equipments or to design new systems. To understand better the phenomena taking place in the grinding chambers, the classical approach based on the examination of size distributions has been combined with the distributions of the shape of the fragments, observed by scanning electron microscopy and characterised by image analysis.

The particle morphology has been assessed through the use of a set of seven parameters, six of them describing the 2D shape and one the pseudo 3D shape. In complement statistical tools (tests, principal component analysis) have been used.

Comminution experiments have been run with different materials exhibiting either well-defined initial morphology (gibbsites obtained by crystallisation) or not (natural rocks) in a stirred bead-mill with different suspension concentrations, and beads diameters and filling rates.

After a preliminary study of the particles before grinding, the analysis of the size reduction phenomena from the size distributions only has shown its limits. The method finally proposed is based on a joint analysis of the shape and size parameters.

If a better understanding of the phenomena can help to control the product quality, a possible pollution by fines produced by wear of the grinding bodies should be taken into account. A method based on the analysis of their surface by scanning electron microscopy is proposed to monitor this wear.





---

# SOMMAIRE

<b>Résumé</b>	<b>I</b>
<b>Abstract</b>	<b>II</b>
<b>Sommaire</b>	<b>III</b>

---

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	4
PARTIE B : MATERIAUX, INSTRUMENTS ET METHODES	65
PARTIE C : CARACTERISATION DE LA FORME DES PRODUITS NON BROYES	89
PARTIE D : ETUDE DU BROYAGE EN VOIE HUMIDE EN MODE DISCONTINU	125
PARTIE E : CARACTERISATION DE LA FORME DES FRAGMENTS ET DE LA TEXTURE DES CORPS BROYANTS	150
CONCLUSION GENERALE	186
REFERENCES	190
NOMENCLATURE	197
ANNEXES	200



# PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

<b>I. TECHNOLOGIE DU BROYAGE .....</b>	<b>4</b>
I.1. APPROCHE GÉNÉRALE.....	4
I.1.1. <i>Physique de la fracture</i> .....	4
I.1.1.1. Propriétés plastiques et élastiques des matériaux.....	5
I.1.1.2. Propagation d'une fissure.....	6
I.1.2. <i>Impact d'une fissure sur des particules sphériques de Al(OH)<sub>3</sub></i> .....	6
I.1.3. <i>Modes d'application des contraintes</i> .....	8
I.1.4. <i>Mécanismes de fragmentation</i> .....	10
I.1.5. <i>Propriétés caractéristiques des particules</i> .....	11
I.1.6. <i>Classification des broyeurs</i> .....	12
I.2. MODÉLISATION DU BROYAGE .....	15
I.2.1. <i>Approche cinétique</i> .....	15
I.2.1.1. Fonctions de broyage.....	15
I.2.1.2. Équations de broyage discontinu.....	18
I.2.1.3. Solution de l'équation du broyage discontinu.....	23
I.2.2. <i>Approche énergétique</i> .....	28
I.2.2.1. La loi de Rittinger (1867).....	28
I.2.2.2. La loi de Kick (1885).....	28
I.2.2.3. La loi de Bond (1952).....	29
I.2.2.4. Autres relations.....	29
I.2.2.5. Modèle de Kwade (1998).....	29
<b>II. METHODES D'ANALYSE DES PARTICULES.....</b>	<b>32</b>
II.1. METHODES GRANULOMETRIQUES.....	32
II.1.1. <i>Tamissage</i> .....	32
II.1.2. <i>Granulométrie laser</i> .....	33
II.2. ANALYSE D'IMAGES .....	34
II.2.1. <i>Microscopie</i> .....	35
II.2.1.1. Principe de la microscopie.....	36
II.2.1.2. Microscopie optique (MO).....	37
II.2.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	39
II.2.2. <i>Les bases du traitement d'images</i> .....	41
II.2.2.1. Seuillage.....	41
II.2.2.2. Erosion et Dilatation.....	42
II.2.2.3. Reconstruction.....	42
II.2.3. <i>Différentes méthodes de quantification morphologique</i> .....	43
II.2.3.1. Descripteurs macroscopiques.....	44
II.2.3.2. Descripteurs mesoscopiques.....	46
II.2.3.3. Descripteurs microscopiques : l'analyse fractale.....	49
II.2.3.4. Paramètres de caractérisation pseudo-tridimensionnelle.....	50
II.2.3.5. Caractérisation générale de la texture visuelle.....	53
II.2.3.6. Effet de la forme des particules sur la distribution de taille.....	54
II.3. CARACTERISATION DE LA POROSITE .....	57
II.3.1. <i>Définition de la porosité</i> .....	57
II.3.2. <i>Porosimétrie au mercure (Lowell, 1985)</i> .....	58
II.3.3. <i>Principe de la méthode</i> .....	60
II.4. TEST D'IMPACT .....	62
<b>III. CONCLUSION.....</b>	<b>64</b>

# PARTIE B : MATERIAUX, INSTRUMENTS ET METHODES

<b>I. MATÉRIAUX .....</b>	<b>65</b>
I.1. HYDRARGILLITE ET ALUMINE .....	65
I.1.1. <i>Procédé Bayer</i> .....	66
I.1.2. <i>Bauxite</i> .....	67
I.1.3. <i>Hydrargillite</i> .....	68
I.1.4. <i>Alumines et hydrargillites étudiées</i> .....	68
I.2. AUTRES MINÉRAUX .....	70
<b>II. INSTRUMENTS .....</b>	<b>72</b>
II.1. TAMISEUR .....	72
II.2. BROYEUR .....	72
II.3. GRANULOMETRE LASER .....	74
II.4. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE .....	74
II.5. POROSIMETRE .....	75
<b>III. MÉTHODES .....</b>	<b>76</b>
III.1. TRAITEMENT DES IMAGES .....	76
III.1.1. <i>Traitement des images issues du microscope électronique à balayage (MEB)</i> .....	76
III.1.2. <i>Traitement des images issues du microscope optique (MO)</i> .....	77
III.2. PARAMÈTRES UTILISÉS .....	80
III.3. OUTILS STATISTIQUES .....	82
III.3.1. <i>Tests statistiques</i> .....	82
III.3.1.1. Test non paramétrique de Mann-Whitney .....	83
III.3.1.2. Tests paramétriques de Student "t" et de Fisher-Snedecor "F" .....	84
III.3.2. <i>Analyse en composantes principales</i> .....	85
III.4. METHODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	87

---

## PARTIE C : CARACTERISATION DE LA FORME DES PRODUITS NON BROYES

---

<b>I. CAS DES POUDRES D'ALUMINES ET D'HYDRARGILLITES .....</b>	<b>89</b>
I.1. ÉTUDE MORPHOLOGIQUE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE .....	89
I.1.1. <i>Analyse de la taille</i> .....	89
I.1.2. <i>Analyse de la silhouette</i> .....	92
I.1.3. <i>Analyse de la surface</i> .....	95
I.1.4. <i>Analyse par test non paramétrique</i> .....	97
I.2. ÉTUDE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE (MO) .....	98
I.2.1. <i>Comparaison entre le microscope électronique et le microscope optique</i> .....	98
I.2.2. <i>Analyse de la structure interne</i> .....	102
I.3. TEST D'IMPACT .....	104
I.4. CARACTÉRISATION DE LA POROSITÉ .....	106
I.4.1. <i>Volume des pores</i> .....	106
I.4.2. <i>Distribution des tailles des pores</i> .....	108
<b>II. TEST D'ÉCHANTILLONNAGE .....</b>	<b>111</b>
II.1. REPRESENTATIVITE D'UN ECHANTILLON .....	112
II.2. NOMBRE DE PARTICULES ANALYSEES .....	115
<b>III. CARACTÉRISATION DE LA MORPHOLOGIE DES AUTRES MINÉRAUX .....</b>	<b>117</b>
III.1. ANALYSE DE LA TAILLE .....	117
III.2. ANALYSE DE LA SILHOUETTE ET DE L'ETAT DE SURFACE .....	119
III.2.1. <i>La barytine</i> .....	119
III.2.2. <i>Les autres minéraux</i> .....	121
<b>IV. CONCLUSION .....</b>	<b>124</b>

---

# PARTIE D : ETUDE DU BROUYAGE EN VOIE HUMIDE EN MODE DISCONTINU

---

<b>I. PRESENTATION DU TRAVAIL EXPERIMENTAL .....</b>	<b>125</b>
<b>II. ETUDE GRANULOMETRIQUE .....</b>	<b>128</b>
II.1. EFFET DE LA CONCENTRATION EN SOLIDE .....	129
II.2. EFFET DU TAUX DE REMPLISSAGE EN BILLES .....	131
II.3. EFFET DU DIAMETRE DES BILLES .....	132
II.4. EFFET DE LA STRUCTURE INITIALE DE L'HYDRARGILLITE .....	134
II.5. EFFET DE LA NATURE DU PRODUIT .....	135
II.6. EFFET DU MÉLANGE EN BILLES ET DE LA NATURE DU PRODUIT .....	136
<b>III. VALIDATION DU MODELE DE KAPUR .....</b>	<b>138</b>
III.1. INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES .....	139
<b>IV. VALIDATION DU MODELE DE KWADE .....</b>	<b>142</b>
IV.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SOLIDE $C_M$ .....	143
IV.2. INFLUENCE DE LA CHARGE EN BILLES $M_B$ .....	144
IV.3. INFLUENCE DU DIAMETRE DES BILLES $D_B$ .....	146
IV.4. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HYDRARGILLITE .....	147
IV.5. INFLUENCE DE LA NATURE DU MINÉRAL .....	148
<b>V. CONCLUSION .....</b>	<b>149</b>

# PARTIE E : CARACTERISATION DE LA FORME DES FRAGMENTS ET DE LA TEXTURE DES CORPS BROYANTS

---

<b>I.</b>	<b>VALIDATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE D'IMAGES.....</b>	<b>150</b>
<b>II.</b>	<b>IDENTIFICATION DES MECANISMES DE FRAGMENTATION .....</b>	<b>154</b>
II.1.	INFLUENCE DES CONDITIONS OPÉRATOIRES SUR LE BROYAGE DE L'HYDRARGILLITE 157	
II.1.1.	<i>Effet de la concentration .....</i>	<i>157</i>
II.1.2.	<i>Effet du taux de remplissage en billes .....</i>	<i>158</i>
II.1.3.	<i>Effet du diamètre des billes .....</i>	<i>160</i>
II.1.4.	<i>Effet de la nature de l'hydrargillite .....</i>	<i>162</i>
II.2.	BROYAGE DES AUTRES MINÉRAUX.....	164
II.2.1.	<i>Nature du produit.....</i>	<i>164</i>
II.2.1.1.	Etude granulométrique.....	164
II.2.1.2.	Etude morphologique.....	167
II.2.2.	<i>Mélange en billes .....</i>	<i>171</i>
<b>III.</b>	<b>USURE DES CORPS BROYANTS .....</b>	<b>174</b>
III.1.	PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	174
III.2.	ACQUISITION ET TRAITEMENT DES IMAGES .....	175
III.3.	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	176
III.3.1.	<i>Représentativité des résultats .....</i>	<i>176</i>
III.3.2.	<i>Choix du pas de décalage.....</i>	<i>177</i>
III.3.3.	<i>Evolution des signatures texturales suivant les broyages .....</i>	<i>179</i>
III.3.3.1.	Billes 0.4-0.6 mm.....	179
III.3.3.2.	Billes 0.8-1.0 mm.....	180
III.3.3.3.	Billes 2.0-2.5 mm.....	181
III.3.3.4.	Analyse statistique.....	182
<b>IV.</b>	<b>CONCLUSION .....</b>	<b>185</b>





# **INTRODUCTION GENERALE**





## INTRODUCTION GENERALE

Les solides divisés représentent une part énorme des échanges commerciaux actuels et ce aussi bien dans l'industrie chimique (engrais, pigments, cosmétiques, produits pharmaceutiques, céramiques...) qu'alimentaire (cacao, sucre, farine, céréales, ...). La science des solides divisés prend donc une grande importance en étudiant les caractéristiques des solides, les mécanismes de transformation, ainsi que les moyens d'en maîtriser la granulométrie et la morphologie.

Les opérations de réduction de taille des solides sont des procédés qui exigent en général beaucoup d'énergie. Les préoccupations des concepteurs et des utilisateurs sont surtout axées sur la consommation de celle-ci. Rappelons qu'un broyage fin est l'étape la plus coûteuse sur le plan de l'investissement et sur le plan des coûts opératoires au niveau de l'ensemble des opérations de réduction de taille. Cependant, la réduction de la consommation énergétique nécessaire à la fragmentation n'est pas le seul but à poursuivre; il existe d'autres objectifs non moins importants tels que l'augmentation de la qualité et de la finesse du produit final. Les exigences sur la qualité des poudres obtenues après broyage dépendent de l'utilisation à laquelle elles sont destinées. Les propriétés demandées sont liées à la finesse avec des tailles et des distributions granulométriques précises, mais aussi à leur forme qui apparaît de plus en plus comme une caractéristique importante et à maîtriser. En effet, celle-ci a une influence reconnue sur la filtrabilité des suspensions (Tanguy et Marchal, 1996) sur la coulabilité des poudres, leur compressibilité pour la fabrication de comprimés (des poudres pharmaceutiques aux poudres de lavage) ou de compacts (applications cosmétiques), leurs aptitudes au mélangeage (principes actifs et excipients par exemple).

L'étude des distributions granulométriques des produits broyés et leur prédiction en fonction des conditions opératoires a été le sujet de nombreux travaux de recherches. S'il n'est pas encore possible de prédire la distribution morphologique, il est possible de l'étudier. Nous avons donc analysé la forme de fragments obtenus sous différentes conditions opératoires. Ceci doit nous permettre de mieux comprendre les mécanismes de fragmentation mis en jeu dans la chambre de broyage. Ceci est essentiel pour optimiser le fonctionnement des appareils existants comme pour concevoir de nouveaux procédés plus performants, en terme d'énergie ou de qualité du produit final.

L'analyse d'images est utilisée comme une méthode de mesure permettant la quantification de la morphologie des grains. En combinant les paramètres de taille et les paramètres de forme on a étudié d'une manière plus complète le devenir des poudres lors d'un broyage, en l'occurrence d'un broyage en voie humide dans un système à billes agité.

Dans ce travail, le plan suivant a été adopté :

Une étude bibliographique sur la technologie du broyage et sur différentes méthodes de caractérisation des poudres est proposée dans la première partie. Les principes des méthodes d'analyse granulométrique et morphologique sont aussi présentés. On précisera les bases des modèles cinétiques et énergétiques proposés dans la littérature dédiée au broyage.

Les produits utilisés et les instruments mis en œuvre sont décrits dans la deuxième partie. Les différentes étapes de traitement d'images et de la préparation des échantillons ainsi que les outils statistiques y figurent. On décrit les paramètres nécessaires à la quantification de la morphologie bi-dimensionnelle et tri-dimensionnelle. Les expériences ont été conduites sur deux types de particules.

- Des particules d'hydrargillite, obtenues par cristallisation : même si les conditions de celle-ci peuvent modifier la structure et la morphologie des poudres, il s'agira cependant de poudres à "morphologie contrôlée".
- Le broyage de l'hydrargillite possède certes un intérêt industriel, mais il représente aussi un cas idéal, du fait de ce "contrôle" de la morphologie. Pour cette raison, il a été décidé de tester nos méthodes sur des minéraux naturels issus de roches et appartenant à différentes familles cristallographiques : les minéraux ont subi différentes étapes de réduction de taille avant d'être mis à notre disposition. Il en résulte des distributions granulométriques et morphologiques initiales plus ou moins larges.

Les résultats obtenus sont discutés dans les trois dernières parties. La troisième partie est consacrée à une étude granulométrique et morphologique des produits non broyés ceci afin de mieux les connaître et d'essayer d'établir des relations entre les différentes caractéristiques mesurées. Les cinétiques de broyage sont présentées et analysées dans la quatrième partie. Il s'agit de discuter la granulométrie du produit issu de broyages effectués dans différentes

conditions opératoires et de vérifier la validité d'un modèle cinétique (Kapur) et d'un modèle énergétique (Kwade) proposés par la littérature. On verra à cette occasion les limites de cette modélisation pour la compréhension des phénomènes mis en jeu dans un broyeur. La cinquième partie permet une meilleure compréhension des mécanismes de fragmentation par caractérisation de la forme des fragments et propose une méthode de suivi de l'état de surface des corps broyants, dont l'usure peut provoquer une pollution du produit final.





**PARTIE A**

**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**





Le broyage est une opération importante dans le domaine de la technologie des poudres et est utilisé dans les industries pharmaceutiques, cosmétiques et céramiques. La qualité et la finesse du produit final sont contrôlées par la distribution granulométrique et morphologique des fragments.

Dans cette partie, deux chapitres sont présentés : la technologie du broyage et les méthodes d'analyse des particules. Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques notions générales sur le broyage ainsi que les approches mathématique et énergétique du procédé. Dans le deuxième chapitre, différentes méthodes d'analyse -granulométrique et morphologique- des particules sont présentées. Ces notions nous aideront à choisir une méthode d'analyse fiable afin d'étudier des poudres broyées et non broyées.

## I. TECHNOLOGIE DU BROYAGE

### I.1. APPROCHE GÉNÉRALE

La fragmentation est une opération consistant à réduire le volume individuel de particules solides à un degré déterminé et/ou à augmenter la surface développée de l'unité de masse (surface spécifique) de particules solides. La réalisation de la division des corps solides, par effet mécanique, peut concerner soit la réduction en fragments de dimensions prédéterminées d'un ou de plusieurs solides, soit la réduction d'un ensemble de solides déjà divisés jusqu'à des grains de plus petite taille.

Donc, le broyage est l'ensemble des opérations conduisant, par l'application de contraintes mécaniques externes, à la division d'une masse solide en fragments de dimensions inférieures. Son efficacité est toujours évaluée par une mesure de l'accroissement de la finesse. Les sollicitations mécaniques accroissent l'énergie libre des matériaux, qui va se convertir en énergie de surface en engendrant alors la fragmentation.

Le rapport de réduction de la taille des particules est fonction des appareils (type de broyeur) et de la matière traitée. Différents types de broyage existent :

- Le *concassage*: encore appelé broyage grossier, il conduit à des particules de quelques centimètres à quelques millimètres.
- La *désintégration*: est la réduction des dimensions des matières tendres, agglomérées ou fibreuses.
- La *pulvérisation*: conduit à des particules inférieures à 0,1 millimètre.
- La *micronisation*: (ou broyage ultrafin) produit des particules jusqu'au micromètre.

#### I.1.1. Physique de la fracture

Les travaux de recherche visent à décrire les phénomènes intervenant lors du broyage et à prédire le résultat en fonction des propriétés des matériaux à broyer.

Les principales questions qui doivent être posées sont :

- peut-on comprendre comment la réduction de taille se produit durant le broyage ?
- peut-on quantitativement prédire le processus de broyage ?
- que peut-on faire avec les connaissances déjà disponibles dans ce domaine ?

Les particules se cassent quand une force est exercée sur elles et cause ainsi une déformation. Quand une certaine quantité d'énergie, résultat de cette force et de la déformation, est appliquée, le processus de broyage commence. La déformation et les contraintes dans une particule sont fonction des propriétés des matériaux. Nous discutons alors la propagation d'une fissure et les propriétés plastiques et élastiques des matériaux.

### I.1.1.1. Propriétés plastiques et élastiques des matériaux

Les propriétés des matériaux peuvent être décrites par la courbe contrainte-déformation (Figure I-1). Pour une déformation maximale, le matériau se casse. La Figure I-1 montre la zone de déformation plastique (pour des intensités élevées des efforts appliqués) et la zone de déformation élastique (pour de faibles intensités de ces efforts). L'effort pour lequel la déformation élastique devient plastique est appelé limite d'élasticité  $Y$ .

Selon les déformations nous pouvons distinguer :

- Déformation élastique : matériau *fragile*
- Déformation élastique et plastique : matériau *semi-fragile*
- Déformation plastique : matériau *ductile*

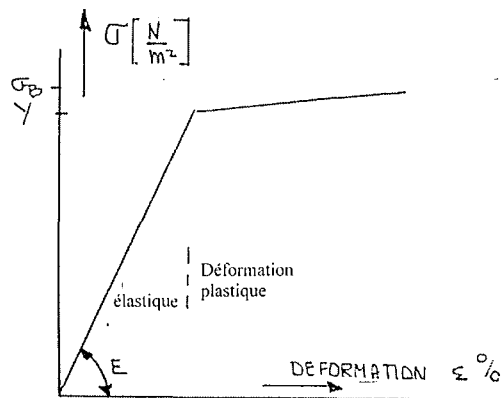


Figure I-1 : Courbe contrainte-déformation d'après Jah de Jong (1998)

La Figure I-2 montre une relation entre les propriétés des matériaux (Jah de Jong, 1998). L'axe des abscisses est le rapport  $E/Y$  (module de Young/limite d'élasticité) et l'axe des ordonnées est le rapport  $H/Y$  où  $H$  est la dureté du matériau.

$\phi = H/Y$  est appelé facteur de contrainte, et il représente le degré de ductilité. Ce facteur vaut 1 pour les matériaux élastiques et il dépasse 3 pour les matériaux ductiles. Le Tableau I-1 caractérise les propriétés des matériaux en fonction des paramètres  $H/Y$  et  $E/Y$ .

Tableau I-1 : Propriétés des matériaux et mode de broyage.

Déformations	Propriétés des matériaux	H/Y	E/Y
Élastique	fragile	1,5 - 3.0	10 - 100
Élastique et plastique	semi-fragile	3 - 3,5	100 - 200
Plastique	ductile	> 3,5	> 200

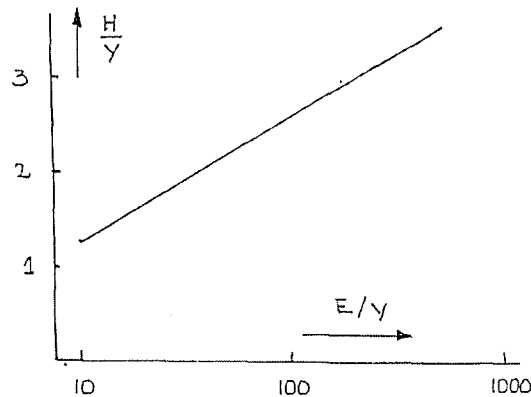


Figure I-2 : Relation entre les propriétés des matériaux d'après Jah de Jong (1998). H dureté du matériau, E module de Young, Y limite d'élasticité.

### I.1.1.2. Propagation d'une fissure

La répartition des contraintes, en accord avec les caractéristiques du matériau, détermine le réseau de fissures dont la densité et l'orientation conditionnent la dimension et la forme des fragments broyés.

La rupture résulte de deux actions différentes : (1) l'amorçage et la formation d'une fissure; (2) la propagation de cette fissure à travers le matériau. La mécanique de la rupture qui décrit la propagation a été introduite dès 1920 par Griffith. Il a envisagé le problème d'un point de vue énergétique: les fissures se propagent comme une relaxation de l'énergie emmagasinée. Lors de la propagation de la fissure, une fraction de l'énergie est libérée (relaxation). Si elle excède l'énergie superficielle requise pour créer cette nouvelle surface, la fissure se propage de façon instable (spontanée ou brutale) jusqu'à la rupture du matériau.

### I.1.2. Impact d'une fissure sur des particules sphériques de $\text{Al}(\text{OH})_3$

Gorhan et coll. (1998) ont étudié l'impact unique d'une fissure sur des particules sphériques et ont expliqué la variation de la forme de la fissure avec la vitesse d'impact et les propriétés du matériau. Ils ont montré qu'à faible vitesse, la forme et les mécanismes d'une fissure dépendent très fortement des propriétés du matériau. Aux fortes vitesses la majorité des matériaux montrent des formes de fissures similaires.

La variation de la forme endommagée avec une vitesse d'impact normale a été étudiée pour des sphères d'hydroxyde d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_3$  pour des diamètres variant entre 0,4 et 8 mm. Pour des vitesses d'impact de 15 m/s appliquées à une sphère de 5 mm de diamètre (ou 100 m/s pour une sphère de 0,4 mm) cet endommagement est accompagné d'une réduction de taille significative, comme le montrent la Figure I-3 et la Figure I-4 (Salman et coll., 1995). La fissure compressée peut se trouver approximativement dans une région conique au-dessous de la surface de contact. Une ou plusieurs fractures se propagent de cette région à travers des plans méridiens: ce sont des plans symétriques qui passent par le centre de la particule.

Dans le cas d'un impact normal, ce plan méridien de fracture correspond à un des quatre modèles de la Figure I-4, qui est une vue le long d'un axe d'impact. Sur la Figure I-4(a), la particule est simplement divisée par une surface de fracture en deux demi-sphères égales. Dans le modèle (b), il y a une fracture additionnelle avec des angles droits, donnant une demi-sphère et deux quarts de sphère. La Figure I-4(c), consiste à trois segments égaux, et le modèle (d) à quatre quarts de sphères. Ces modèles sont applicables à toute taille de sphère d'hydroxyde d'aluminium, avec de fortes vitesses exigées afin d'endommager les petites particules.

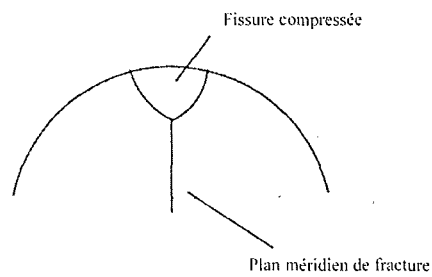


Figure I-3 : Endommagement d'une sphère d'oxyde d'aluminium à faible vitesse pour un impact normal.

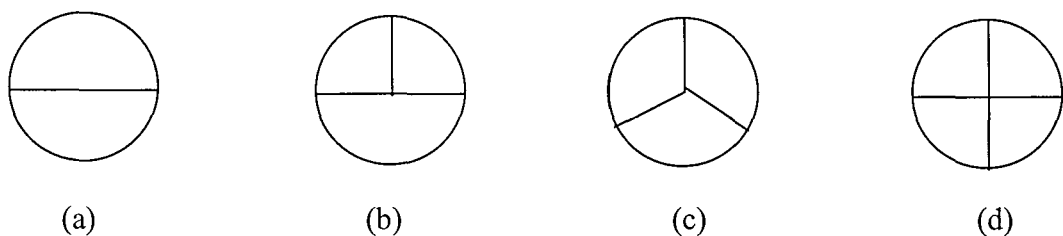


Figure I-4 : Représentation de quatre modèles du plan méridien.

Aux fortes vitesses (supérieures à 20 m/s pour une sphère de 5 mm de diamètre quand la probabilité d'endommagement est importante), une nouvelle forme de la fissure présentée sur la Figure I-5 (Gorhan et coll. 1998) devient prédominante.

On observe un accroissement de section montrant un cône du matériau cassé et compacté et différents morceaux obliques. Une grande partie de la sphère reste unique, nommée F sur la Figure I-5, et un exemple est montré sur la Figure I-6. Il est noté que le plan méridien des fractures observé pour les faibles vitesses d'impact n'est pas observé à ces fortes vitesses.

Comme la vitesse d'impact augmente davantage, la majorité des fragments sont réduits au millimètre et au sub-millimètre. Cependant, le large fragment F reste long et il devient graduellement rétréci et petit.

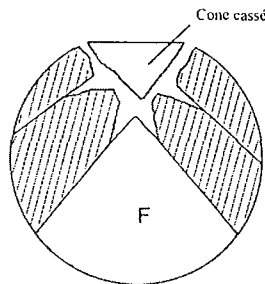


Figure I-5 : Endommagement d'une sphère d'hydroxyde d'aluminium à fortes vitesses pour un impact normal.

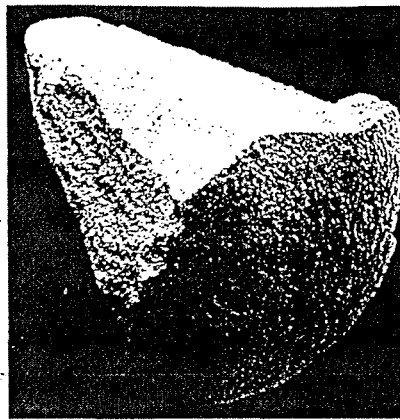


Figure I-6 : Le fragment nommé "F" sur la Figure I.1-5 (Gorhan et coll., 1998).

### I.1.3. Modes d'application des contraintes

La fragmentation des solides résulte de l'action d'un champ de contraintes engendré par des forces de contact (compression, cisaillement, torsion, flexion, attrition, plus rarement traction). Ce champ varie donc avec l'intensité et la distribution des forces, avec la nature, la forme et les discontinuités structurales du solide. Il varie aussi avec la dynamique des déformations. La répartition des contraintes induit un réseau de fissures dont la densité et l'orientation conditionnent la dimension et la forme des fragments et, par conséquent, la finesse.

Rumpf (1965) d'après Schönert (1993) a décrit les principaux modes de fragmentation pouvant être à l'origine de la réduction de taille de particules solides. Ces sollicitations mécaniques sont illustrées sur la Figure I-7 comme suit :

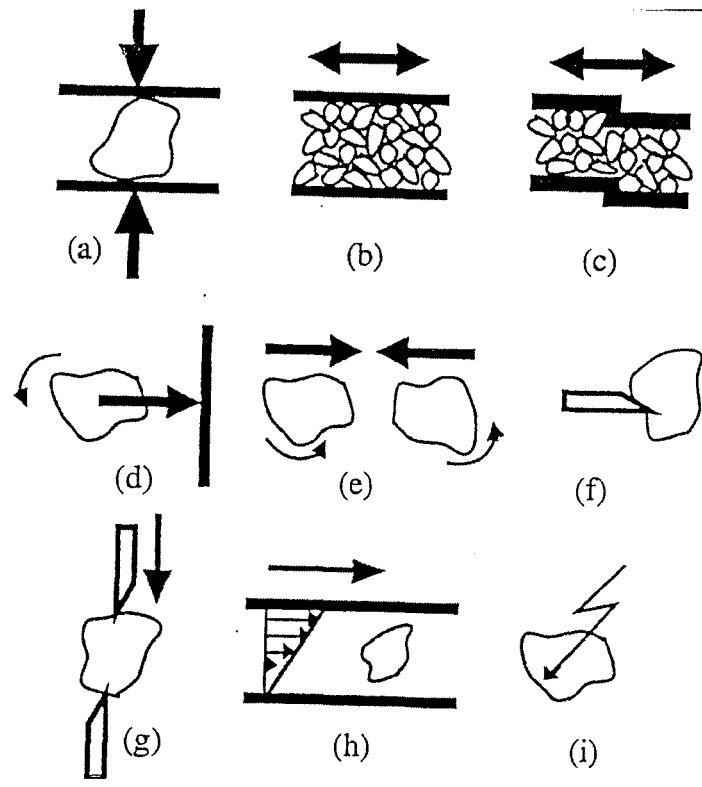


Figure I-7 : Principaux modes d'applications des contraintes.

Compression-cisaillement (a,b et c) :

Le broyage a lieu essentiellement par compression (ou écrasement) et attrition (ou friction) entre les deux surfaces solides qui peuvent être celles de la machine ou celles des particules adjacentes. La contrainte est engendrée par le déplacement simultanément perpendiculaire et tangentiel des deux surfaces l'une par rapport à l'autre avec une vitesse relative généralement inférieure à 10 m/s.

La compression ou l'écrasement sont généralement utilisés pour la fragmentation de solides durs en gros morceaux, alors que l'attrition par frottement sur une surface rugueuse donne plutôt des produits fins.

Impact (d, e et f) :

Le broyage se fait grâce à l'impact des particules contre les parois de la machine ou des organes mobiles (boulets, marteaux, ...) ou contre une autre particule (auto-broyage). L'intensité de la contrainte résultante est fonction de la vitesse relative des particules au moment de l'impact. Elle est généralement comprise entre 20 et 200 m/s.

La réduction par impact fournit, selon le cas, des tailles très différentes allant des tailles relativement grossières aux poudres fines.

Cisaillement (g) :

La particule est prise en porte-à-faux entre les outils de coupe. L'énergie nécessaire à la fragmentation est fonction de la résistance du matériau au coupage et de la conception des outils de coupe dont la vitesse de déplacement est généralement inférieure à 10 m/s.

Le découpage et le cisaillement permettent d'obtenir des dimensions grossières et peu précises.

Cisaillement dans le champ de vitesse d'un fluide (h) :

Ce mode d'application de la contrainte de cisaillement n'est réellement efficace que dans le cas de solides très fragiles. En pratique, il est surtout utilisé pour la désagglomération dans des milieux très visqueux.

Apport d'énergie par un procédé non mécanique (i) :

L'énergie nécessaire à la fragmentation peut être d'origine thermique, thermoélectrique, ultrasonique ....

### I.1.4. Mécanismes de fragmentation

La distribution de taille résultante d'un processus de broyage dépend en grande partie du mécanisme de réduction de taille. Kelley et Spottiswood (1982), Redner (1990), Austin (1992) et Gao et Forssberg (1995) ont décrit trois principaux mécanismes de fragmentation mis en jeu, au cours d'un procédé de réduction de taille, selon l'intensité de l'énergie appliquée sur des particules: ce sont l'abrasion, le clivage et la fracture (Figure I-8).

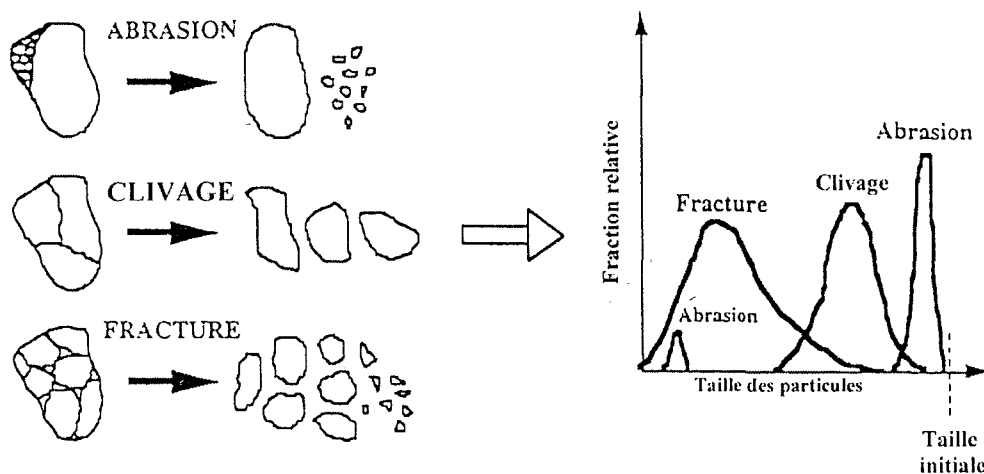


Figure I-8: Les principaux mécanismes de fragmentation (Kelley et Spottiswood, 1982).

- L'abrasion conduit à une distribution de taille bimodale constituée de très fines particules arrachées à la surface de la particule mère et de particules de taille proche de celle de la particule initiale. Elle résulte de l'application de contraintes superficielles érodant la surface de la particule.
- Dans la littérature, le clivage est défini comme étant un mécanisme conduisant à des fragments de taille proche de celle de la particule initiale et il résulte d'une application lente de contraintes relativement intenses (compression). Nous pensons que ce mécanisme est fortement dépendant de la structure du matériau, en particulier de l'orientation et de la position des plans de clivage dans le matériau. Ceci est montré par l'étude des mécanismes de fragmentation de différents matériaux à l'aide de facteurs de forme du produit final après broyage présentée dans la Partie E.
- La fracture ou la désintégration, appelée aussi broyage destructif, conduit à des fragments relativement petits par rapport à la particule initiale et donc, la distribution de taille obtenue est assez étalée. Ceci résulte de l'application de contraintes intenses (impact).

- Il existe aussi un autre mécanisme appelé écaillage (chipping): ce dernier est un cas particulier du clivage correspondant à l'arrachement d'aspérités de petites tailles à la surface de la particule mère laissant ainsi une particule de taille proche de celle de la particule initiale. Ce mécanisme se situe à la transition entre le clivage et l'abrasion.

Varinot (1996) a utilisé ces principes de base afin de décrire les mécanismes de fragmentation dans le cas d'un broyeur à billes agité en utilisant des fonctions de sélection et de broyage. Elle a montré que ces mécanismes interviennent rarement de façon isolée et qu'il existe plutôt des combinaisons dans lesquelles ils sont plus ou moins prédominants en fonction des conditions opératoires.

Nous nous sommes intéressés à l'étude et à l'identification de ces mécanismes dans le cas du broyage de différents minéraux en se basant sur l'étude de la morphologie du produit. Nous montrons ainsi la complexité de l'intervention de ces mécanismes qui est aussi liée aux différents modes d'application des contraintes (voir Partie E).

### I.1.5. Propriétés caractéristiques des particules

Il est nécessaire de disposer le plus précisément possible des propriétés des matériaux à traiter. Il sera alors possible de prévoir le comportement du matériau au cours de la fragmentation et de définir le processus de broyage le mieux adapté.

Dureté: La dureté peut être définie comme étant l'aptitude d'une particule à résister à la pénétration d'une autre particule. Elle décrit la résistance du matériau à la propagation des fissures par le biais de tests standardisés.

Dans les matériaux durs, une tension trop forte entraîne des déformations plastiques plutôt que la propagation de nouvelles fissures. La réduction mécanique de matériaux ductiles est impossible. La dureté est mesurée par essai de rayure pour divers matériaux classés par dureté croissante dans une échelle allant de 1 (pour le talc) à 10 (pour le diamant) : c'est la dureté de Mohs (Tableau I-2).

Tableau I-2: échelle de dureté de Mohs.

Matériau	dureté
Talc	1
Gypse	2
Calcite	3
Fluorite	4
Apatite	5
Feldspath	6
Quartz	7
Topaz	8
Corindon	9
Diamant	10

#### Cohésion et adhérence

L'aptitude des particules à se coller entre elles et aux surfaces de la machine est liée au taux d'humidité du matériau et à la taille des particules. Une réduction de la taille des particules ou



une augmentation du taux d'humidité augmente la cohésion et l'adhérence du matériau. Ces problèmes peuvent se résoudre soit en séchant le matériau soit en effectuant un broyage en milieu humide.

### Ténacité

Cette grandeur caractérise la résistance à la cassure ou au broyage. Elle est mesurée par la quantité d'énergie nécessaire pour provoquer une déformation permanente.

## I.1.6. Classification des broyeurs

Une classification usuelle consiste à distinguer les broyeurs, les moulins (gros et fins) et les couteaux. Un premier tri, dû à Hukki (1958, 1961, 1962) a été effectué en fonction de la taille des particules traitées, chaque type d'appareil travaillant dans un domaine assez précis (Tableau I-3).

Tableau I-3 : Classification des appareils en fonction de la taille des particules.

Type d'appareil	Taille des particules
Explosif	> 1 m
broyeur primaire	1m $\longrightarrow$ 10 cm
broyeur secondaire	10 cm $\longrightarrow$ 1 cm
moulin gros	1 cm $\longrightarrow$ 1 mm
moulin fin	1 mm $\longrightarrow$ 100 $\mu$ m
moulin très fin	100 $\mu$ m $\longrightarrow$ 10 $\mu$ m
moulin ultra fin	10 $\mu$ m $\longrightarrow$ 1 $\mu$ m

Berthiaux (1994), Varinot (1996) et Belfadhel (1998) ont décrit de façon approfondie différents types de broyeurs. Dans ce rapport nous donnons seulement un tableau résumant les différents types de broyeurs en fonction de la dureté de Mohs et de la taille des particules à broyer (Lowrison 1974, Figure I-9).

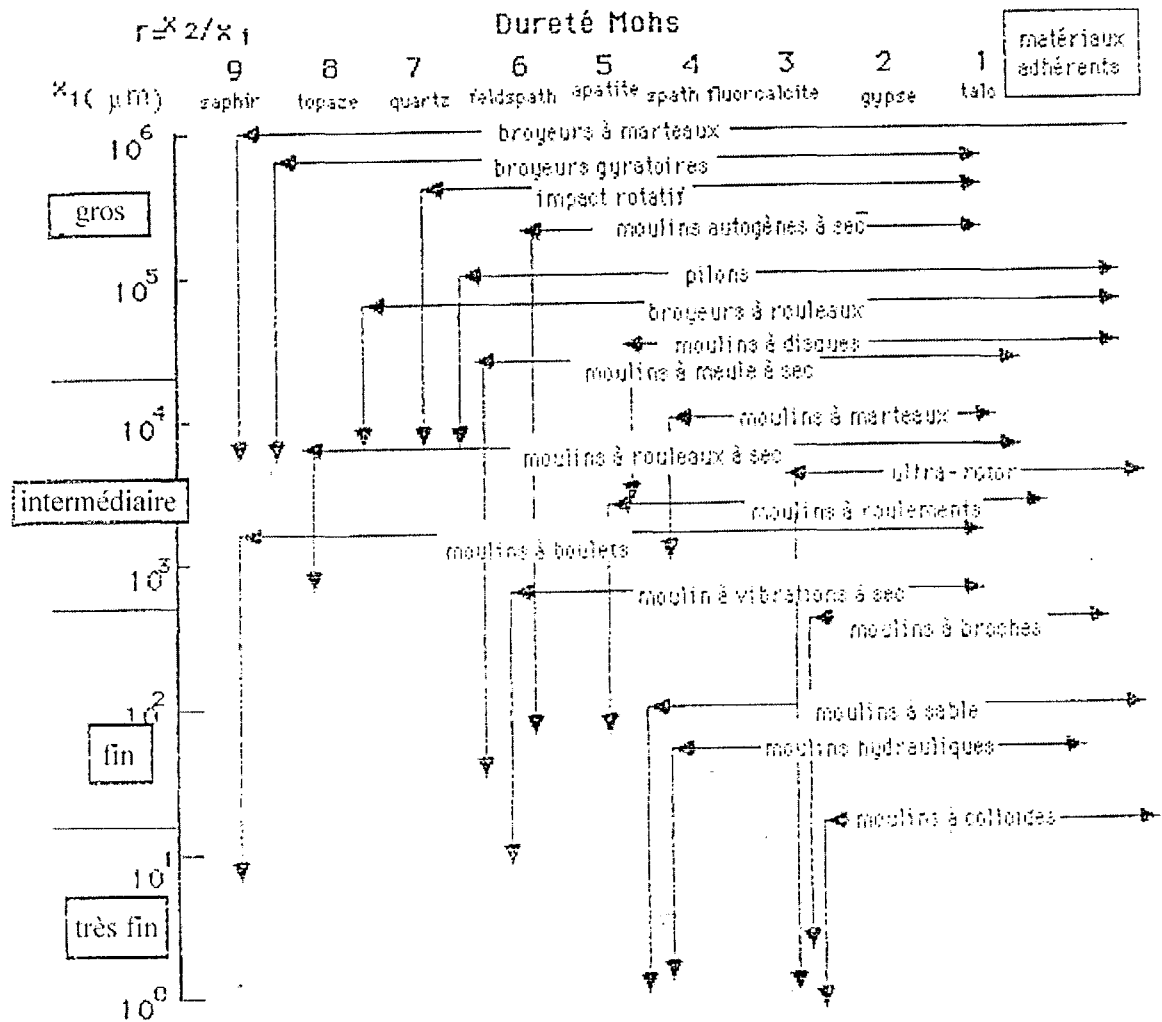


Figure I-9 : Classification de Lowrison 1974 d'après Midoux 1993.

Un temps de broyage long était nécessaire pour la production de poudres fines et très fines et afin d'améliorer l'efficacité de ce type de broyage, un broyeur avec une chambre verticale stationnaire était proposé en 1928: des corps broyants y sont lentement mis en mouvement par un agitateur rotationnel. Depuis, des broyeurs à billes agités ont été construits et sont principalement utilisés pour le broyage fin des minéraux et matériaux céramiques.

Ce type de broyeur a été ensuite amélioré par une augmentation du rapport longueur/diamètre de la chambre verticale du broyeur. De fortes vitesses d'agitation sont utilisées, avec des vitesses périphériques allant de 8 à 20 m/s et ainsi que des corps broyants de faibles diamètres.

Les broyeurs à boulets ont un tambour en rotation alors que les broyeurs à billes agités (aussi appelés broyeurs à boulets agités) ont une chambre de broyage fixe dans laquelle un élément mélangeur est en rotation. La chambre de broyage est remplie avec de petits corps broyants qui sont accélérés par le mouvement du mélangeur. Le matériau à broyer est pompé sous forme de suspension dans la chambre de broyage et est réduit entre les corps broyants mobiles, le mélangeur et les parois de la chambre de broyage sous l'effet de la compression et les forces d'impact et de friction.

Dans le cas du broyeur à billes à haute vitesse, où la vitesse périphérique du mélangeur varie de 4 à 20 m/s, des éléments mélangeurs ayant la forme de disques ou de broches sont utilisés. Par exemple, avec un disque perforé, la transmission d'énergie au mélange produit/corps de broyage se fait essentiellement grâce aux forces d'adhésion combinées aux forces de déplacement créées par les perforations. Cette conception est utilisée pour la fabrication de produits extrêmement fins. Des éléments de mélange à broches et en spirale sont employés sur les broyeurs à boulets agités à basse vitesse, dans lesquels la vitesse périphérique du mélangeur varie de 0,5 à 4 m/s. Cette conception est utilisée avec des matériaux plus facilement réductibles et quand des broyages moins fins sont suffisants.

Les broyeurs à billes agités sont largement utilisés pour un broyage fin et ultra-fin des matériaux, des céramiques, des pigments de peintures, des produits chimiques, des micro-organismes et d'autres matériaux. Dans ce type de broyeurs, la taille des particules est principalement réduite par le biais des corps broyants qui peuvent être en verre, en acier ou en matériaux céramiques. Dans tous les broyeurs à boulets agités, l'alimentation du produit ou de la suspension à la machine se fait de façon simple, mais l'évacuation pose plus de problèmes. En effet, les corps de broyage doivent être séparés du produit, c'est à dire de la suspension.

L'énergie spécifique consommée dans les broyeurs à billes agités pour la production de fines particules est inférieure à celle consommée dans les broyeurs à boulets: ceci est dû au grand nombre d'efforts mécaniques par unité de temps et de volume et aussi à l'intensité de la contrainte appropriée.

Les broyeurs à billes actuellement utilisés sont des broyeurs à chambre fermée et ils sont appelés "broyeurs à billes agités type fermé". La chambre de broyage peut être en position verticale ou horizontale et est généralement équipée d'une double enveloppe pour la circulation d'eau de refroidissement. Généralement, jusqu'à 70 à 80 % du volume libre de la chambre est rempli d'une charge de corps broyants. Différentes tailles de billes (généralement variant entre 200 et 4000  $\mu\text{m}$ ) et différents types de corps broyants (verre, acier, matériaux céramiques) sont utilisés en prenant en compte la taille et le type du matériau à broyer. Les corps broyants sont mis en mouvement par agitation avec des vitesses circonférentielles allant jusqu'à 20 m/s. Ainsi dans la plupart du temps les forces centrifuges sont prédominantes par rapport aux forces gravitationnelles.

## I.2. MODÉLISATION DU BROYAGE

### I.2.1. Approche cinétique

L'alimentation du broyeur et le produit après broyage consistent en un grand nombre de particules de tailles différentes. Ces tailles varient dans un intervalle allant du submicron à des dimensions plus élevées dépendant du type de broyage et de la nature du produit à broyer.

La première étape nécessaire pour comprendre les facteurs affectant le processus du broyage est de développer une méthode permettant de représenter mathématiquement de la façon la plus exacte possible les distributions des tailles des particules dans l'alimentation et le produit. Diverses méthodes sont présentées.

#### I.2.1.1. Fonctions de broyage

##### I.2.1.1.1. Fonctions continues

Depuis longtemps des fonctions numériques continues ont été considérées afin de décrire la distribution de taille du produit broyé (Fagerholt, 1945 d'après Lynch, 1977).

Chacune de ces fonctions peut être considérée comme un cas spécial :

- $W(x).dx = a.x^m .e^{-b.x^n} .dx$  (I.1)

où  $W(x)$  est la masse de particules de taille  $x$  et  $a, b, m, n$  sont des paramètres.

Des analyses théoriques de la rupture de particules isolées ont été effectués par Gilarry (1961):

- $M(x) = 1 - \exp\left[-(y.x) - (y_s.x)^2 - (y_v.x)^3\right]$  (I.2)

où  $y, y_s$  et  $y_v$  sont des mesures des densités de défauts d'arêtes, de surface et de volume susceptible de fournir des amorces de rupture.  $M(x)$  représente le pourcentage massique de produit qui passe à travers le tamis d'ouverture  $x$ .

- L'équation de Rosin-Rammler-Bennett (RRB) est largement utilisée (Rosin and Rammler, 1933; Bennett, 1936; Harris, 1968 d'après Prasher, 1987).

$$M(x) = 1 - \exp(-x / x')^{n'} \quad (I.3)$$

Beke (1964) et Bailey (1969) ont présenté des équations dérivées de l'équation (I.3). Quand  $x = x', M(x) = 1 - 1/e = 63,2\%$  passant =  $36,8\%$  retenue.

L'équation (I.3) peut être réarrangée comme suit :

$$\text{Log log} \left[ \frac{1}{1 - M(x)} \right] = n'(\log x - \log x') \quad (I.3')$$

$x'$  et  $n'$  sont des paramètres caractéristiques de cette loi et expriment respectivement la taille caractéristique et l'indice d'uniformité de la distribution. Ces paramètres peuvent être calculés à partir de la représentation graphique de l'équation dérivée (I.3'),  $N'$  étant la pente et  $x'$  étant déduit de l'ordonnée à l'origine.

- L'équation de Gaudin-Schuhmann (Schuhmann, 1940 et Harris, 1968) est la suivante :

Dans le cas du broyeur à billes à haute vitesse, où la vitesse périphérique du mélangeur varie de 4 à 20 m/s, des éléments mélangeurs ayant la forme de disques ou de broches sont utilisés. Par exemple, avec un disque perforé, la transmission d'énergie au mélange produit/corps de broyage se fait essentiellement grâce aux forces d'adhésion combinées aux forces de déplacement créées par les perforations. Cette conception est utilisée pour la fabrication de produits extrêmement fins. Des éléments de mélange à broches et en spirale sont employés sur les broyeurs à boulets agités à basse vitesse, dans lesquels la vitesse périphérique du mélangeur varie de 0,5 à 4 m/s. Cette conception est utilisée avec des matériaux plus facilement réductibles et quand des broyages moins fins sont suffisants.

Les broyeurs à billes agités sont largement utilisés pour un broyage fin et ultra-fin des matériaux, des céramiques, des pigments de peintures, des produits chimiques, des micro-organismes et d'autres matériaux. Dans ce type de broyeurs, la taille des particules est principalement réduite par le biais des corps broyants qui peuvent être en verre, en acier ou en matériaux céramiques. Dans tous les broyeurs à boulets agités, l'alimentation du produit ou de la suspension à la machine se fait de façon simple, mais l'évacuation pose plus de problèmes. En effet, les corps de broyage doivent être séparés du produit, c'est à dire de la suspension.

L'énergie spécifique consommée dans les broyeurs à billes agités pour la production de fines particules est inférieure à celle consommée dans les broyeurs à boulets: ceci est dû au grand nombre d'efforts mécaniques par unité de temps et de volume et aussi à l'intensité de la contrainte appropriée.

Les broyeurs à billes actuellement utilisés sont des broyeurs à chambre fermée et ils sont appelés "broyeurs à billes agités type fermé". La chambre de broyage peut être en position verticale ou horizontale et est généralement équipée d'une double enveloppe pour la circulation d'eau de refroidissement. Généralement, jusqu'à 70 à 80 % du volume libre de la chambre est rempli d'une charge de corps broyants. Différentes tailles de billes (généralement variant entre 200 et 4000  $\mu\text{m}$ ) et différents types de corps broyants (verre, acier, matériaux céramiques) sont utilisés en prenant en compte la taille et le type du matériau à broyer. Les corps broyants sont mis en mouvement par agitation avec des vitesses circonférentielles allant jusqu'à 20 m/s. Ainsi dans la plupart du temps les forces centrifuges sont prédominantes par rapport aux forces gravitationnelles.

## I.2. MODÉLISATION DU BROYAGE

### I.2.1. Approche cinétique

L'alimentation du broyeur et le produit après broyage consistent en un grand nombre de particules de tailles différentes. Ces tailles varient dans un intervalle allant du submicron à des dimensions plus élevées dépendant du type de broyage et de la nature du produit à broyer.

La première étape nécessaire pour comprendre les facteurs affectant le processus du broyage est de développer une méthode permettant de représenter mathématiquement de la façon la plus exacte possible les distributions des tailles des particules dans l'alimentation et le produit. Diverses méthodes sont présentées.

#### I.2.1.1. Fonctions de broyage

##### I.2.1.1.1. Fonctions continues

Depuis longtemps des fonctions numériques continues ont été considérées afin de décrire la distribution de taille du produit broyé (Fagerholt, 1945 d'après Lynch, 1977).

Chacune de ces fonctions peut être considérée comme un cas spécial :

- $W(x)dx = a \cdot x^m \cdot e^{-b \cdot x^n} \cdot dx$  (I.1)

où  $W(x)$  est la masse de particules de taille  $x$  et  $a$ ,  $b$ ,  $m$ ,  $n$  sont des paramètres.

Des analyses théoriques de la rupture de particules isolées ont été effectués par Gilarry (1961):

- $M(x) = 1 - \exp\left[-(y \cdot x) - (y_s \cdot x)^2 - (y_v \cdot x)^3\right]$  (I.2)

où  $y$ ,  $y_s$  et  $y_v$  sont des mesures des densités de défauts d'arêtes, de surface et de volume susceptible de fournir des amorces de rupture.  $M(x)$  représente le pourcentage massique de produit qui passe à travers le tamis d'ouverture  $x$ .

- L'équation de Rosin-Rammler-Bennett (RRB) est largement utilisée (Rosin and Rammler, 1933; Bennett, 1936; Harris, 1968 d'après Prasher, 1987).

$$M(x) = 1 - \exp(-x/x')^{n'} \quad (I.3)$$

Beke (1964) et Bailey (1969) ont présenté des équations dérivées de l'équation (I.3). Quand  $x = x'$ ,  $M(x) = 1 - 1/e = 63,2\%$  passant =  $36,8\%$  retenue.

L'équation (I.3) peut être réarrangée comme suit :

$$\text{Log log} \left[ \frac{1}{1 - M(x)} \right] = n'(\log x - \log x') \quad (I.3')$$

$x'$  et  $n'$  sont des paramètres caractéristiques de cette loi et expriment respectivement la taille caractéristique et l'indice d'uniformité de la distribution. Ces paramètres peuvent être calculés à partir de la représentation graphique de l'équation dérivée (I.3'),  $N'$  étant la pente et  $x'$  étant déduit de l'ordonnée à l'origine.

- L'équation de Gaudin-Schuhmann (Schuhmann, 1940 et Harris, 1968) est la suivante :

$$M(x) = \left(\frac{x}{x'}\right)^n \quad (\text{I.4})$$

Celle-ci est utilisée lorsque  $x$  est petit.

- Gaudin et Meloy (1962) ont proposé la relation suivante pour la distribution des fractures par impact : 
$$M(x) = 1 - (1 - x/x_0)^n \quad (\text{I.5})$$

$n$  est une mesure du nombre de fissures dans le cristal et  $x_0$  est la taille du grain initial.

### I.2.1.1.2. Fonctions statistiques

#### La loi normale

Beaucoup de données suivent une courbe de Gauss en forme de cloche (Figure I-10) traduisant la loi normale.

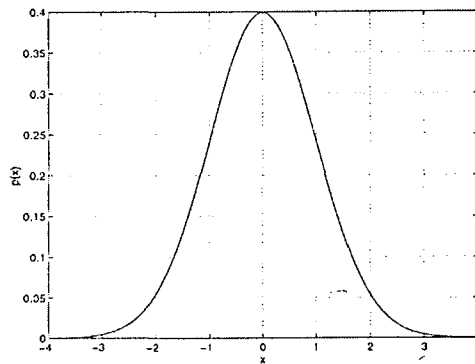


Figure I-10 : Courbe type d'une distribution suivant une loi normale.

La loi normale est définie par la fonction de densité de probabilité pour la variable aléatoire  $x$ :

$$p(x) = \frac{1}{\sigma_x \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - \mu_x)^2}{2\sigma_x^2}\right) \quad -\infty < x < \infty \quad (\text{I.6})$$

La densité de probabilité vérifie bien la relation :  $\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1$  (moment d'ordre 0) (I.7)

Les deux paramètres importants de la fonction de densité de probabilité sont la moyenne et la variance de  $x$  :

$$E(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} x p(x) dx = \mu_x \quad (\text{moment d'ordre 1}) \quad (\text{I.8})$$

$$E(x - \mu_x)^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu_x)^2 p(x) dx = \sigma_x^2 \quad (\text{moment d'ordre 2 par rapport à la moyenne}) \quad (\text{I.9})$$

La courbe de la densité de probabilité de la loi normale est symétrique par rapport à la moyenne. Plus elle est étalée, plus l'écart-type est important.

Nous venons de donner une définition purement statistique de la loi normale. Dans le domaine du broyage, la densité de probabilité  $p(x)$  représente la fréquence massique avec  $f(x) = dF/dx$ .

F est la fraction massique cumulée des particules de taille inférieure à x. La variable aléatoire x est la taille des particules.

### La loi log-normale (LN)

La loi normale définie précédemment est en fait rarement utilisée en broyage car les résultats de ce type de procédé sont des distributions décalées vers la droite ou vers la gauche.

On lui préfère la loi LN définie par (Svarovsky, 1977) :

$$f_{LN}(x) = \frac{dF}{dx} = \frac{1}{x_m \ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\ln^2 \sigma_g}{2}\right) \times \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \ln(x_m))^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right) \quad (I.10)$$

avec  $x_m$  le mode de la distribution.

Elle est obtenue en substituant x dans la loi normale par  $z = \log(x)$ .

$$\frac{dF}{d(\ln x)} = x \frac{dF}{dx} = \frac{1}{\ln \sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln x - \ln x_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right) \quad (I.11)$$

$x_g$  et  $\sigma_g$  sont respectivement la taille moyenne géométrique et l'écart type géométrique de la distribution.

### La loi Beta et Log-beta (LB)

La loi Beta a été étudiée numériquement par Peleg et coll. (1985, 1986, 1989, 1991, 1993 et 1996) afin de simuler et de modéliser l'évolution des distributions de taille au cours d'un processus de broyage ou d'agglomération.

Cette loi s'écrit de la façon suivante:  $f_{\beta}(x) = \frac{\Gamma(p+q)}{\Gamma(p) \cdot \Gamma(q)} x^{p-1} (1-x)^{q-1}$  (I.12)

avec  $0 \leq x \leq 1$ , et  $f_{\beta}(0) = f_{\beta}(1) = 0$

$\Gamma(x)$  est la fonction gamma de la variable x :  $\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} \cdot t^{x-1} dt$  (I.13)

Cette équation peut s'appliquer sur une distribution quelconque à intervalles de taille finis en

prenant :  $x = \frac{Z - Z_{\min}}{Z_{\max} - Z_{\min}}$  pour la loi Beta (I.14)

ou  $x = \frac{\log\left(\frac{Z}{Z_{\min}}\right)}{\log\left(\frac{Z_{\max}}{Z_{\min}}\right)}$  pour la loi log-Beta (I.15)

Cette loi présente l'avantage de pouvoir être décalée aussi bien à droite ( $p > q$ ) qu'à gauche ( $p < q$ ) ou encore d'être symétrique ( $p = q$ ).



### 1.2.1.2. *Équations de broyage discontinu*

En pratique, une particule qui se trouve à l'entrée d'un broyeur va subir toute une succession de réductions. Il est donc impossible de représenter une opération de broyage comme une opération unique et si les relations précédentes représentent correctement à un instant donné l'acte de broyage proprement dit, elles sont dans l'incapacité de représenter la totalité du broyage.

Certaines tentatives de modélisation ont été effectuées à partir de considérations énergétiques mais de même que l'étude purement théorique de la propagation des fractures dans un matériau ne saurait constituer à elle seule une description du processus complexe de broyage, de même l'étude de l'énergie consommée durant le broyage par une machine particulière ne saurait constituer une théorie du broyage. En fait, il convient d'isoler les différentes étapes du processus. C'est Epstein (1948) qui fut l'un des premiers à utiliser cette technique en postulant que le broyage est une opération de fragmentation qui se décompose en une suite d'étapes unitaires constituées chacune de deux opérations principales qui sont la sélection d'une fraction du matériau et la fragmentation de cette fraction de matériau sélectionnée.

$S_n(y)$  : probabilité qu'une particule de taille  $y$  subisse une réduction lors de la  $n^{\text{ème}}$  étape.

$P(x,y)$  : distribution cumulée en poids des particules de taille  $x < y$  provenant de la réduction de l'unité de masse du matériau  $y$ .

Ainsi le passage de la  $(p-1)^{\text{ème}}$  à la  $p^{\text{ème}}$  étape peut se schématiser comme suit :

$$P_{p-1}(x) \xrightarrow{S_p(y), P(x,y)} P_p(x)$$

Au bout de la  $(p-1)^{\text{ème}}$  étape,  $P_{p-1}(x)$  représente la distribution cumulée en poids de matériau dont la taille est inférieure à  $x$ ; la fraction de matériau de cette distribution broyée lors de la  $p^{\text{ème}}$  étape est fournie par la loi de probabilité  $S_{p-1}(y)$  tandis que la répartition du matériau broyé (distribution  $P(x)$ ) est fournie par la loi  $P(x, y)$ . Cette idée fondamentale d'une probabilité de broyage associée à une sélectivité est à la base du modèle matriciel de Broadbent et Callcott (1956).

#### 1.2.1.2.1. *Utilisation du bilan de population*

Un bilan de population établi à partir de différentes hypothèses permet de prédire l'évolution du broyage en fonction du temps (ou le nombre d'étapes élémentaires). Cette conception du processus est à la base de nombreux modèles proposés afin de relier la distribution granulométrique du produit au temps  $t$ , ou après  $p$  étapes unitaires, à la distribution granulométrique de départ. La principale différence entre ces modèles réside dans la discrétisation ou non de l'une des deux variables que sont le temps et la taille des particules.

Epstein a montré que sous certaines conditions relatives à la forme des fonctions de sélectivité et de broyage, le résultat d'une opération de broyage devait tendre asymptotiquement vers l'obtention d'une distribution log-normale, et ceci quelle que soit la distribution de départ. Le modèle matriciel développé par Broadbent and Callcott (1956) conserve la notion d'étape élémentaire (discrétisation du temps) et propose également une discrétisation de la variable  $x$ , en considérant un ensemble d'intervalles de tailles.

Sedlatschek et Bass (1953) ont montré que si pour une particule la probabilité d'être broyée était due à des processus aléatoires, alors on devait obtenir une loi du premier ordre pour la disparition de ces particules. Ce modèle cinétique a été développé par Loveday (1967): il présente certains avantages par rapport au modèle matriciel mais pose généralement des problèmes d'exploitation numérique à cause du système intégro-différentiel à résoudre. Randolph et Larson (1971) ont utilisé une approche mathématique plus satisfaisante que la précédente mais qui ne constitue toutefois pas une solution universelle.

Dans le traitement proposé par Epstein, le procédé de broyage est divisé en  $p$  étapes unitaires. La variable temps est donc discrétisée alors que la taille  $x$  reste continue.  $P_p(x)$  la fraction massique des particules de taille inférieure à  $x$  à la  $p^{\text{ème}}$  étape de broyage devient  $P(x, y)$  et  $S_p(x)$  la probabilité de broyage des particules de taille  $x$  à l'étape " $p$ " devient  $S(x)$ , si le temps et la taille sont deux variables continues. Ceci est le cas de l'équation générale du broyage discontinu établie par Gardner et Austin en 1962 (Austin et Klimpel, 1964) :

$$P(x,t) = P(x,0) + \int_0^t \int_{y=x}^{x_{\max}} S(y).B(x,y) \left[ \frac{\delta P(y,t)}{\delta y} \right] dy dt \quad (I.16)$$

où :

$P(x, t)$  représente la fraction massique des particules de taille inférieure à  $x$  au temps  $t$ , et est égale à la fraction massique  $P(x, 0)$  des particules de taille inférieure à  $x$  au départ plus la fraction massique de particules de taille inférieure à  $x$  provenant de particules initialement plus grandes que  $x$ ;

$S(y)$  : est la fraction massique des particules de taille  $y$  broyées par unité de temps  $dt$ .

$B(x, y)$  : est la fonction de broyage décrivant la fraction massique de particules de taille inférieure à  $x$  obtenue par broyage de particules de taille supérieure  $y$  ( $y > x$ ).

$\left[ \frac{\delta P(y,t)}{\delta y} \right] dy$  : est la fraction massique des particules de taille  $y$  au temps  $t$ .

Berthiaux (1991) propose une représentation schématique du processus de broyage en introduisant de façon simple les fonctions de sélectivité et de broyage. Il conçoit un formalisme (Figure I-11) faisant appel à des intervalles de taille encore appelés "classes" puisqu'en pratique la mesure de taille s'effectue toujours de façon "discrète" et par diverses méthodes (tamisage, sédimentation, diffraction laser, analyse d'images, ...).

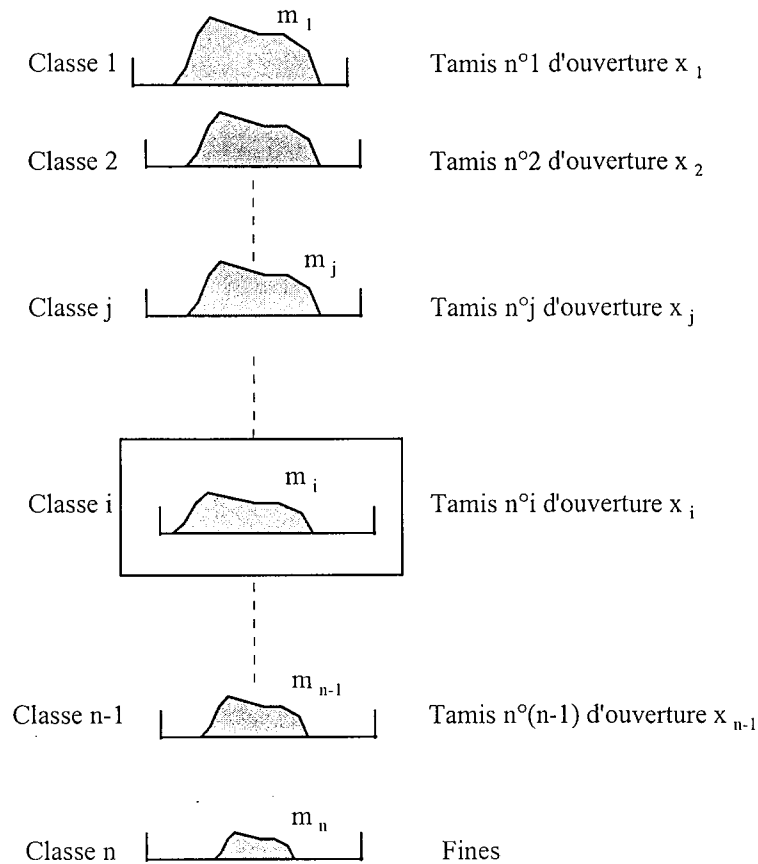


Figure I-11 : Distribution granulométrique discrétisée.

La Figure I-11, présente  $n$  classes granulométriques par une succession de  $(n-1)$  tamis entre lesquels il existe une certaine quantité de particules. Les tamis sont numérotés de 1 à  $(n-1)$  par ordre d'ouverture  $x_i$  décroissante. Donc, la classe 1 correspond aux particules les plus grosses et la classe  $n$  aux particules les plus fines.

$m_i$  : fraction massique correspondante à l'intervalle de taille  $[x_{i-1}, x_i]$ .

$R_i$  : fraction massique cumulée retenue au-dessus du tamis d'ouverture  $x_i$ .

$P_i$  : fraction massique cumulée passant le tamis d'ouverture  $x_i$ .

Un bilan sur le tamis  $i$  donne :

$$R_i + P_i = 1 \quad \text{et} \quad R_i = \sum_{j=1}^i m_j \quad (\text{I.17})$$

La Figure I-12 schématise un processus élémentaire de broyage dont la durée de broyage est  $dt$ . Un bilan de matière sur la classe  $i$  donne la variation de masse  $dm_i$  de la classe  $i$  pendant le temps  $dt$  :

$$dm_i(t) = -\delta m_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} \delta m_{i,j}(t) \quad (\text{I.18})$$

$\delta m_i(t)$ : la masse des particules présentes dans la classe  $i$  à l'instant  $t$ , qui ont subi dans l'intervalle de temps  $dt$  une réduction et se trouvent par conséquent dans les classes les plus petites.

$\delta m_{i,j}(t)$ : la masse correspondante à des particules des classes  $j$  plus grosses que  $i$  et qui ont été broyées et certains fragments sont tombés dans la classe  $i$ .

Selon les propositions d'Epstein, la fonction de sélectivité  $S_i$  relative à la classe  $i$  est la fraction massique de particules de classe  $i$  broyées pendant un instant  $dt$ .

$$S_i = \frac{\delta m_i(t)}{m_i(t) dt} \quad (I.19)$$

De même, la notion de répartition des fragments dans les classes inférieures est décrite par la fonction de broyage,  $b_{ij}$ , qui est la fraction massique des particules de classe  $j$  dont le broyage a donné des particules plus fines de classe  $i$ .

$$b_{ij} = \frac{\delta m_{i,j}(t)}{\delta m_j(t)} = \frac{\delta m_{i,j}(t)}{S_{j,m_j}(t).dt} \quad (I.20)$$

Cette fonction,  $b_{ij}$ , sous forme de distribution différentielle peut aussi s'écrire sous forme cumulée,  $B_{i,j}$ , qui est la fraction massique cumulée de produit de taille inférieure à la borne supérieure de la classe  $i$  qui résulte du broyage des particules de classe  $j$ .

$$B_{i,j} = \sum_{k=0}^{n-i} b_{i+k,j}$$

$$b_{i,j} = B_{i,j} - B_{i+1,j}$$

En tenant compte des équations (I.19) et (I.20), l'équation (I.18) peut s'écrire comme suit (Austin, 1971/72) :

$$\frac{dm_i(t)}{dt} = -S_i.m_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} b_{i,j}.S_j.m_j(t) \quad i \geq 1 \quad (I.21)$$

L'équation ci-dessus est l'équation caractéristique du broyage discontinu la plus utilisée.

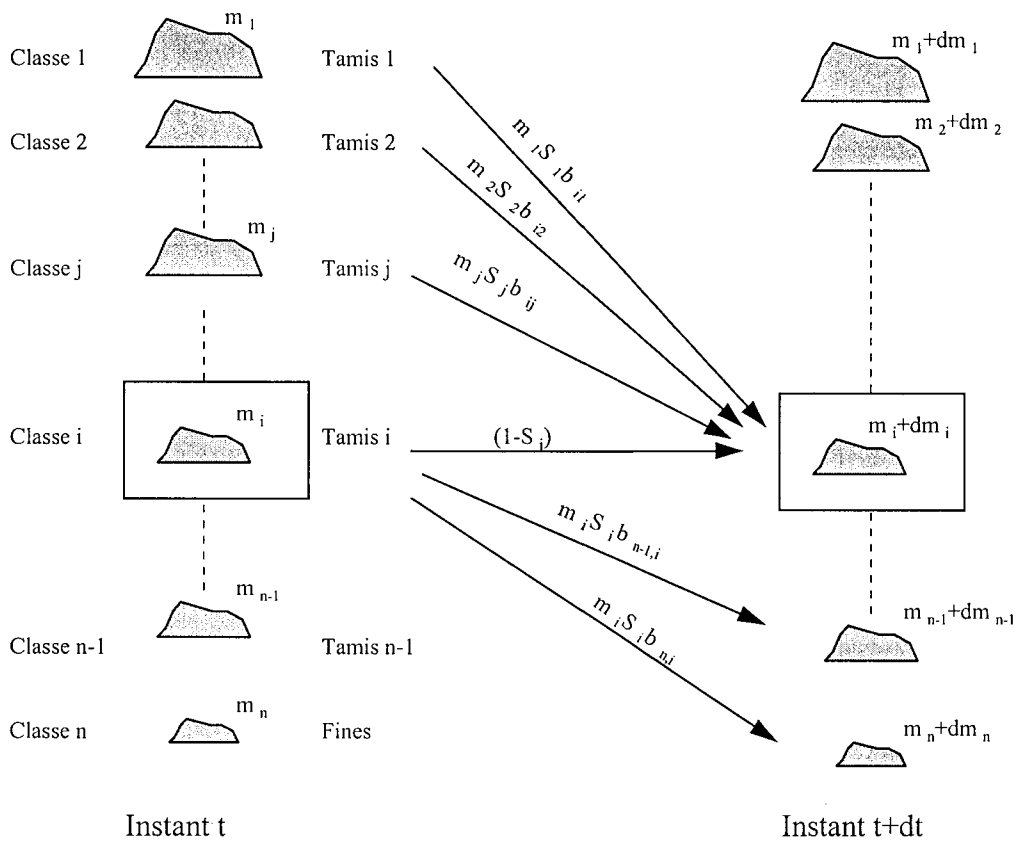


Figure I-12 : Représentation schématique du broyage entre deux instants t et t+dt.

Austin (1971), d'après Prasher (1987) a résumé les équations appropriées du broyage discontinu (Tableau I-4) et il a traité leurs histoires et le passage d'une équation à une autre.

Quatre cas existent afin d'énoncer l'expression du bilan de population :

- (1) taille discrétisée, temps continu.
- (2) taille discrétisée, temps discrétisé.
- (3) taille continue, temps continu.
- (4) taille continue, temps discrétisé.

Tableau I-4 : Les quatre formes de l'expression de broyage discontinu (Austin, 1971/72).

$$S' = \Delta t \cdot S$$

$S^*(y, n)$  est la fonction de sélectivité des particules de taille  $y$  au  $n^{\text{ème}}$  intervalle de temps.

$m_{i,n}$  est la fraction massique de particules de classe  $i$  à l'intervalle de temps  $n$ .

$f$  est le vecteur d'alimentation.

$F(x)$  est la fraction massique cumulée de taille inférieure à  $x$ .

Taille	Temps	Forme	Équation
Discrétisée	continu	sommation	$\frac{d}{dt} [m_i(t)] = -S_i m_i(t) + \sum_{j=1}^{i-1} b_{i,j} S_j m_j(t) \quad i \geq 1 \quad (\text{cf I.21})$
		matricielle	$\frac{d}{dt} [m(t)] = -[I - B] S m(t)$
	Discrétisé	sommation	$m_{i,n} - m_{i,n-1} = -S'_i m_{i,n-1} + \sum_{j=i-1}^1 b_{i,j} S'_j m_{j,n-1} \quad i \geq 1$
		matricielle	$p_n = f[BS + I - S]^n$
Continue	continu	cumulée	$\frac{d}{dt} [F(x, t)] = \int_{y=x}^{x_{\max}} S(y) B(x, y) \frac{d}{dy} [F(y, t)] dy$
		fraction	$\frac{d}{dt} [m(x, t)] = -S(x) m(x, t) + \int_{y=x}^{x_{\max}} S(y) b(x, y) m(y, t) dy$
	Discrétisé	cumulée	$F_n(x) = F_{n-1}(x) + \int_{y=x}^{x_{\max}} S^*(y, n) B(x, y) dn_{n-1}(y)$
		fraction	$m_n(x) - m_{n-1}(x) = -S^*_{n-1} m_{n-1}(x) + \int_{y=x}^{x_{\max}} S^*(y, n) b(x, y) m_{n-1}(y) dy$

Les solutions de l'équation (I.21) du broyage discontinu sont, soit une solution obtenue par calcul matriciel, soit une solution analytique.

### I.2.1.3. Solution de l'équation du broyage discontinu

#### I.2.1.3.1. Modèle matriciel

Le concept de la probabilité de broyage de chaque intervalle de taille et la distribution de taille de chaque produit obtenue par broyage été concrétisé par Broadbent et Callcott (1956) d'après Lynch (1977), en faisant appel aux fonctions de sélectivité et de broyage introduites par Epstein. Dans ce modèle, l'alimentation et le produit obtenu par broyage sont représentés par des distributions de taille en terme de  $n$  intervalles de taille, comme il est représenté dans le

Tableau I-5. La classe 1 représente l'intervalle de taille maximale et la classe (n+1) est le résidu.

Tableau I-5 : Distribution de taille de l'alimentation et du produit issu d'un processus de broyage.

Classe	Alimentation	Produit
1	$f_1$	$p_1$
2	$f_2$	$p_2$
3	$f_3$	$p_3$
.	.	.
.	.	.
n	$f_n$	$p_n$
n+1	$f_{n+1}$	$p_{n+1}$

Durant le processus de réduction, les particules de tout intervalle de taille ont une certaine probabilité d'être broyées et le produit issu du broyage va se trouver dans cet intervalle de taille et dans quelques intervalles de taille inférieure. En conséquence, le bilan massique de ce processus peut être écrit comme cela est montré dans le Tableau I-6.

Tableau I-6 : Le bilan massique du processus de réduction.

Classe	Alimentation	Produit						
1	$f_1$	$p_{1,1}$	0	0	.	.	0	0
2	$f_2$	$p_{2,1}$	$p_{2,2}$	0	.	.	0	0
3	$f_3$	$p_{3,1}$	$p_{3,2}$	$p_{3,3}$	.	.	0	0
.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.
n	$f_n$	$p_{n,1}$	$p_{n,2}$	$p_{n,3}$	.	.	$p_{n,n}$	0
n+1	$f_{n+1}$	$p_{n+1,1}$	$p_{n+1,2}$	$p_{n+1,3}$	.	.	$p_{n+1,n}$	$p_{n+1,n+1}$

La première colonne du produit (C'est-à-dire le vecteur  $(p_{1,1}, p_{2,1}, p_{3,1}, \dots, p_{n,1})$ ) correspond au produit issu du broyage de la classe d'alimentation la plus grossière " $f_1$ ". La deuxième colonne du produit (C'est-à-dire le vecteur  $(0, p_{2,2}, p_{3,2}, \dots, p_{n,2})$ ) correspond au produit issu du broyage de la deuxième classe d'alimentation " $f_2$ ", etc .... Les éléments du produit sont écrits sous forme  $P_{i,j}$ , tel que  $i$  est le numéro de la classe dans laquelle l'élément se trouve et  $j$  est le numéro de la classe d'alimentation à partir de laquelle cette classe est issue. La taille du produit peut être déterminée par la sommation des éléments des rangs correspondants (Tableau I-7).

Tableau I-7 : Les différents éléments du produit.

Produit	Produit						
$p_1$	$p_{1,1}$	0	0	.	.	0	0
$p_2$	$p_{2,1}$	$p_{2,2}$	0	.	.	0	0
$p_3$	$p_{3,1}$	$p_{3,2}$	$p_{3,3}$	.	.	0	0
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
$p_n$	$p_{n,1}$	$p_{n,2}$	$p_{n,3}$	.	.	$p_{n,n}$	0
$p_{n+1}$	$p_{n+1,1}$	$p_{n+1,2}$	$p_{n+1,3}$	.	.	$p_{n+1,n}$	$p_{n+1,n+1}$

$F = \sum_1^{n+1} f_i$  est la masse totale d'alimentation. La masse des particules qui se trouvent dans le résidu dans la classe (n+1), dans le cas du produit de l'alimentation, peut être calculée par la soustraction de la masse retenue à la classe n par rapport à F. Donc, le produit et l'alimentation peuvent être représentés par des classes allant de 1 à n (C'est-à-dire que dans la suite, on ne prend pas en compte la (n+1) ème classe). L'élément  $p_{ij}$  représentant l'élément d'un produit de broyage de la classe i issu de la classe j, peut être écrit comme suit :

$$p_{ij} = X_{ij} \cdot f_j$$

tel que  $X_{ij}$  est la fraction massique des particules de la  $j^{\text{ème}}$  classe d'alimentation qui se trouve dans la  $i^{\text{ème}}$  classe du produit. Le tableau précédent peut être réécrit comme suit (Tableau I-8):

Tableau I-8 : Les différents éléments du produit.

Produit	Produit						
$p_1$	$X_{1,1} \cdot f_1$	0	0	.	.	.	0
$p_2$	$X_{2,1} \cdot f_1$	$X_{2,2} \cdot f_2$	0	.	.	.	0
$p_3$	$X_{3,1} \cdot f_1$	$X_{3,2} \cdot f_2$	$X_{3,3} \cdot f_3$	.	.	.	0
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
$p_n$	$X_{n,1} \cdot f_1$	$X_{n,2} \cdot f_2$	$X_{n,3} \cdot f_3$	.	.	.	$X_{n,n} \cdot f_n$

Si les distributions de taille du produit et de l'alimentation sont écrites sous forme de matrice à n lignes et 1 colonne et les fractions  $X_{ij}$  sous forme d'une matrice à n lignes et n colonnes, le processus de réduction peut être représenté par une équation matricielle. L'équation matricielle simplifiée est :

$$P = X \cdot f \tag{I.22}$$



$$\begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \\ \vdots \\ P_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{1,1} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ X_{2,1} & X_{2,1} & 0 & \dots & 0 \\ X_{3,1} & X_{3,1} & X_{3,3} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & 0 \\ X_{n,1} & X_{n,2} & X_{n,3} & \dots & X_{n,n} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ \vdots \\ f_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{1,1}.f_1 \\ X_{2,1}.f_1 + X_{2,2}.f_2 \\ X_{3,1}.f_1 + X_{3,2}.f_2 + X_{3,3}.f_3 \\ \vdots \\ X_{n,1}.f_1 + X_{n,2}.f_2 + X_{n,3}.f_3 + \dots + X_{n,n}.f_n \end{bmatrix}$$

Les particules de toute taille soumises au processus de broyage ont une certaine probabilité d'être broyées et cette probabilité peut changer quand la taille des particules change. Durant le processus, une certaine proportion des particules dans chaque classe est sélectionnée pour être broyée et le reste de cette fraction n'est pas broyé.

Si  $S_1$  est la proportion des particules se trouvant dans la classe la plus grossière sélectionnée pour être broyée, la masse des particules dans cette classe qui est broyée est  $S_1.f_1$ . De façon similaire, la masse des particules broyées dans la  $n^{\text{ème}}$  classe est  $S_n.f_n$ . L'équation matricielle générale (I.22) peut être écrite comme suit :

$$\begin{bmatrix} S_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & S_2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & S_3 & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & S_n \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \\ \vdots \\ f_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_1.f_1 \\ S_2.f_2 \\ S_3.f_3 \\ \vdots \\ S_n.f_n \end{bmatrix}$$

Si la fonction de sélection est représentée par  $S$ , les particules qui vont être broyées peuvent être représentées par la fonction  $S.f$ . Le reste des particules non broyées peut être représenté par le produit  $(I - S) . f$ , où  $I$  est la matrice d'identité.

La fonction de sélectivité est représentée par une matrice diagonale  $S$  dont l'élément  $S_i$  représente la probabilité de broyage pour la classe  $f_i$  de l'alimentation. La fonction de broyage quant à elle sera représentée par une matrice triangulaire  $B$ . L'équation du broyage peut aussi être écrite sous la forme suivante :

$$P = B.S.f + (I - S) . f = (B.S + I - S).f \quad (I.23)$$

#### I.2.1.3.2. Solution analytique

Reid (1965) donne la principale solution analytique de l'équation du broyage discontinu. Il suppose que les fonctions de sélection  $S_i$  et de broyage  $B_{ij}$  sont constantes quel que soit le degré de broyage et il montre que :

$$m_1(t) = m_1(0)\exp(-S_1.t) \quad (I.24)$$

$$m_2(t) = \frac{b_{21}S_1m_1(0)}{S_2 - S_1} \cdot \exp(-S_1.t) + \left( m_2(0) - \frac{b_{21}S_1m_1(0)}{S_2 - S_1} \right) \cdot \exp(-S_2.t) \quad (I.25)$$

etc ...

et il écrit l'expression générale de la solution de l'équation du broyage discontinu comme suit :

$$m_i(t) = \sum_{j=1}^i a_{i,j} \exp(-S_j t) \quad (I.26)$$

$$\text{où } a_{i,j} = \begin{cases} 0 & \text{pour } i < j \\ m_i(0) - \sum_{k=1}^{i-1} a_{i,k} & \text{pour } i = j \\ \frac{1}{S_i - S_j} \sum_{k=j}^{i-1} S_k \cdot b_{i,k} \cdot a_{k,j} & \text{pour } i > j \end{cases}$$

Kapur (1970) propose une solution approchée obtenue par résolution itérative suivant la méthode d'intégration des équations différentielles de Cauchy-Picard. Cette solution est de la forme :

$$\ln \left( \frac{R_i(t)}{R_i(0)} \right) = -S_i t + \sum_{j=1}^{i-1} \left[ (S_{j+1} \cdot B_{i,j+1} - S_j \cdot B_{i,j}) \left( \frac{\exp[(K_j^{(1)} - K_i^{(1)})t] - 1}{(K_j^{(1)} - K_i^{(1)})} \right) \frac{R_j(0)}{R_i(0)} \right] \quad (I.27)$$

$$\text{où } K_i^{(1)} = -S_i + \sum_{j=1}^{i-1} \left[ (S_{j+1} \cdot B_{i,j+1} - S_j \cdot B_{i,j}) \frac{R_j(0)}{R_i(0)} \right] \quad (I.28)$$

Le terme  $(K_j^{(1)} - K_i^{(1)})$  étant petit, un développement limité de l'expression au second ordre conduit à une expression simplifiée de la solution de Kapur :

$$\ln \left( \frac{R_i(t)}{R_i(0)} \right) = K_i^{(1)} t + K_i^{(2)} \frac{t^2}{2} \quad (I.29)$$

$$\text{où } K_i^{(2)} = \sum_{j=1}^{i-1} \left[ (S_{j+1} \cdot B_{i,j+1} - S_j \cdot B_{i,j}) (K_j^{(1)} - K_i^{(1)}) \frac{R_j(0)}{R_i(0)} \right] \quad (I.30)$$

La solution de Kapur peut être étendue jusqu'à un ordre  $p$  quelconque. La solution généralisée de l'équation du broyage discontinu s'écrit alors:

$$\ln \left( \frac{R_i(t)}{R_i(0)} \right) = K_i^{(1)} t + K_i^{(2)} \frac{t^2}{2!} + K_i^{(3)} \frac{t^3}{3!} + \dots + K_i^{(p)} \frac{t^p}{p!} \quad (I.31)$$

$$\text{où } K_i^{(k)} = \sum_{j=1}^{i-1} \left[ (S_{j+1} \cdot B_{i,j+1} - S_j \cdot B_{i,j}) (K_j^{(1)} - K_i^{(1)})^{k-1} \frac{R_j(0)}{R_i(0)} \right] \quad \text{pour } k > 1 \quad (I.32)$$

Cette solution conduit à des résultats plus précis, mais elle est lourde à utiliser si elle est étendue à un ordre  $p$  trop élevé. Néanmoins, un développement jusqu'à  $p = 2$  suffit généralement.

## I.2.2. Approche énergétique

Le broyage des matériaux est un procédé dont l'incidence économique est très lourde, aussi bien à cause des investissements réalisés, des frais d'entretien, de la consommation de corps broyants, que de l'énergie électrique consommée. Il faut préciser que l'énergie mesurée correspond à l'énergie totale consommée par le broyeur et non à l'énergie absorbée par la particule au cours de la fragmentation.

Il existe un grand nombre de théories qui tentent de relier l'énergie consommée par le matériau et la réduction de dimension au cours de la fragmentation. Nous citons les lois les plus connues.

### I.2.2.1. La loi de Rittinger (1867)

Elle postule que l'énergie consommée ( $\Delta E$ ) est proportionnelle à la quantité de surface nouvellement créée par unité de volume :

$$\Delta E = k_r (S_2 - S_1) \quad (\text{I.33})$$

ou  $\Delta E' = \Delta E/V = k_r (1/D_2 - 1/D_1)$

avec:  $k_r$  : constante, fonction du matériau  
 $S_1, S_2$  : surfaces totales de solide, respectivement avant et après broyage  
 $D_1, D_2$  : dimensions initiale et finale des particules  
 $V$  : volume du matériau

Cette relation était appliquée pour des matériaux fragiles et peut également s'écrire sous la forme différentielle :  $dE' = -K_r dD/D^2$

Kwong et coll. (1949) d'après Midoux (1993) ont montré que cette relation était bien vérifiée pour des produits fragiles comme le quartz et le verre.

### I.2.2.2. La loi de Kick (1885)

Kick (1885) fait intervenir le volume. L'énergie nécessaire pour la fragmentation d'un matériau homogène est proportionnelle à la variation de volume.

$$dE = -k_k dV \quad (\text{I.34})$$

ou  $dE' = -k_k dV/V = k'_k dD/D$  d'où  $E' = k'_k \ln (D_1/D_2)$

avec:  $k_k$  : constante, fonction du matériau  
 $D_1, D_2$  : dimensions initiale et finale des particules  
 $V$  : volume du matériau

Pour un rapport  $D_1/D_2$  donné, l'énergie nécessaire est la même quelle que soit la dimension initiale du matériau.

### 1.2.2.3. La loi de Bond (1952)

Il s'agit d'une loi purement empirique mais dont la démarche de base est physique puisqu'elle s'appuie sur la théorie de la rupture de Griffith.

$$E = W_i \left( \left( \frac{D_0}{D_2} \right)^{0.5} - \left( \frac{D_0}{D_1} \right)^{0.5} \right) \quad (I.35)$$

avec:

$W_i$  : constante de l'indice énergétique de Bond (ou Work Index). Déterminée expérimentalement par des essais de laboratoire, elle caractérise une réaction vis-à-vis d'un broyage type.

$D_1$  et  $D_2$  : ouvertures des tamis laissant passer 80% en masse du matériau respectivement avant et après broyage.

$D_0$  : ouverture du tamis de référence (par convention  $D_0 = 100 \mu\text{m}$ ).

Avec  $D_0 = 100 \mu\text{m}$ , la relation peut s'écrire :  $E = 10W_i \left( \left( \frac{1}{D_2} \right)^{0.5} - \left( \frac{1}{D_1} \right)^{0.5} \right)$

Forme différentielle :  $dE = -K_B \frac{dD}{D^{1.5}}$

### 1.2.2.4. Autres relations

- D'autres lois ont été mises en place pour palier aux insuffisances des trois premières. Nous citons:

\* la loi de Holmes (1957) :  $E = W_i \left( \left( \frac{100}{D_2} \right)^n - \left( \frac{100}{D_1} \right)^n \right) \quad (I.36)$

\* la loi de Charles (1957) :  $dE = -k_c \frac{dD}{D^n} \quad (I.37)$

\* la loi de Hukki (1962) :  $dE = -k_h \frac{dD}{D^{f(d)}} \quad (I.38)$

Rumpf (1973) a montré que ces lois étaient fonction du mode de broyage. De plus, elles ne sont pas satisfaisantes pour décrire la relation énergie consommée/taille des particules dans tout le domaine de la fragmentation. Notamment pour le broyage fin à ultrafin, la consommation n'augmente pas toujours de façon linéaire avec la finesse des particules. On ne peut pas, donc, appliquer ces théories à la fragmentation ultrafine.

### 1.2.2.5. Modèle de Kwade (1998)

Le procédé de broyage dans un broyeur à billes agité est généralement déterminé par l'action d'un nombre d'efforts mécaniques sur chaque particule individuelle (particule d'alimentation ou particule produite par broyage) et est aussi déterminé par l'intensité de cet effort lors de l'action de chaque effort mécanique.

Kwade (1998) a montré que dans le cas d'un procédé de broyage en mode discontinu, le nombre d'efforts mécaniques nécessaire pour produire chaque particule, SN, est déterminé par

le nombre de contact entre les billes,  $N_c$ , par la probabilité pour qu'une particule soit touchée et soit suffisamment soumise à des contraintes au contact avec les billes,  $P_s$ , et par le nombre de particules produites dans le broyeur,  $N_p$  :

$$SN = \frac{N_c.P_s}{N_p} \quad (I.39)$$

Le nombre de contact entre les billes est proportionnel au nombre de tours de l'agitateur et au nombre de billes dans la chambre,  $N_b$  :

$$N_c \sim n.t.N_b \sim n.t. \frac{V_{GC} \cdot \varphi_b \cdot (1 - \varepsilon)}{\frac{\pi}{6} \cdot D_b^3} \quad (I.40)$$

tel que :

$n$ ( $s^{-1}$ ) :	nombre de tours de l'agitateur par unité de temps.
$t$ (s) :	temps de broyage.
$V_{GC}$ ( $m^3$ ) :	volume de la chambre de broyage.
$\varphi_b$ (-) :	taux de remplissage en billes.
$\varepsilon$ (-) :	porosité de la charge en billes
$D_b$ (m) :	diamètre des billes.

La probabilité pour qu'une particule soit touchée et soit suffisamment soumise à des contraintes au contact avec les billes dépend du type de procédé de broyage. Stadler et coll. (1990) et Bunge (1992) ont montré que dans le cas de broyage de matériaux cristallins (minéraux et matériaux céramiques) la probabilité,  $P_s$ , est proportionnelle au volume actif entre deux billes, qui est proportionnelle au diamètre des billes.

$$P_s \sim D_b \quad (I.41)$$

Le nombre de particules produites,  $N_p$ , est proportionnel au volume total de ces particules et est donné par la relation :

$$N_p \sim V_p = V_{GC} \cdot (1 - \varphi_b \cdot (1 - \varepsilon)) \cdot C_v \quad (I.42)$$

$C_v$ : concentration volumique de la suspension.

En remplaçant  $N_c$ ,  $P_s$ , et  $N_p$  de l'équation (I.39) par leurs expressions données respectivement par les équations (I.40), (I.41) et (I.42), on peut déduire le nombre d'efforts par la proportionnalité suivante :

$$SN \sim \frac{\varphi_b \cdot (1 - \varepsilon)}{(1 - \varphi_b \cdot (1 - \varepsilon)) C_v} \cdot \frac{n.t}{D_b^2} \quad (I.43)$$

L'intensité d'une contrainte dans un broyeur à billes agité peut être décrite par le rapport du couple d'agitation et de la masse du produit à l'intérieur du broyeur (Bunge, 1992; Reinsch et coll., 1997). De façon similaire à Bunge et Reinsch, Winkler et coll. (1987) suggèrent que l'intensité d'une contrainte est fonction de la puissance de l'agitateur et donc de la densité d'énergie dans le broyeur.

Dans les broyeurs à billes agité, le broyage prend place en premier parce que de forts gradients de vitesse existent près de l'agitateur et de la paroi de la chambre, et parce que les billes se déplacent à différentes vitesses. Par conséquent, les billes à grandes vitesses entrent en collision avec les billes à faibles vitesses et perdent une partie de leur énergie cinétique, qui peut être utilisée pour le broyage.

Dans la zone de la paroi de la chambre, les billes sont plaquées sur la paroi sous l'effet de la force centrifuge. Dans cette zone, les particules sont soumises à des contraintes par l'action de la pression existante entre les billes. L'intensité de contrainte basée sur les forces centrifuges est relativement petite par rapport à celle basée sur l'énergie cinétique obtenue par les corps broyants, et donc une première approximation peut être faite: on peut dire que l'intensité de contrainte est proportionnelle à l'énergie cinétique des corps broyants.

Kwade (1998) a donné une équation caractérisant l'intensité de la contrainte,  $SI$ , en supposant que la vitesse tangentielle des billes est proportionnelle à la vitesse périphérique du disque, que le diamètre du disque est constant et que l'élasticité du matériau à broyer est inférieure à celle des billes.

$$SI \sim SI_b = D_b^3 \cdot \rho_b \cdot V_t^2 \quad (I.44)$$

Si l'élasticité du matériau est supérieure ou égale à celle des billes (broyage de matériau céramique), le module d'élasticité du produit,  $El_p$ , et des billes,  $El_b$ , sont pris en compte. Plus le module d'élasticité du matériau est important par rapport à celui des billes, plus la déformation des billes à chaque contrainte appliquée est importante et plus l'énergie transférée des corps broyants vers la particule produite est faible. La déformation peut s'exprimer en fonction des paramètres d'élasticité,  $El_p$  et  $El_b$  (Becker, 1997) :

$$SI \sim SI_p = D_b^3 \cdot \rho_b \cdot V_t^2 \cdot \left(1 + \frac{El_p}{El_b}\right)^{-1} \quad (I.45)$$

Les intensités intervenant réellement dans le broyeur ne peuvent être décrites. Seules des équations de proportionnalité sont obtenues.

Le résultat d'un broyage peut être déterminé par le nombre d'efforts mécaniques et l'intensité d'une contrainte intervenante. Cette contrainte peut être considérée comme étant l'énergie spécifique consommée à un effort mécanique. Le produit du nombre d'efforts par son intensité sera donc l'énergie spécifique globale consommée par le broyeur.

## II. METHODES D'ANALYSE DES PARTICULES

Un certain nombre de grandeurs physiques et chimiques permettent de caractériser les grains constitutifs d'une poudre. Dans cette étude nous nous intéressons plus particulièrement aux caractéristiques physiques. Les plus importantes sont la taille et la forme. La description de la taille est fortement liée à celle de la morphologie. En effet la sphère est le seul objet dont la taille puisse être caractérisée par un seul nombre, le diamètre. Suivant la technique de mesure de taille utilisée, on observera une interférence plus ou moins grande de la forme. Dans le cas particulier du broyage la notion de structure du grain est aussi importante pour tenter d'élucider les phénomènes intervenant dans le processus de réduction de taille. A ce titre la porosité et la broyabilité (par un test d'impact) ont été plus particulièrement prises en compte dans cette étude.

### II.1. METHODES GRANULOMETRIQUES

#### II.1.1. Tamisage

Le tamisage est la plus ancienne des méthodes d'analyse granulométrique et de classification de particules. Elle possède des avantages de simplicité et de rapidité de mise en œuvre. La base de la méthode est le triage de particules par des tamis avec des ouvertures de taille déterminée.

Les toiles de tamis, ces surfaces utilisées pour la classification qui en constituent la partie essentielle, sont souvent fabriquées par tissage de fils métalliques. Une fraction de particules est retenue par le fond du tamis. Cette fraction est appelée refus. L'autre fraction traverse les ouvertures; elle correspond au passant (ou tamisat). La forme des ouvertures est le plus souvent carrée et est appelée maille. Mais il existe des ouvertures circulaires que l'on rencontre fréquemment dans les tamis industriels constitués de plaques métalliques perforées. Dans le domaine des matériaux, les particules ne sont pas forcément sphériques. Elles peuvent avoir par exemple des formes lamellaires ou allongées. L'interaction forme-taille dépend à la fois de la forme de la particule et de celle du tamis (Figure II-1). Dans le cas de particules concaves, la durée de tamisage influencera le résultat.

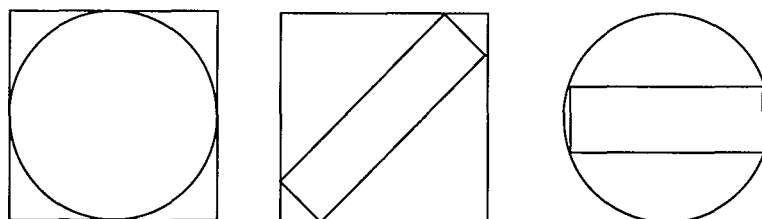


Figure II-1 : Forme de la particule et de celle de la maille.

## II.1.2. Granulométrie laser

Le principe de fonctionnement des granulomètres laser est assez simple : un laser Hélium-Néon de faible puissance forme un faisceau de lumière collimaté et monochrome qui est élargi grâce à un système optique afocal. Ce rayon analyseur est envoyé sur la cellule de mesure à travers laquelle circulent les particules qui diffractent la lumière laser. Cette lumière dispersée par les particules et le restant non dispersé traversent alors la lentille réceptrice qui opère comme une lentille de Fourier et forme le dessin du champ de diffraction sur son plan focal où est placé un détecteur photosensible constitué de 31 secteurs qui recueillent la lumière dispersée sur une gamme d'angles de diffraction (44 secteurs existent dans les appareils les plus récents). Ces angles de diffraction sont caractéristiques de la taille des particules. Les grosses particules diffractent la lumière aux petits angles alors que les plus petites diffractent aux grands angles.

De nombreux granulomètres laser utilisent la théorie de Fraunhofer qui est basée sur l'hypothèse qu'une particule diffracte la lumière de la même manière qu'un disque opaque de même aire projetée située perpendiculairement au rayon analyseur. Ils considèrent aussi que la lumière détectée est uniquement due à la diffraction. Cette théorie est valable pour les particules de tailles supérieures à la longueur d'onde du laser, mais pour les particules plus petites, cette théorie est peu satisfaisante.

De plus, une partie de la lumière peut traverser les particules: elle est alors analysée comme étant due à la diffraction. Cela peut être une source d'erreur importante notamment dans le cas de particules transparentes. Pour tenir compte de ce phénomène, on peut faire appel à la théorie de la « diffraction normale » qui suppose que les particules sont assimilables à des sphères transparentes.

C'est un bon complément à la théorie de Fraunhofer, mais avec ces deux théories, on ne couvre pas toute la gamme des tailles ni celle des propriétés optiques.

La théorie de la diffraction de la lumière la plus complète est celle de Mie. Elle est basée sur les solutions des équations de Maxwell pour la diffraction par une sphère homogène absorbant partiellement la lumière. Cette théorie prévoit tous les chemins de la lumière autour et au travers de la particule, que celle-ci soit totalement opaque ou totalement transparente. Afin de pouvoir appliquer cette théorie, il faut connaître les propriétés optiques des particules et du milieu de dispersion, notamment le coefficient d'absorption de l'échantillon et l'indice de réfraction du milieu.

Le problème fondamental des diffractomètres est qu'ils reposent tous sur l'hypothèse de particules sphériques. Lorsque la morphologie des particules s'éloigne des formes sphériques, la mesure faite par le diffractomètre n'est plus valable. Naito et coll. (1998) ont montré que dans le cas de particules anisotropiques (non sphériques ; bâtonnets ou lamelles) l'effet de la forme sur la mesure de taille est très important. La variation de la distribution de taille, dans ce cas, donnée par la méthode de la diffraction est très large.



## II.2. ANALYSE D'IMAGES

L'analyse d'images permet la quantification de l'information contenue dans une image et rend possible une description et une reconnaissance précise, reproductible, éventuellement automatique d'une structure ou d'un ensemble d'éléments. Elle est particulièrement adaptée à l'étude des échantillons microscopiques qu'elle permet de mesurer. Il s'agit de quantifier la forme des objets au moyen de paramètres géométriques dans le but d'établir des relations entre des paramètres morphologiques et des paramètres physiques, chimiques, mécaniques, ...

Une image est une représentation bidimensionnelle d'un objet et est obtenue à un grossissement donné. Il s'agit au départ dans chaque cas de transformer une image analogique en une image numérique au moyen d'un convertisseur analogique digital (A/D).

Les points de l'image sont disposés suivant une grille en réseau carré, où les points de la grille représentent des pixels. Plus il y a de pixels plus on a besoin d'une mémoire importante : ainsi une image de 512 lignes de 512 pixels acquise sur 8 bits nécessite 256 Koctets de mémoire. Chaque pixel est affecté d'une valeur variant de 0 à 255, ce que l'on appelle un niveau de gris.

L'analyse d'images comporte trois étapes :

1. Acquisition de l'image
2. Traitement de l'image
3. Mesures

### Acquisition :

Le dispositif d'acquisition doit être adapté à chaque situation. Les analyseurs peuvent être reliés à des microscopes optiques (à transmission, à réflexion ou inverse), à des microscopes électroniques (à balayage ou à transmission). Ils permettent aussi, par une caméra équipée d'un objectif macro, de reprendre des documents photographiques, des clichés radiologiques ou autoradiographiques, et toutes sortes d'objets macroscopiques (poudres, grains, ...).

Nous utilisons un microscope électronique à balayage et un microscope optique pour l'obtention de nos images et nous décrivons donc plus particulièrement la technique de la **microscopie** dans la partie §II.2.1.

### Traitement :

Le traitement peut être fait sur des images en niveaux de gris ou sur des images binaires. Il permet aussi l'obtention des secondes à partir des premières. C'est ce que l'on appelle le seuillage ou la binarisation. Une image binaire est une image dans laquelle les pixels ne peuvent avoir que deux valeurs: 0 et 1. Par convention, les pixels de valeur 1 seront les pixels objets et appartiendront aux objets, c'est à dire aux zones retenues pour l'étude, les pixels de valeur 0 constituant le fond des images binaires. Le seuillage est une opération très délicate qui conditionne le résultat final de l'analyse d'images. Il peut être manuel, c'est-à-dire effectué par l'opérateur pour chaque image, ou automatique. Dans le premier cas sa réussite est liée à l'objectivité de l'être humain, en particulier à son état de fatigue. L'automatisation est donc préférable. De nombreuses méthodes existent et actuellement la plupart des logiciels d'analyse

d'images proposent, en standard, des seuillages basés sur les propriétés de l'histogramme de l'image, c'est-à-dire de la distribution de ses niveaux de gris (Russ, 1995a). Le choix de la méthode dépend de la qualité de l'image. Si une série de clichés a été obtenue pour des conditions identiques de prise de vue, le seuillage automatique, une fois correctement sélectionné, donne de bons résultats.

Dans le cas de la microscopie par réflexion, cette opération de binarisation requiert en général une opération préalable de rehaussement des contours afin de mieux les mettre en évidence. Le seuillage visera alors à sélectionner comme objet ces contours plutôt que la silhouette globale de l'objet.

On effectue ensuite une succession d'opérations sur ces images binaires, et on définit ci-après les **opérations morphologiques** (§II.2.2.) les plus souvent utilisées dans le domaine des solides divisés. Ces opérations vont avoir pour but de nettoyer l'image de ses derniers petits défauts à savoir :

- Objets en contact avec le bord, donc non totalement visibles (Figure II-2).
- Débris
- Objets transparents (observés par microscopie à transmission et dont on veut déterminer la silhouette)

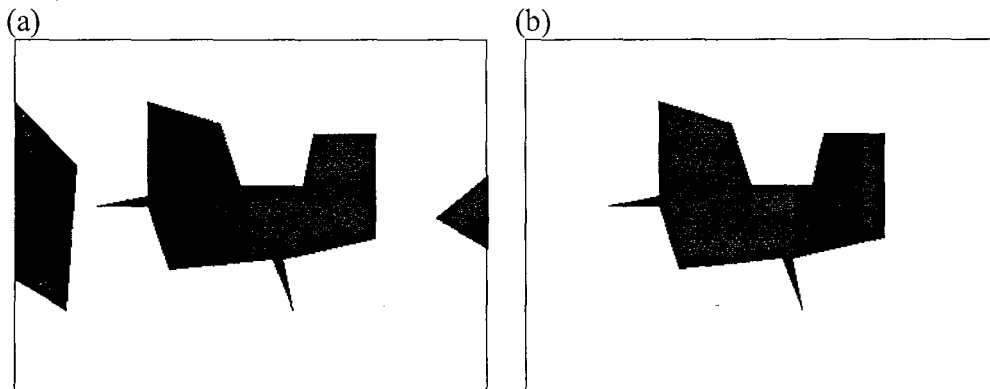


Figure II-2 : Elimination des objets de bords. (a) image initiale, (b) image obtenue après une opération "border kill".

### Mesure :

Dans le cas des applications traitant de solides divisés, le traitement permet d'isoler dans une image le ou les objets que l'on va ensuite caractériser à l'aide de différents paramètres. Les mesures possibles sont nombreuses et dépendent du problème posé et du but recherché. Les **différentes méthodes de quantification morphologique** seront aussi abordées (§II.2.3.).

## II.2.1. Microscopie

Pendant longtemps, le seul détecteur utilisé en optique a été l'œil. C'est pour cette raison que s'est développée une photométrie visuelle avec ses propres caractéristiques ( $400 \text{ nm} < \lambda < 750 \text{ nm}$ , réponses différentes le jour et la nuit, ...) et ses propres unités. Cependant, malgré ses qualités, notamment la capacité de comparer deux éclairagements ou de détecter des éclairagements faibles (il est sensible à un paquet d'environ vingt photons arrivant en 0,1 seconde), l'œil a dû

laisser la place à d'autres détecteurs, principalement en raison de l'impossibilité de stocker et donc de traiter l'information de manière objective et reproductible.

L'œil ne peut détecter localement qu'une à deux douzaines de niveaux de gris dans une scène complexe. Cela ne veut pas dire que représenter une scène avec 24 niveaux de gris est suffisant. Globalement, on considère qu'une centaine de niveaux de gris serait un bon compromis.

### II.2.1.1. *Principe de la microscopie*

L'observation à l'œil nu d'un petit objet de dimension  $y$  n'est possible que si l'angle sous lequel l'œil voit l'objet est supérieur à  $\alpha_m = y/d_m$ , où  $\alpha_m$  est l'angle sous lequel l'œil nu voit l'objet,  $y$  est la "dimension" de l'objet et  $d_m$  est la distance minimale de vision distincte

Pour aller au-delà, un instrument optique avec grossissement doit être intercalé entre l'œil et l'objet. Le plus simple de ces instruments est la *loupe*. C'est un instrument de faible focale ( $f = 20$  cm) qui permet d'augmenter l'angle sous lequel on voit l'objet et est constitué d'une lentille convergente unique de *longueur focale*  $f$ . L'œil voit alors une image virtuelle droite formée à l'infini à un angle  $\alpha'$ , tel que  $\alpha' = y/f$ , avec,  $\alpha'$ , l'angle sous lequel l'instrument voit l'objet et,  $f$ , la longueur de la focale.

Le grossissement  $G$  est le rapport entre l'angle sous lequel on voit l'image à travers l'instrument  $\alpha'$  et l'angle sous lequel on voit l'objet à l'œil nu  $\alpha_m$  :

$$G = \frac{\alpha'}{\alpha_m} = \frac{d_m}{f} \quad (\text{II.1})$$

Une lentille unique ne permet d'obtenir des grossissements de plus de 8x. Avec des agencements de lentilles on arrive, au maximum, à un grossissement de 40x. Le premier microscope optique, mis au point par Leeuwenhoek n'était en fait qu'une simple loupe : elle lui permit néanmoins de découvrir les bactéries (en 1676), les spermatozoïdes, les protozoaires et les globules du sang.

### II.2.1.2. Microscopie optique (MO)

#### II.2.1.2.1. Description

Dans sa configuration la plus simple, le microscope comporte quatre éléments essentiels : une source lumineuse, un condenseur, un objectif et un oculaire. Ces éléments sont fixés sur une potence appelée statif. L'objet posé sur une platine peut être déplacé verticalement par un mouvement rapide et par un mouvement lent (Figure II-3). Tous ces éléments sont essentiels. Néanmoins, la partie la plus importante reste l'objectif dont dépend la qualité de l'image à observer, photographier, analyser ou quantifier.

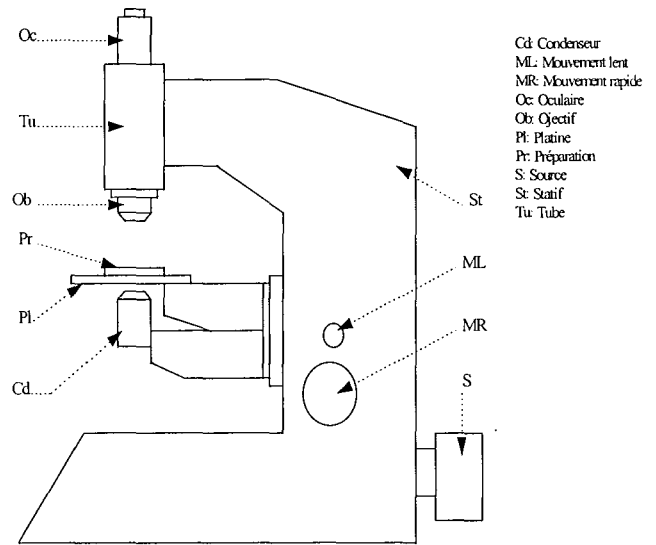


Figure II-3 : Schéma descriptif d'un microscope optique.

#### II.2.1.2.2. Principe

Les vrais microscopes optiques comportent schématiquement deux groupes de lentilles, l'*objectif* et l'*oculaire*, qui vont permettre en fait d'observer à la loupe (oculaire) de longueur focale  $f_2$  non plus l'objet lui-même mais une image agrandie de celui-ci. L'objectif, de courte longueur focale  $f_1$ , donne de l'objet placé près de son premier plan focal une image réelle, renversée et agrandie. Il est placé à une distance fixe,  $l$ , qui est la longueur optique du tube de l'oculaire. Le grossissement du microscope est le produit du grossissement de l'objectif ( $l/f_1$ ) et de celui de l'oculaire ( $d_m/f_2$ ) :

$$G = \frac{l}{f_1} \times \frac{d_m}{f_2} \quad (\text{II.2})$$

L'ouverture numérique  $A$  est définie par  $A = n \cdot \sin \alpha$ , avec  $n$  l'indice de réfraction du milieu interposé et  $\alpha$  le demi-angle au sommet du faisceau incident-objet entrant dans l'objectif.

La *limite de résolution* est la distance minimale,  $a$ , entre deux points de l'objet observé dont les taches images peuvent être vues de façon distincte. L'inverse de  $a$  est le pouvoir séparateur :

$$a = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha} \quad (\text{II.3})$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière utilisée

Le Tableau II-1 donne les limites de résolutions de quelques instruments. Pour augmenter le pouvoir séparateur, et donc diminuer  $a$ , on peut diminuer  $\lambda$  ou augmenter  $a$  ou  $n$ . L'immersion, procédé mis au point par Tolles en 1874, qui consiste à placer entre l'objet et l'objectif un milieu d'indice de réfraction supérieur à 1, comme l'huile de cèdre le permet ( $n=1,52$ ). La *profondeur de champ* est liée au fait que le microscope ne permet de voir que les détails situés dans une couche très mince en profondeur. Elle est proportionnelle à l'inverse du carré de l'ouverture numérique.

Tableau II-1 : Limites de résolution de systèmes optiques.

Instrument	Limite de résolution
Oeil normal	75 $\mu\text{m}$
Oeil myope	15 $\mu\text{m}$
Loupe simple (XVIIe siècle)	2 $\mu\text{m}$
Microscope optique (fin XIXe siècle)	200 nm
Microscope électronique (milieu XXe siècle)	40 nm
Microscope à rayons X	10 nm
Microscope électronique (fin XXe siècle)	4 nm
Microscope à effet tunnel	0.1 nm

De nos jours il existe des microscopes optiques à large ouverture. La limite de résolution due à la longueur d'onde est d'environ 0,2  $\mu\text{m}$ , avec une limite de grossissement de 1500x.

#### II.2.1.2.3. Éclairage par lumière polarisée

Ce type d'éclairage est largement utilisé pour l'observation des minéraux : la lumière polarisée permet d'obtenir une visualisation en couleurs, celles-ci dépendant des propriétés optiques des objets observés.

Le polariseur ou filtre Nicol est placé entre la source lumineuse et la préparation; il peut tourner dans une bague de façon à être orienté à volonté. L'analyseur est situé entre l'objectif et l'oculaire; il peut être mis en place ou enlevé.

Le rayon réfracté extraordinaire E (Figure II-4), qui vibre dans le plan du rayon incident I et de la normale à la face d'entrée (ou plan de section principale) est donc moins dévié que le rayon ordinaire O. Le prisme est scié suivant une direction telle que les rayons ordinaires soient réfléchis totalement et aillent se perdre dans la monture noircie, alors que les rayons extraordinaires continuent intégralement leur trajet et, après leur sortie du Nicol, reprennent leur direction originelle.

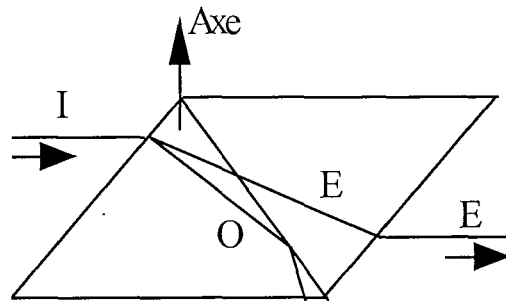


Figure II-4 : Trajet des rayons réfractés dans le nicol (O: rayon ordinaire; E: rayon extraordinaire), (Bertrand et coll., 1936).

### II.2.1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les microscopes électroniques utilisent comme véhicule de l'information, non pas la particule lumière, le photon, mais l'électron. Le physicien français de Broglie a montré qu'à toute particule en mouvement, on pouvait associer une onde dont la longueur d'onde  $\lambda$  était liée à la quantité de mouvement  $p$  de la particule par la relation

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (h : \text{constante de Planck}) \quad (\text{II.4})$$

Dans un microscope électronique les électrons émis par un filament sont accélérés dans le vide sous une tension  $V$ . Le premier microscope électronique a été construit par Ruska en 1937. La valeur de la tension d'accélération était de 20 kV.

Les principes de fonctionnement et de formation de l'image du microscope électronique à balayage (MEB) sont entièrement différents de ceux du microscope optique. Pour les comprendre, il faut nécessairement connaître les différents phénomènes qui se produisent quand un objet est bombardé par un faisceau d'électrons.

Dans ce cas, un point sur une surface réémet plusieurs signaux caractéristiques (Figure II-5) dont les principaux sont :

- Des électrons rétrodiffusés,  $e_r$ , qui proviennent d'interactions élastiques entre les électrons incidents et les atomes sous la surface; leur énergie est voisine de celle des électrons incidents,  $E_0$ , et ils sont engendrés jusqu'à une profondeur de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  sous la surface. L'intensité de l'émission des électrons rétrodiffusés est fonction de l'orientation de la surface par rapport au faisceau incident et du numéro atomique des éléments qui la composent.

- Des électrons secondaires,  $e_s$ , produits par des chocs inélastiques entre les électrons incidents et les atomes de l'échantillon; leur énergie est inférieure à 50 eV, et ils proviennent d'une zone située à moins de 0,1  $\mu\text{m}$  de la surface; l'intensité des électrons secondaires est principalement fonction de l'orientation de la surface.

- Des électrons Auger,  $e_A$ , créés par l'interaction des électrons incidents et des électrons des sous-couches électroniques des atomes. Leur distribution spectrale est fonction des éléments qui composent la surface; ils proviennent des toutes premières couches atomiques de la surface (à moins de 1nm) et sont utilisés pour faire des analyses chimiques superficielles.

- Des rayons X, dont la distribution spectrale dépend des éléments présents sous la surface. Tout comme les électrons rétrodiffusés, les rayons X proviennent d'une zone située à quelques microns de la surface.

Dans un MEB, un faisceau d'électrons, d'un diamètre inférieur à 10 nm, est focalisé sur l'échantillon à l'aide de lentilles électromagnétiques (Figure II-6). L'intensité des électrons réémis par la surface dépend de l'orientation et de la composition de celle-ci. Les électrons réémis (rétrodiffusés ou secondaires) sont captés par un détecteur d'électrons, et le signal électrique ainsi obtenu est amplifié et sert à moduler l'intensité du faisceau d'électrons d'un écran cathodique. Des bobines de balayage permettent au faisceau incident de couvrir ligne par ligne la surface à étudier. Le faisceau d'électrons de l'écran cathodique se déplace de façon synchrone, ligne par ligne; à chaque position du faisceau incident sur l'échantillon correspond une position du spot sur l'écran cathodique. On obtient ainsi sur l'écran cathodique une image reconstituée de la surface de l'échantillon à partir des signaux fournis par chaque point de la surface.

La surface des échantillons de matériau isolant est rendue conductrice par métallisation (couche de 10 à 20 nm d'épaisseur, obtenue soit par vaporisation sous vide, soit par pulvérisation cathodique).

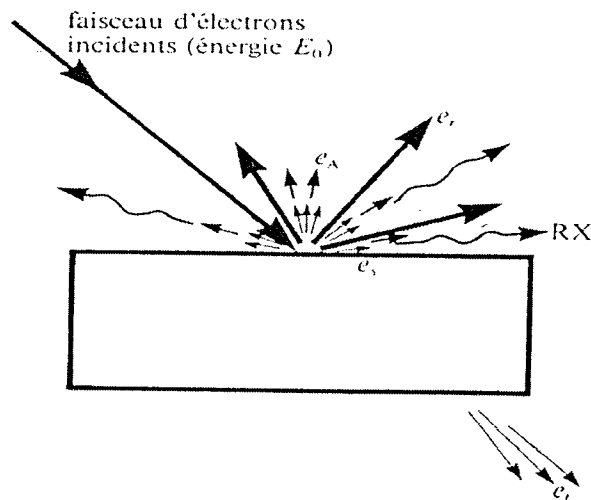


Figure II-5 : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon (Dorlot et coll., 1986).

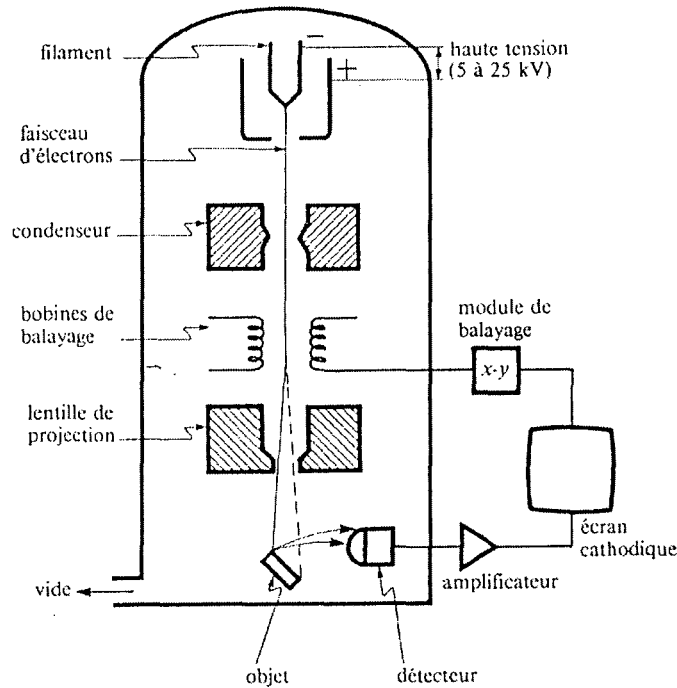


Figure II-6 : Représentation schématique du microscope électronique à balayage (Dorlot et coll., 1986).

Le microscope électronique à balayage utilise le fait que l'intensité des signaux résultant de l'interaction entre l'échantillon et un faisceau d'électrons qui le balaye est visualisée par un système de balayage sur un écran. Le faisceau d'électrons produit dans un canon à l'aide d'une tension d'accélération de quelques dizaines de keV a un diamètre variant de  $5\text{ \AA}$  (canon à émission thermoionique ou émission de champ) à  $50\text{-}100\text{ \AA}$  (canon à filament de tungstène). Le balayage est assuré par un système de déflexion classique, alimenté par un générateur à balayage synchronisé avec celui de l'oscilloscope de détection. Le microscope à balayage peut fonctionner par réflexion ou par transmission si l'échantillon est suffisamment mince. Dans le fonctionnement par réflexion, les images sont essentiellement obtenues soit à partir des électrons rétrodiffusés, soit à partir des électrons secondaires.

## II.2.2. Les bases du traitement d'images

On ne cherchera pas ici à entrer dans les détails des méthodes d'analyse d'images: seules les opérations les plus courantes, utilisées dans le cadre de ce travail sont illustrées.

### II.2.2.1. Seuillage

Le seuillage est la transformation d'une image en différents niveaux de gris en une image binaire. C'est une opération qui permet de passer de 256 à 2 niveaux de gris, seulement. Le fond d'une image binaire est l'ensemble des pixels de l'image de valeur 0, et son complément est l'ensemble des pixels de valeur 1 (Figure II-7).



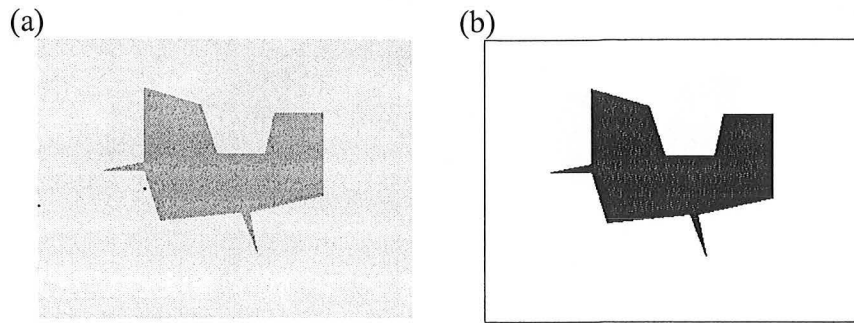


Figure II-7 : (a) Image en niveaux de gris, (b) Image binaire.

### II.2.2.2. *Erosion et Dilatation*

L'intervention d'un élément structurant  $B$  de taille  $\lambda$  est essentielle pour l'application de ces deux opérations morphologiques. Il s'agit d'un cercle dans un espace analogique en deux dimensions, et d'un carré de 3 pixels de côté si la trame de numérisation de l'image est carrée.

Considérons une image binaire : l'ensemble des pixels objet forme l'ensemble  $X$  de forme quelconque, discontinu ou non. Faisons déplacer l'élément structurant sur l'ensemble de l'image. Pour chaque position posons la question : Est-ce que l'élément structurant est complètement inclus dans l'ensemble  $X$  ?

La réponse ne peut être que positive ou négative, d'où le nom de transformation en tout ou rien. L'ensemble  $Y$  érodé de  $X$  par l'élément structurant sera constitué de l'ensemble des pixels de  $X$  pour lesquels on aura répondu par l'affirmative à la question précédente (Figure II-8.b).

La dilatation est l'opération duale de l'érosion; ainsi une dilatation de l'objet  $X$  correspond à une érosion de son complément (Figure II-8.c).

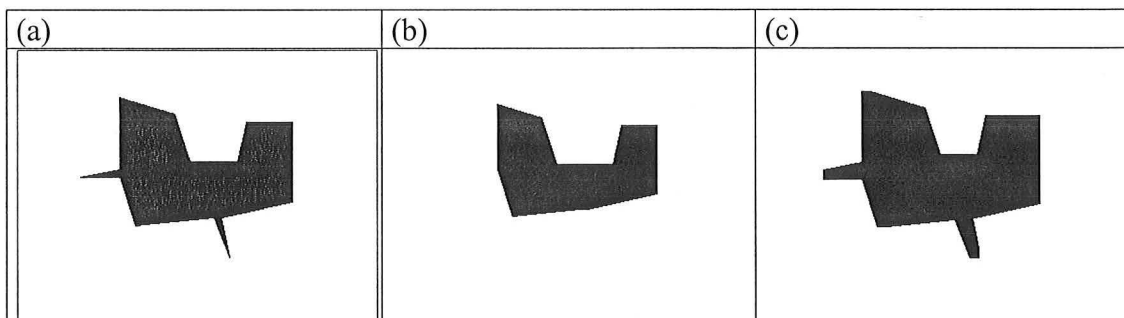


Figure II-8 : (a) Image binaire, (b) Erodé de l'image (a), (c) Dilaté de l'image (a).

### II.2.2.3. *Reconstruction*

La reconstruction est une opération qui met en jeu une érosion puis une dilatation conditionnelle par rapport à l'image initiale : pour chaque pixel devant être mis à 1 par la dilatation de l'érodé, on vérifie son état sur l'image initiale. Si, sur cette dernière, c'est un pixel objet, le pixel de la nouvelle image aura bien la valeur 1, sinon il restera à 0 (Figure II-9).

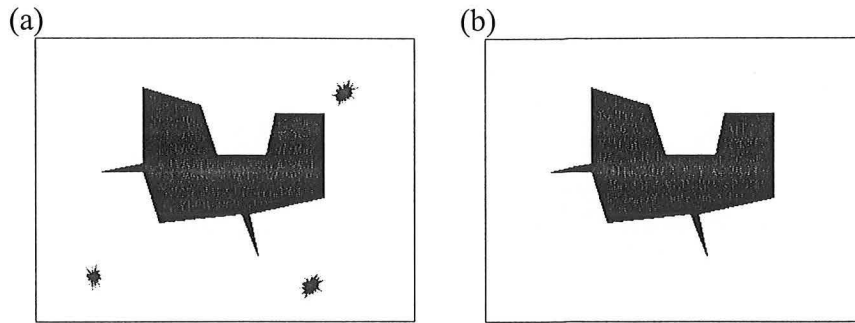


Figure II-9 : (a) Image binaire avec débris, (b) Image (a) après une reconstruction.

### II.2.3. Différentes méthodes de quantification morphologique

La quantification de la morphologie par analyse d'images a pour but de déterminer des descripteurs permettant de décrire la forme des objets. Ces paramètres doivent être indépendants du grossissement utilisé (c'est-à-dire de la taille de la particule) et de l'orientation (c'est-à-dire de la position de la particule dans l'image). A de rares exceptions près cette quantification est essentiellement bidimensionnelle, puisqu'une image est une projection sur un plan (plan image) d'une réalité tridimensionnelle : on caractérisera donc la forme de la silhouette de la particule. La silhouette dépend de la façon dont la particule a été déposée sur le support d'observation. Lorsque ce support est non adhésif, la particule reposera sur la face la plus stable mécaniquement (Figure II-10).

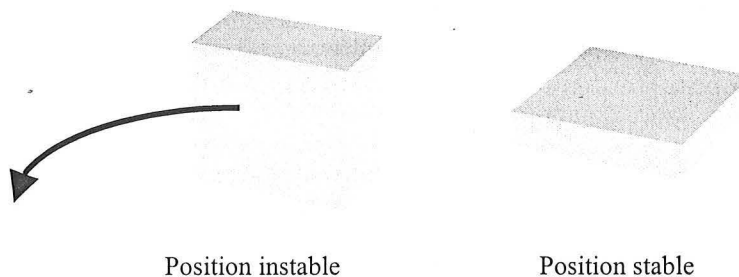


Figure II-10 : Positions des particules; stable et instable.

Ainsi dans le cas de lamelles, il y a fort peu de chance d'examiner la tranche de la particule. Dans le cas d'un support adhésif (ruban double face souvent utilisé en microscopie électronique), on peut observer des particules figées dans des positions diverses.

La caractérisation de la morphologie tri-dimensionnelle nécessite l'utilisation de plusieurs clichés obtenus chacun suivant un angle de vue différent. Il en résulte donc une mise en œuvre lourde (Kaye, 1991). La microscopie optique par épiscopie et la microscopie électronique à balayage permettent d'obtenir une certaine information sur le relief d'une structure : cela sera mis à profit ultérieurement pour décrire la structure des grains à l'aide d'un paramètre pseudo-3D, la simplicité.

En ce qui concerne la morphologie bidimensionnelle différents descripteurs sont définis usuellement, permettant d'en rendre compte avec des degrés de sophistication divers. Les paramètres macroscopiques sont les plus largement utilisés. Ils sont définis à partir de

paramètres de taille mesurés sur la silhouette. Une caractérisation plus précise est fournie par les paramètres mésoscopiques. Enfin une analyse fine du contour permet d'obtenir une information sur la rugosité des particules.

### II.2.3.1. Descripteurs macroscopiques

#### II.2.3.1.1. Paramètres de taille

##### Diamètre équivalent :

Les paramètres de taille sont obtenus à partir de la silhouette de l'image binaire. La surface,  $S$ , est calculée en comptant le nombre de pixels objet dont la valeur est égale à 1.

Le diamètre équivalent est le diamètre du cercle de même surface que la particule (Figure II-11).

$$Deq = 2 \sqrt{\frac{S}{\pi}} \quad (II.5)$$

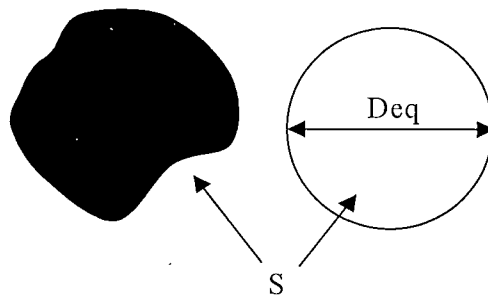


Figure II-11 : Diamètre équivalent d'une particule.

##### Diamètre de Férèr :

Il correspond à la distance entre les deux tangentes parallèles à une direction donnée et encadrant le contour de la silhouette de l'objet (Figure II-12.a). Les diamètres de Férèr horizontal et vertical dépendent de l'orientation de la particule dans l'image. On se sert souvent du diamètre de Férèr minimal ( $F_{min}$ ) "largeur de l'objet" et du diamètre de Férèr maximal ( $F_{max}$ ) "longueur de l'objet". Dans le cas d'un rectangle (ou d'un carré)  $F_{max}$  correspond à la diagonale et  $F_{min}$  au plus petit côté (Figure II-12.b).

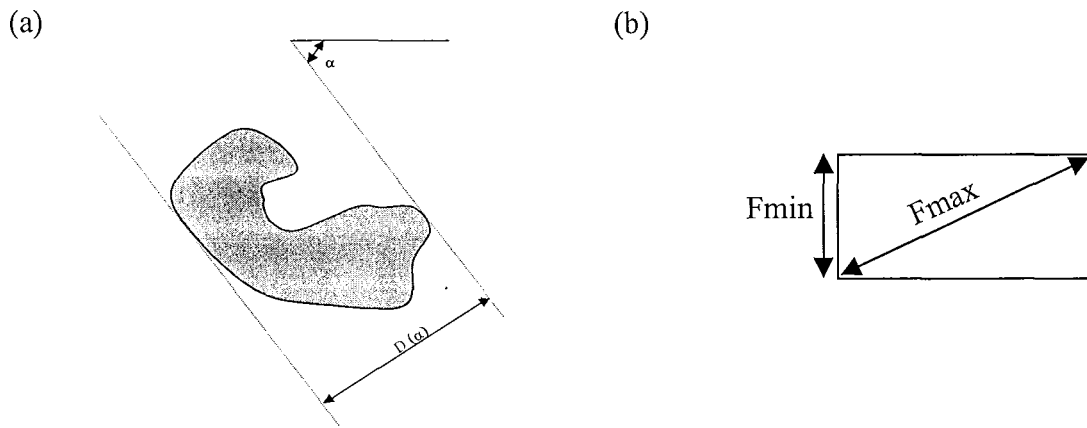


Figure II-12 : (a) Diamètre de Férèt dans la direction  $\alpha$ . (b) Diamètre de Férèt dans le cas d'un rectangle.

### II.2.3.1.2. Paramètres de forme

#### Allongement ( $F_{Mm}$ ) :

Le rapport entre le diamètre de Férèt maximum et le diamètre de Férèt minimum représente un facteur de forme qui exprime l'allongement de l'objet (ou plutôt celui de son enveloppe convexe). Ce rapport vaut 1 pour un cercle et 1.41 pour un carré. Plus il est grand, plus l'objet est allongé.

#### Circularité (C) :

La circularité est calculée à partir de la formule suivante : 
$$C = \frac{P^2}{4\pi S} \quad (II.6)$$

où  $P$  est le périmètre et  $S$  est la surface de la silhouette de la particule. Le périmètre est calculé en comptant le nombre de pixels objet "de valeur 1" tel que le voisin est un pixel "de valeur 0".

La circularité varie à la fois avec l'allongement de la particule et avec sa rugosité, ce qui peut rendre l'interprétation délicate, si l'on ne prend pas en compte, simultanément, un autre descripteur tel que  $F_{Mm}$ . La circularité est égale à 1 si l'objet est circulaire et supérieure à 1 si l'objet est allongé ou rugueux (Figure II-13). Elle vaut 1.27 pour un carré.

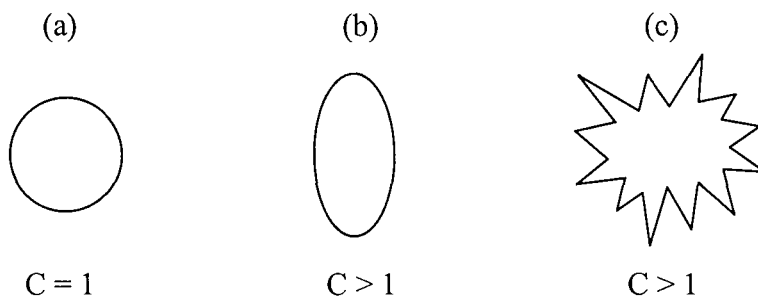


Figure II-13 : Paramètre de circularité (a) objet circulaire, (b) objet allongé, (c) objet rugueux.

### II.2.3.2. Descripteurs mesoscopiques

#### II.2.3.2.1. Indice de concavité (IC)

L'enveloppe convexe (E) (Figure II-14.b) est obtenue en traçant tous les segments entre les points pivots du contour vectorisé (§III.1.1, Partie B), puis en dilatant, remplissant et érodant l'objet ainsi obtenu. La soustraction des images (E) et (M) donne le complément de l'enveloppe convexe par rapport à l'objet.

S : aire de la silhouette de l'objet

$S_H$  : aire de l'enveloppe convexe

$S_H - S$  : aire du complément de l'enveloppe convexe

Le facteur de concavité est défini comme étant le rapport entre l'aire de l'objet et l'aire de l'enveloppe convexe.

$$F_{\text{conc}} = \frac{S}{S_H} \quad (\text{II.7})$$

L'indice de concavité est défini comme étant le rapport entre l'aire du complément par rapport à l'aire du masque de l'objet.

$$IC = \frac{\text{Aire du complément de l'enveloppe convexe}}{\text{Aire du masque de l'objet}} = \frac{S_H - S}{S} \quad (\text{II.8})$$

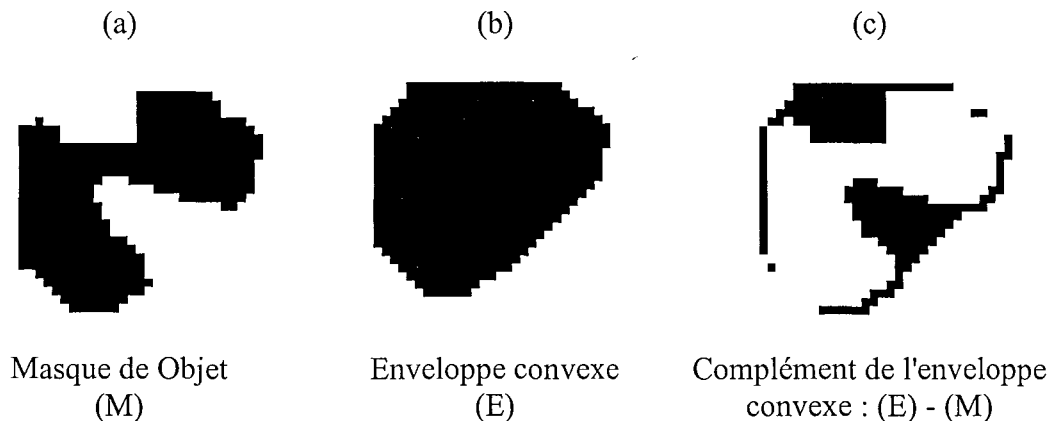


Figure II-14 : L'enveloppe convexe et son complément par rapport à l'objet.

#### II.2.3.2.2. Analyse spectrale morphologique

Le terme d'analyse spectrale morphologique recouvre un ensemble de méthodes d'analyse de la forme des objets qui utilisent les principes de la morphologie mathématique et qui permettent d'établir une fonction caractérisant cette forme.

Cette méthode a été appliquée par (Vivier et coll., 1991; Pons et coll., 1993; Vivier et coll., 1994; Pons et coll., 1997) en utilisant une série d'ouvertures et de fermetures

bidimensionnelles (Coster et Chermant, 1992) de taille  $\lambda$  pour déterminer deux fonctions caractéristiques de la forme, l'une sur la silhouette remplie et l'autre sur son complémentaire par rapport à son enveloppe convexe  $H_c$  (Figure II-15).

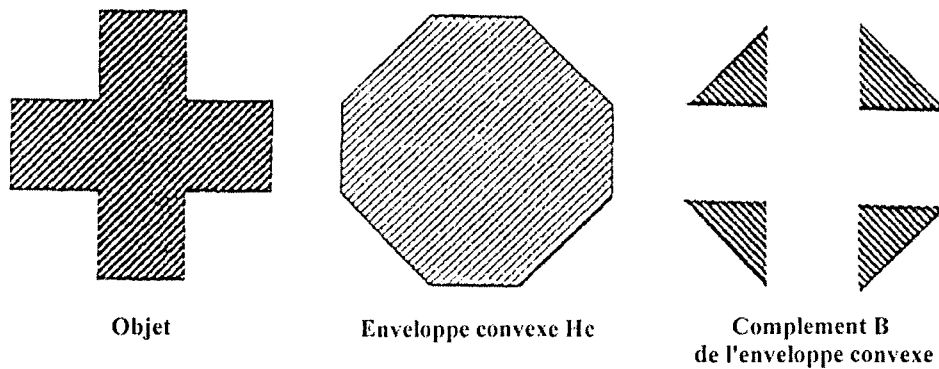


Figure II-15 : Silhouette remplie et son complément par rapport à son enveloppe convexe (Pons et coll., 1997).

La fermeture morphologique (dilatation suivie d'une érosion) de taille croissante sur un objet binaire a pour résultat un nouvel objet dont la forme tend vers l'enveloppe  $H$ , convexe ou faiblement convexe. L'ouverture (érosion suivie d'une dilatation), par contre, avec un élément structurant de taille croissante, élimine les petites zones objets, et ceci jusqu'à disparition totale. Le principe de l'analyse est donc le suivant : une succession de fermetures de taille croissante est effectuée sur l'objet pour obtenir l'enveloppe  $H$  et à chaque itération  $\lambda$  la surface  $S(\lambda)$  de l'objet résultant est déterminée. De même une succession d'ouvertures qui se termine par la disparition totale de l'objet est effectuée. La surface de l'enveloppe est  $S(H)$ . La fonction spectrale  $IF(\lambda b)$  est définie par le rapport de la surface de l'ouvert ou du fermé et la surface de l'enveloppe convexe ou faiblement convexe, soit :

$$IF(\lambda b) = S(\lambda)/S(H) \quad (II.9)$$

Les variations de  $IF$  en fonction de  $\lambda$  donnent des renseignements sur la forme de l'objet : plus grande concavité, concavité et convexité les plus fréquentes, ...

### II.2.3.2.3. Robustesse ( $\Omega_1$ ) et plus grande concavité ( $\Omega_2$ )

L'inconvénient de la méthode précédente est son coût en temps de calcul puisqu'une ouverture (ou une fermeture) nécessite deux opérations morphologiques de base (érosion, dilatation). Pour réduire ce temps on peut se contenter d'effectuer uniquement des érosions.

Soit  $\omega_1$  et  $\omega_2$  le nombre d'érosions nécessaires pour faire disparaître complètement l'objet et son complément par rapport à l'enveloppe convexe (Figure II-16).

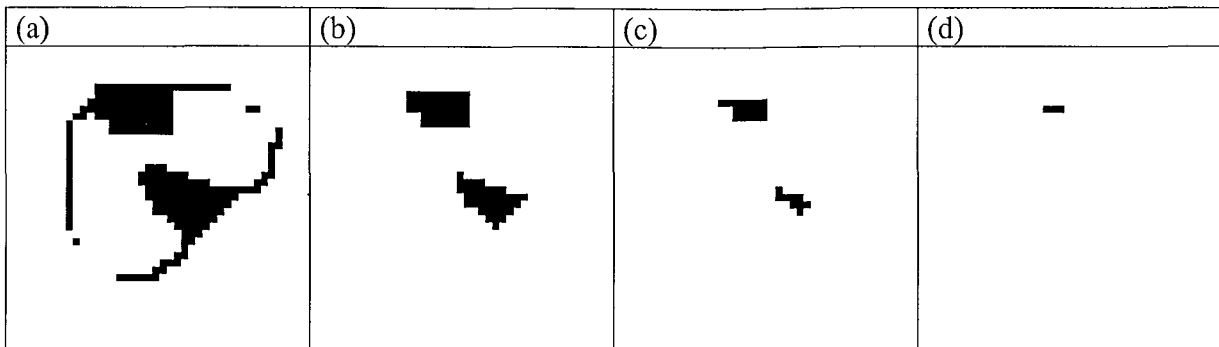


Figure II-16 : (a) Complément convexe de la Figure II-14, (b) après 1 érosion, (c) après 2 érosions, (d) après 3 érosions.

La robustesse ou la compacité de l'objet est définie comme suit :  $\Omega_1 = \frac{2\omega_1}{\sqrt{S}}$  (II.10)

$S$  est la surface de la silhouette de l'objet exprimée en pixels. Pour un carré,  $\Omega_1$  prend la valeur 1 et pour un objet sous forme de bâtonnet, la valeur de  $\Omega_1$  est faible. Ce paramètre peut ainsi exprimer l'allongement de particules: il est valable que la particule soit convexe ou concave alors que  $F_{Mm}$  caractérise l'allongement de l'enveloppe convexe de la particule.

La plus grande concavité est définie comme suit :  $\Omega_2 = \frac{2\omega_2}{\sqrt{S}}$  (II.11)

Ce paramètre,  $\Omega_2$ , quantifie l'importance de la plus grande concavité de l'objet. Plus  $\Omega_2$  est proche de 0, plus la particule est convexe. Par contre, plus  $\Omega_2$  est important, plus les grosses concavités sont importantes.

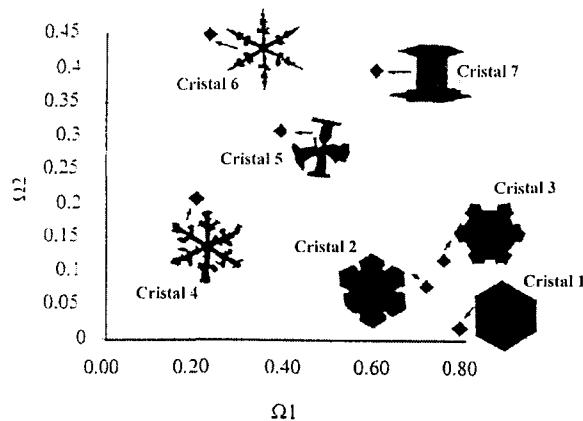


Figure II-17 : Position de cristaux de neige dans l'espace  $\Omega_1$ - $\Omega_2$  (Pons, 1997a).

Le diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  simplifie l'information donnée sur la morphologie des particules, notamment celle sur la robustesse et la plus grande concavité. La Figure II-17 donne l'exemple de la position de cristaux de neige dans l'espace  $\Omega_1$ - $\Omega_2$ .

Le cristal 6 (les branches sont faciles à casser) se trouve en haut à gauche du diagramme car il est à la fois très concave et très peu robuste. Les deux cristaux 5 et 7 sont légèrement moins concaves mais plus robustes que le cristal 6, d'où leur position intermédiaire dans le diagramme. Le cristal 4 avec ces branches minces a une faible robustesse et sa valeur de  $\Omega_2$  est d'environ 0.2, d'où sa position basse par rapport au cristal 6. Les cristaux 1, 2 et 3 ne sont pas concaves et se trouvent donc en bas du diagramme. Il est clair que le cristal 1 ne dispose

pas de concavité et donc sa valeur de  $\Omega_2$  est très proche de 0: c'est un cristal robuste et sa valeur de  $\Omega_1$  est proche de celle d'un carré (celle-ci est de 0.8).

### II.2.3.3. Descripteurs microscopiques : l'analyse fractale

On fait souvent appel à la notion de dimension fractale qui permet de caractériser la rugosité. La notion de géométrie fractale a été introduite et développée par Mandelbrot (depuis 1968 et en particulier en 1975 et en 1982) et elle est largement utilisée dans le domaine des solides divisés et des matériaux (Kaye, 1991; Kaye et coll., 1992; Péchard-Presson, 1997).

Une manière de calculer la dimension fractale, qui caractérise la similarité morphologique, consiste à vectoriser le contour de l'objet en construisant plusieurs polygones avec des pas de longueur d'exploration croissante  $\lambda$  (Figure II-18). La dimension fractale est déduite du tracé du logarithme du périmètre  $P$  du polygone en fonction du logarithme de la longueur du pas (tracé de Richardson) (Figure II-19). Généralement, deux droites sont observées : la pente située au niveau des petites longueurs de pas est reliée à la dimension fractale de la texture du contour (rugosité) et la pente située au niveau des grandes longueurs de pas est reliée à la dimension fractale de la structure du contour (nombre d'éléments dans un agrégat).

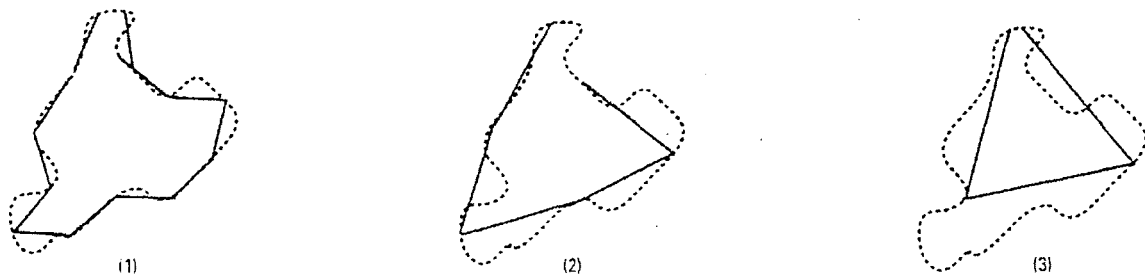


Figure II-18 : Construction d'un tracé de Richardson afin de calculer la dimension fractale de la particule : (1)  $\lambda = \lambda_1$ , (2)  $\lambda = 2\lambda_1$ , (3)  $\lambda = 3\lambda_1$  (Pons, 1995a).

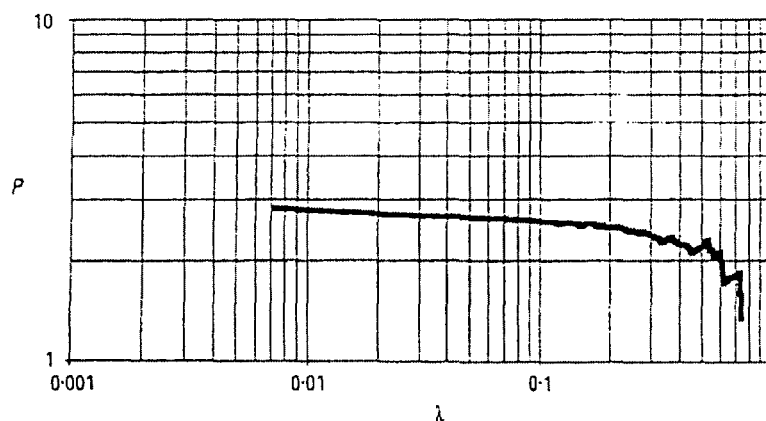


Figure II-19 : Tracé de Richardson de la particule de la Figure II-18 (Pons, 1995a).



La mise en œuvre pratique se révèle parfois délicate:

- difficulté de trouver des portions droites sur la courbe de Richardson
- problèmes de monotonie rencontrés pour les grandes valeurs du pas d'exploration
- précision due à la qualité de la définition du contour : en particulier les opérations de "nettoyage" de l'image binaire peuvent modifier ce dernier.

Ces problèmes rendent l'utilisation directe de la méthode de Richardson difficile à automatiser et donc à utiliser lorsque l'on veut examiner un nombre important de particules. Plus récemment des méthodes globales robustes sont apparues (Russ, 1995b).

#### II.2.3.4. Paramètres de caractérisation pseudo-tridimensionnelle

La caractérisation bi-dimensionnelle (2D) est parfois insuffisante et une caractérisation de la surface de la particule est souhaitable. La Figure II-20, montre deux types de particules d'hydrargillites obtenues sous différentes conditions du procédé Bayer (§I.1.1., Partie B). L'impression visuelle de la complexité de la forme est donnée par le nombre et la taille des facettes des particules.

De nombreuses méthodes d'analyse de la texture visuelle existe, mais dans le cas particulier des particules présentant des facettes, un protocole de caractérisation de la complexité de leur réseau a été développé par Pons et coll. (1998a). Deux étapes sont nécessaires : obtention de l'image facette F (§III.1.1., Partie B) et la caractérisation de la distribution de taille de ces facettes.

Le principe consiste à déterminer la distribution des carrés de taille croissante dans chaque zone de l'objet (facette), permettant un recouvrement total de la surface de l'objet, c'est-à-dire un remplissage de chaque zone par des carrés jusqu'à ce que la surface totale occupée par les carrés soit égale à celle de l'ensemble des zones de l'objet.

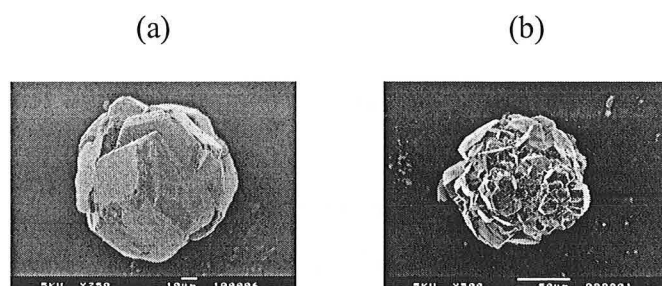


Figure II-20 : (a) Une particule d'hydrargillite type radiale, (b) Une particule d'hydrargillite type mosaïque.

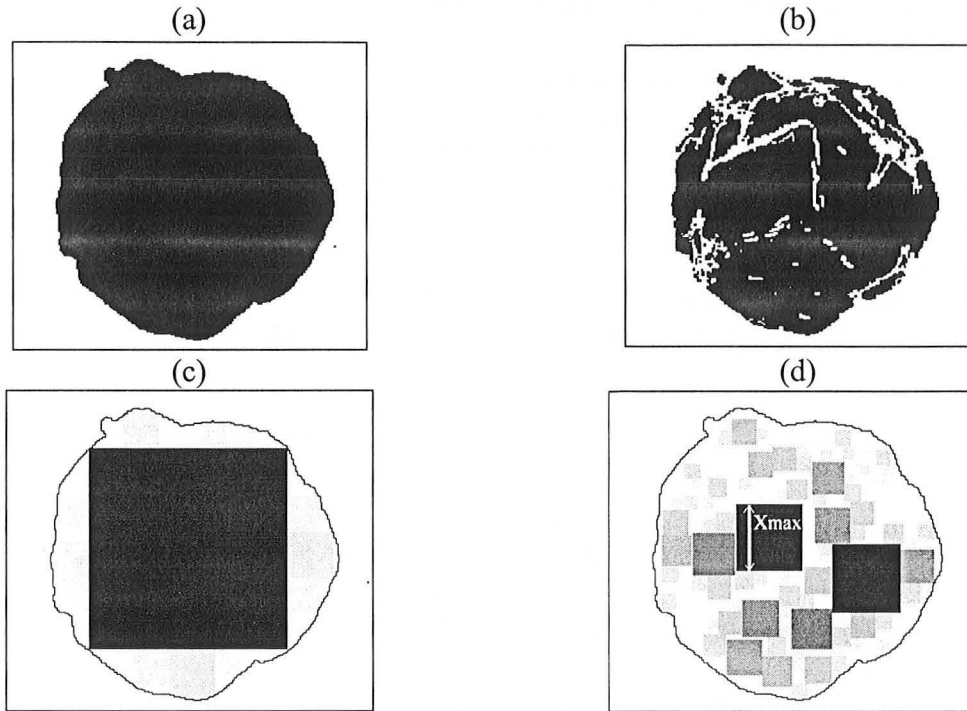


Figure II-21 : (a) silhouette de l'objet, (b) traces du relief, (c) répartition des carrés sur la silhouette, (d) répartition des carrés sur l'image des traces du relief.

Cette procédure est appliquée sur l'image avec les facettes (Figure II-21.d) et sur l'image de la silhouette (Figure II-21c). Ceci donne deux distributions de taille en surface normées  $f(u)$ .

$$f(u_i) = \frac{n_i u_i^2}{\sum_{j=1}^{j=N} n_j u_j^2} \quad (\text{II.12})$$

tel que  $n_i$  est le nombre de carrés de longueur de côté normalisée  $u_i = \frac{x_i}{\sqrt{S}}$  ( $x_i$  étant la longueur de côté et  $S$  la surface).

La distribution de taille des carrés en forme cumulée est définie comme suit :

$$F(u_i) = \sum_{j=1}^{j=i} f_{\text{facettes}}(u_j) \quad (\text{Image avec facettes})$$

Un descripteur de forme doit être invariant avec la taille et la position de l'objet dans l'image. L'invariance de taille est assurée par la normalisation par rapport à la longueur du côté. Afin d'obtenir une invariance par rapport à la position, un remplissage similaire avec des carrés peut être obtenu sur l'image de la silhouette  $M$  et peut être utilisé afin de calibrer le remplissage de facettes. Le remplissage de la silhouette est caractérisé par la distribution cumulée de taille en surface FE.

$$FE(u_i) = \sum_{j=1}^{j=i} f_{\text{silhouette}}(u_j) \quad (\text{Image de la silhouette})$$

On définit alors  $H$  et  $HE$  de la façon suivante :

$$H = \sum_{i=1}^{i=N} [1 - F(u_i)] u_i \quad (\text{Image avec facettes})$$

$$HE = \sum_{i=1}^{i=N} [1 - FE(u_i)] u_i \quad (\text{Image de la silhouette})$$

H est l'aire de la surface hachurée de la Figure II-22 correspondante à l'image des facettes.

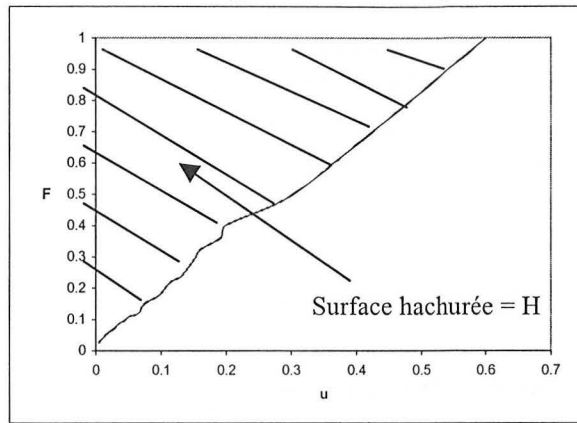


Figure II-22 : Définition de H.

La simplicité est décrite par l'expression suivante :

$$\xi = \frac{H}{HE}$$

où  $\xi$  est égal à 1 pour un objet sans facettes (objet plat sans arêtes) et décroît quand le nombre de facettes augmente.

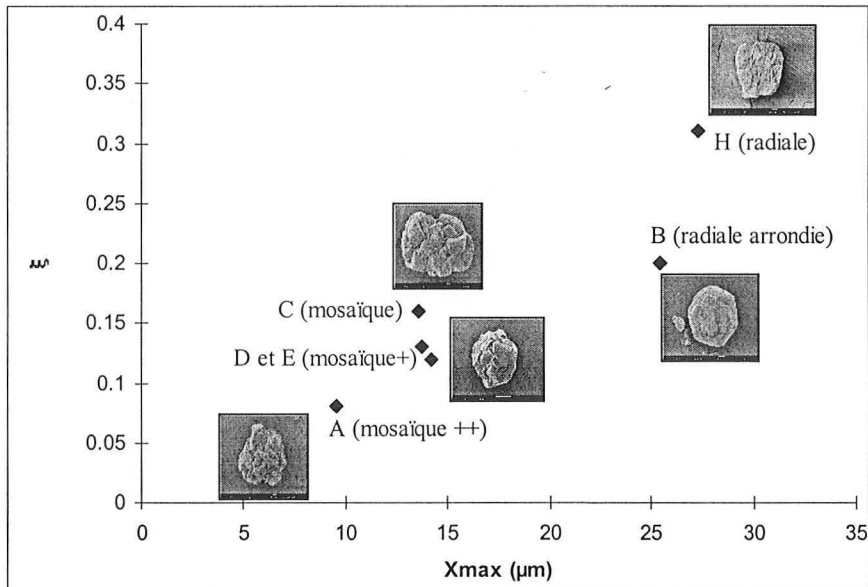


Figure II-23 : Diagramme  $\xi = f(X_{\max})$  pour différentes formes d'hydrargillite.

La Figure II-23 donne le diagramme  $\xi = f(X_{\max})$  tel que  $X_{\max}$  est le côté du plus grand carré inscrit sur les différentes facettes des particules. La poudre A est la plus complexe d'où une faible valeur de la simplicité. Ce type de poudre de forme très mosaïque est constitué de plusieurs petites facettes d'où une faible valeur du côté du plus grand carré inscrit sur ces facettes. Ceci explique la position de la poudre A en bas et à gauche du diagramme.

La poudre H est de type radiale; de larges facettes la constituent. De fortes valeurs de  $X_{\max}$  et de  $\xi$  la caractérisent, d'où sa position en haut et à droite du diagramme. D'autres poudres occupent des positions intermédiaires par rapport à celles des poudres A et H. La poudre B a de larges facettes mais avec plus d'arêtes que la poudre H, d'où une faible valeur de  $\xi$  par rapport à celle de H.

### II.2.3.5. Caractérisation générale de la texture visuelle

L'information sur la morphologie tri-dimensionnelle est souvent donnée par l'impression visuelle qu'en a l'être humain : cela correspond à la notion de texture visuelle. Différentes méthodes de caractérisation de la texture visuelle par analyse d'images existent : matrice de dépendance spatiale des niveaux de gris (Gonzalez et Wintz, 1987; Haralick et coll., 1973), granulométrie en niveaux de gris (Montoya et coll., 1989; Coster et Chermant, 1992), transformation de Fourier (Gonzalez et Wintz, 1987) et dimension fractale (Sarkar et Chaudhuri, 1992). Elles ont souvent été mises au point pour répondre à des besoins en imagerie aérienne et spatiale, mais elles ont été appliquées aussi dans divers domaines relevant du génie des procédés; dans la caractérisation de la structure de membranes de filtration et à la détection de défauts (Pons et coll., 1995b), dans le domaine de l'agro-alimentaire (Pons et Vivier, 1994), dans le domaine de la biotechnologie (Pons et coll., 1995c), dans le domaine des matériaux composites (Pécharde-Presson et coll., 1994), ect...

Le but général recherché par ces méthodes est de quantifier la régularité, la finesse, l'orientation des motifs qui composent la texture visuelle et d'en apprécier l'homogénéité. Parmi les méthodes les plus performantes on peut citer celle reposant sur la matrice de dépendance spatiale des niveaux de gris (ou SGLDM). L'idée de base consiste à considérer qu'un éclairage latéral par un faisceau de lumière ou d'électrons va révéler, par des zones plus ou moins claires, le relief de la structure étudiée (Figure II-24).

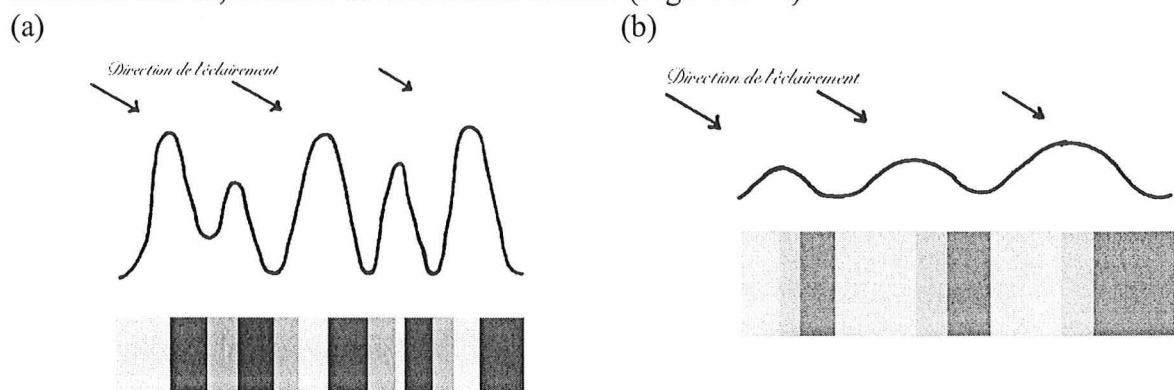


Figure II-24 : Visualisation de la topographie d'un objet par réflexion d'une onde électromagnétique. (a) objet rugueux, (b) objet non rugueux.

La matrice SGLDM est une matrice de co-occurrence, analysée pour caractériser la texture de l'image (ou d'une région de l'image) sur laquelle elle est calculée :

$$C(d, \alpha) = \{c_{ij}\} = \{c(i, j, d, \alpha)\} \quad (\text{II.13})$$

où  $c(i, j, d, \alpha)$  est la probabilité d'aller d'un niveau de gris  $i$  à un niveau de gris  $j$ , pour une distance interpixel  $d$  et dans une direction donnée par l'angle  $\alpha$ . Les matrices sont calculées pour  $\alpha=0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$  et  $135^\circ$  (directions privilégiées de la grille). Chaque matrice est caractérisée par un ensemble de quatre descripteurs :

$$M_1^{\alpha,d} = \text{Energie} = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L c_{ij}^2 \quad (\text{II.14})$$

$$M_2^{\alpha,d} = \text{Entropie} = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L c_{ij} \log_{10} c_{ij} \quad \text{pour } c_{ij} \neq 0 \quad (\text{II.15})$$

$$M_3^{\alpha,d} = \text{Inertie} = \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^L (i-j)^2 c_{ij} \quad (\text{II.16})$$

$$M_4^{\alpha,d} = P_{\max} = \max \{c_{ij}\} \quad (\text{II.17})$$

L'invariance par rapport à la rotation est obtenue par une moyenne sur les quatre orientations :

$$F_i = (M_i^{0^\circ,d} + M_i^{45^\circ,d} + M_i^{90^\circ,d} + M_i^{135^\circ,d}) / 4$$

### II.2.3.6. Effet de la forme des particules sur la distribution de taille

La forme a un effet sur la mesure de la taille de la particule, et donc, les résultats obtenus par différents principes de mesure sont fonction de la forme de la particule (Inaba et Matsumoto, 1995). Bowen et son équipe (Bowen et coll., 1993; Bowen et coll., 1994 et Bowen et coll., 1996) ont suggéré que la forme des particules doit être prise en compte dans le cas de mesure des distributions de taille de particules de forme irrégulière. Cependant, les études sur la forme des particules reliée aux mesures de la taille sont peu signalées jusqu'à ce jour.

Naito et coll., 1998 ont étudié expérimentalement l'influence de la forme des particules sur la mesure de la taille en utilisant différentes méthodes de différents analyseurs commerciaux (diffraction laser, photosédimentation, sédimentation par rayons X, obscurisation de la lumière, variation de la résistivité électrique). Ils ont utilisé quatre poudres de forme différente (Figure II-25). L'oxyde d'aluminium et le titanate de baryum sont sous forme de bloc. Les particules de nitrure de bore sont sous forme de lamelles irrégulières, tel que la longueur de leur plan basal varie de 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Les particules de nitrure de silicium sont des bâtonnets dont la longueur varie de quelques microns à 20  $\mu\text{m}$  et la largeur est d'environ 1  $\mu\text{m}$ .

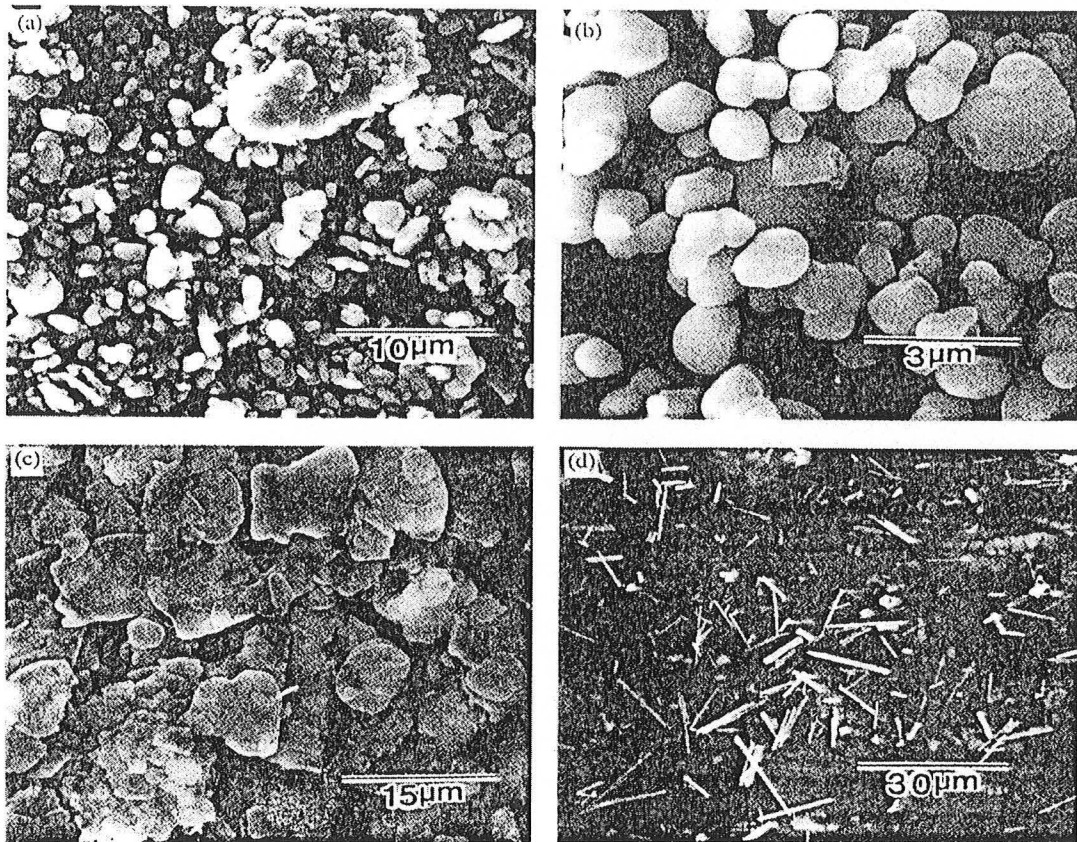


Figure II-25 : Images des échantillons étudiés : (a) oxyde d'aluminium; (b) titanate de baryum; (c) nitrure de bore; (d) nitrure de silicium (Naito et coll., 1998).

L'effet de la forme des particules sur la variation de la distribution de taille (Range of the Size Distribution; RD) est étudié par la relation suivante :

$$RD = \frac{x_{90} - x_{10}}{x_{50}} \quad (\text{II.18})$$

tel que  $x_{10}$ ,  $x_{50}$  et  $x_{90}$  sont les diamètres correspondants à 10%, 50% et 90%, respectivement.

La Figure II-26 montre la relation entre RD et les différentes formes de produits différents. La valeur la plus importante de RD correspond à la méthode de la photosédimentation et la plus faible correspond à la méthode de la variation de la résistivité électrique. Dans le cas de la mesure des produits anisotropiques, RD change selon le principe de mesure.

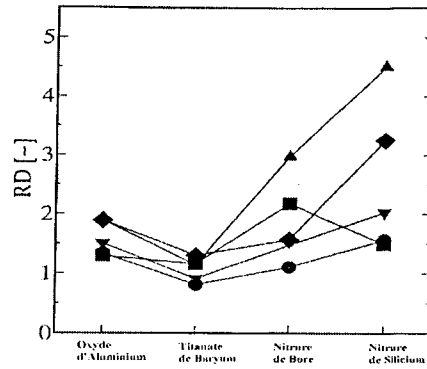


Figure II-26 : Effet de la forme des particules sur la variation de la distribution de taille (RD) mesurée par différentes méthodes (◆ diffraction laser, ▲ photosédimentation, ▼ sédimentation par rayons X, ■ obscuration de la lumière, ● variation de la résistivité électrique) (Naito et coll., 1998).

Afin de montrer l'effet de la forme des particules sur la dispersion des données obtenues avec différents appareils, les coefficients de variation des diamètres moyens correspondant à 10%, 50% et 90% sont résumés sur la Figure II-27.

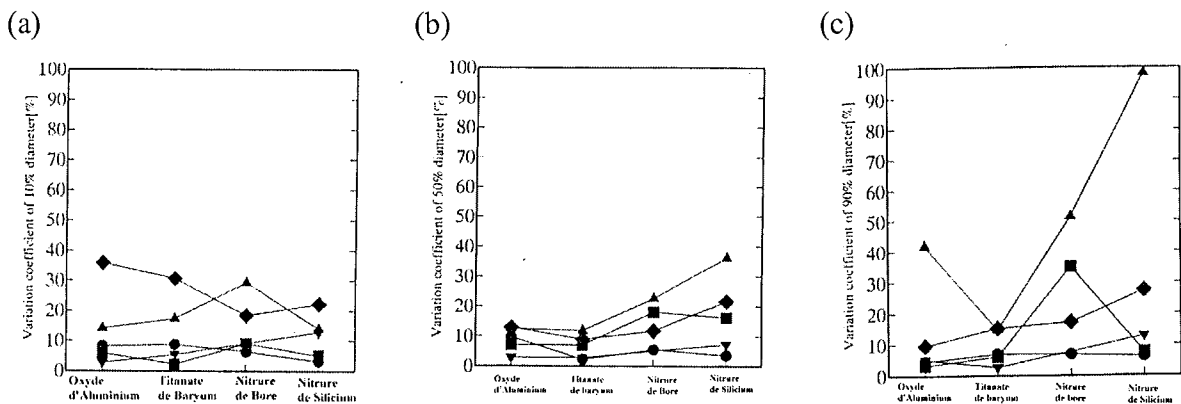


Figure II-27 : Coefficients de variation des diamètres moyens correspondant à : (a) 10%; (b) 50%; (c) 90% (◆ diffraction laser, ▲ photosédimentation, ▼ sédimentation par rayons X, ■ obscuration de la lumière, ● variation de la résistivité électrique) (Naito et coll., 1998).

Ce coefficient de variation est approximativement inférieur à 30% pour tous les diamètres moyens, à l'exception de la méthode de la photosédimentation où le diamètre correspond à 90% et lorsque les produits sont anisotropiques.

Dans le cas des particules anisotropiques, telles que les particules lamellaires ou les particules sous forme de bâtonnet, l'effet de la forme sur la mesure de la taille est plus important que dans le cas des particules sous forme de blocs (qui peuvent plus facilement être assimilés à des sphères), avec l'utilisation de différents appareils de mesure. En particulier, la méthode de diffraction laser donne une large variation de la distribution de la taille des produits anisotropiques. Ceci est dû à l'orientation de la particule dans la cellule de mesure.

Trdic et coll. (1996) ont évalué l'erreur relative dans le cas de l'analyse des cristaux de NaCl de forme cubique et des particules de CaCO<sub>3</sub> de forme irrégulière (Tableau II-2 et Tableau II-3).

Tableau II-2 : Résultats du diamètre moyen des cristaux de NaCl.

NaCl	Analyse d'images	Granulomètre laser
d ( $\mu\text{m}$ )	272,9	302,7
Erreur relative %	0	10,9

Tableau II-3 : Résultats du diamètre moyen des particules de  $\text{CaCO}_3$ .

$\text{CaCO}_3$	Analyse d'images	Granulomètre laser
d ( $\mu\text{m}$ )	12,8	17,1
Erreur relative %	0	33,6

Les distributions de taille de trois poudres différentes, étudiées par Trdic et coll., ont été déterminées par la méthode d'analyse d'images. Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus par tamisage et analyse par granulomètre laser. Un bon accord entre les résultats de l'analyse d'images et ceux fournis par les autres méthodes est obtenu quand :

1. L'image des particules est assez contrastée afin que les contours de l'objet soient bien définis.
2. La forme des particules est homogène dans le but d'inclure les facteurs de forme dans les analyses.

## II.3. CARACTERISATION DE LA POROSITE

La porosité globale aussi appelée "volume du vide  $\varepsilon$ " d'un milieu poreux est le rapport du volume non occupé par la phase solide au volume apparent de l'empilement :  $\varepsilon = (V_a - V_s)/V_a$ .

On peut définir de la même façon une porosité de surface dans une section du milieu poreux.

Nous donnons ci-dessous quelques valeurs courantes de la porosité :

Empilements désordonnés de sphères	0.36 à 0.4
Sable	0.37 à 0.5
Charbon	0.02 à 0.12
Brique	0.12 à 0.34
Béton	0.02 à 0.07
Fibre de verre	0.9

### II.3.1. Définition de la porosité

La porosité est un terme général qui regroupe différents aspects d'un même phénomène. Une première séparation doit être faite entre la porosité interne d'une particule ou d'un solide poreux et les espaces libres entre les particules (Figure II-28).

Les pores **intra-particulaires** comprennent :

\* Les pores occlus ou fermés qui sont des espaces libres situés à l'intérieur de solide. Ils sont entièrement clos et aucun orifice ne débouche à l'extérieur du solide. Il n'est pas possible d'y faire pénétrer de la matière.



- \* Les pores ouverts débouchent à la surface du matériau. Ils sont accessibles aux molécules d'une taille inférieure à leur ouverture. Ils sont subdivisés en différentes catégories.
- \* Les pores de transport traversent le matériau de part en part. C'est par eux que se produisent les phénomènes de transport à travers un solide poreux.

Les pores **inter-particulaires** sont présents dans tous les solides divisés. Il s'agit des espaces libres situés entre les particules. Ils sont étroitement liés à la taille, à la forme des particules solides et à leur compactage. Leurs dimensions sont supérieures à celles des pores intra-particulaires.

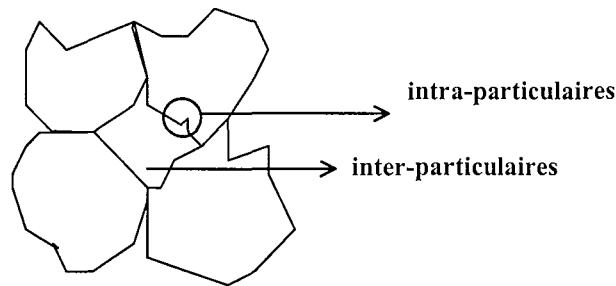


Figure II-28 : Pores inter et intra-particulaires.

Le terme de **macropore** s'applique à tout pore d'un diamètre supérieur à 50 nm, celui de **mésopore** entre 2 et 50 nm et celui de **micropore** en dessous de 2 nm.

### II.3.2. Porosimétrie au mercure (Lowell, 1985)

L'utilisation de la porosimétrie au mercure pour la caractérisation des solides poreux dépend de différentes variables telles que l'angle de contact entre le mercure et le solide et la tension de surface de mercure.

En absence de gravité et d'autres forces externes, une goutte de liquide tend à acquérir une forme sphérique. Ainsi, elle minimise l'aire de son interface avec le milieu environnant. Toute modification de forme s'accompagne d'une augmentation de surface. Pour cela, il est nécessaire d'appliquer une force proportionnelle à l'augmentation de surface produite. La tension superficielle d'un liquide est l'énergie dépensée pour augmenter l'aire de l'interface liquide/gaz d'une unité de surface. Elle est notée  $\gamma$ . La réduction de taille de la goutte s'arrête lorsque l'augmentation de pression interne permet de compenser exactement la tension superficielle. La différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur de la goutte est alors de

$$\Delta P = P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = 2\gamma/r \quad (\text{II.19})$$

où  $r$  représente le rayon de la goutte.

L'affinité d'un liquide pour une surface solide est appelée *mouillage*. Lorsqu'un liquide s'étale spontanément sur une surface solide, il mouille cette surface. S'il forme une goutte sphérique, il ne mouille pas. Une mesure des états intermédiaires est donnée par l'angle de contact,  $\theta$ , entre le solide et le liquide. L'angle de contact est supérieur à  $90^\circ$  pour les liquides qui ne mouillent pas une surface et inférieur à  $90^\circ$  pour ceux qui mouillent (Figure II-29).

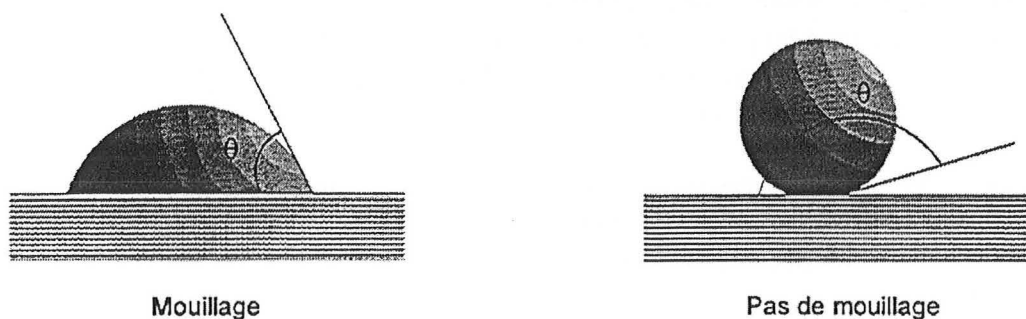


Figure II-29 : Définition de l'angle de contact entre un liquide et un solide.

Lorsqu'un capillaire est plongé dans un liquide, cette affinité détermine le comportement du système, comme l'indique la Figure II-30. Lorsque le liquide mouille la paroi, il tend à s'élever dans le capillaire. Une concavité dirigée vers le bas se forme. La différence de pression entre A et B est alors égale à :

$$\Delta P = hg(\rho_l - \rho_g) \quad (\text{II.20})$$

et en introduisant l'équation (II.19). L'équation (II.20) devient :

$$\frac{2\gamma}{r} = hg(\rho_l - \rho_g) \quad (\text{II.21})$$

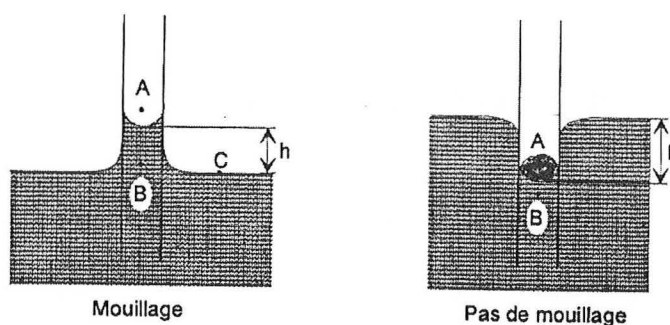


Figure II-30 : Comportement d'un liquide dans lequel est plongé un capillaire.

Lorsque le liquide ne mouille pas les parois, la concavité du ménisque est tournée vers le haut et le niveau du liquide à l'intérieur du capillaire est inférieur à celui du liquide extérieur. Cette différence de niveau est due aux forces qui s'exercent à l'interface solide-liquide. Le raisonnement mené lorsque le liquide mouille le solide doit être modifié pour prendre en compte l'angle de contact entre le liquide et le solide. Le travail nécessaire pour accroître l'interface solide liquide d'une surface  $\Delta A$  est

$$W = -(\gamma \cos\theta)\Delta A \quad (\text{II.22})$$

Ce travail est le même que celui qui devrait être effectué pour expulser le même volume de gaz du capillaire en appliquant une pression constante  $P_{\text{gaz}}$  :

$$W = \Delta V \cdot P_{\text{gaz}} \quad (\text{II.23})$$

En combinant les deux équations (II.22) et (II.23):

$$\Delta P_{\text{gaz}} \cdot V = \gamma \cos\theta \cdot \Delta A \quad (\text{II.24})$$

En faisant l'hypothèse que les pores sont cylindriques, de longueur  $l$  et de rayon  $r$ ,

$$\frac{V}{S} = \frac{\pi l r^2}{2\pi l r} = \frac{r}{2} \quad (\text{II.25})$$

Et l'équation (II.24) devient

$$\Delta P \cdot r = - 2 \gamma \cos\theta \quad (\text{II.26})$$

Par un cheminement proche, Washburn (Washburn, 1921; d'après Lowell, 1985) a obtenu l'équation (II.27) qui est l'un des fondements de la porosimétrie au mercure.

$$P \cdot r = - 2 \gamma \cos\theta \quad (\text{II.27})$$

Le remplacement de  $\Delta P$  par une pression peut être expliqué en considérant  $P$  comme la pression nécessaire pour faire pénétrer le liquide dans l'ensemble des pores de diamètres supérieur ou égal à  $r$ . Pour les pores infiniment grands,  $P = 0$  et il n'est pas nécessaire d'appliquer de pression.

En considérant que l'angle de contact entre le mercure et le solide ainsi que la tension superficielle du mercure sont des constantes, la détermination du volume de mercure capable de pénétrer dans un solide pour une pression donnée indique le volume total des pores d'une taille supérieure ou égale au rayon calculé par l'équation de Washburn.

De nombreuses déterminations d'angle de contact entre le mercure et différents solides ont été rapportées dans la littérature. Les valeurs obtenues sont situées entre  $135$  et  $142^\circ$  (Ritter L. C. et Drake R. L., 1945) et la majorité au voisinage de  $140^\circ$ . C'est généralement cette valeur qui est utilisée en porosimétrie au mercure. L'autre grandeur qui intervient dans l'équation de Washburn, est la tension superficielle du mercure. Sa valeur est de  $480$  dyne/cm à la température ambiante. L'introduction de ces constantes transforme l'équation de Washburn en

$$r = \frac{0.736}{P} \quad (\text{II.28})$$

dans laquelle  $P$  est exprimé en Mpa et  $r$  en micromètres. Une des conséquences de l'équation de Washburn est que les rayons de pores accessibles par porosimétrie au mercure dépendent directement de la pression maximale atteinte. Les porosimètres actuels sont divisés en deux catégories, selon leurs pressions maximales de travail.

Pour des applications dans le domaine des macropores, d'un rayon supérieur à  $0.2 \mu\text{m}$  une pression maximale de  $3.5$  Mpa est satisfaisante. Pour des pores plus petits, les appareils récents atteignent  $232$  ou  $422$  Mpa, ce qui donne accès respectivement à des pores de  $3.2$  et  $1.7$  nm.

### II.3.3. Principe de la méthode

La porosimétrie à mercure consiste à injecter du mercure sous pression dans le milieu poreux. Au fur et à mesure qu'on fait croître la pression, le mercure pénètre dans des pores de plus en plus petits jusqu'à imprégnation complète du milieu poreux.

Lorsque le volume de mercure injectée ne varie plus avec la pression appliquée, l'échantillon est complètement imprégné et l'on déduit immédiatement le volume poreux.

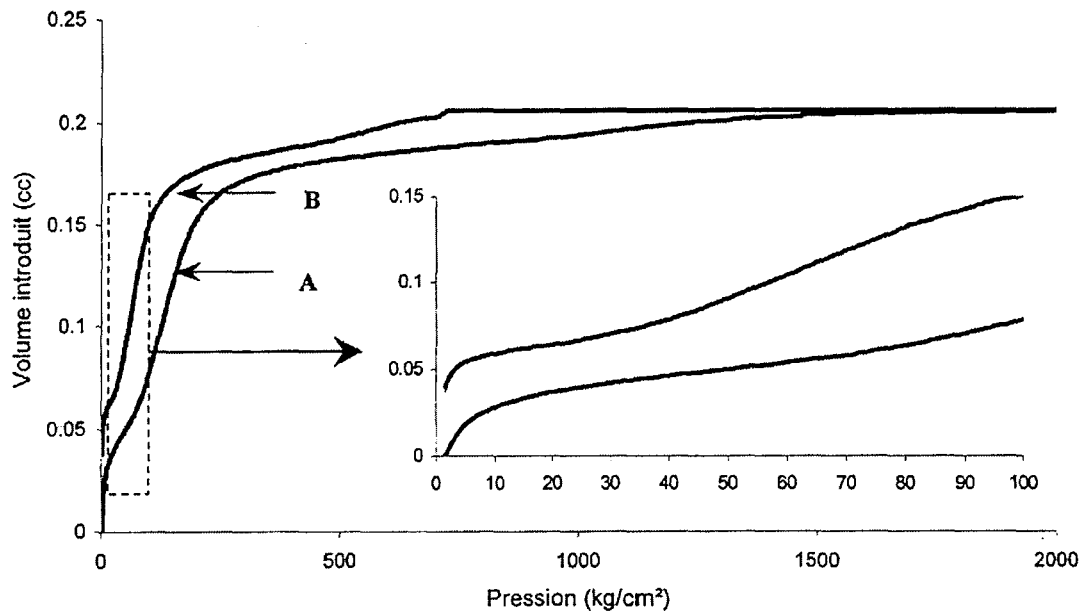


Figure II-31 : Allure typique d'une courbe intrusion/extrusion de mercure.

La Figure II-31 représente l'évolution du volume de mercure introduit dans l'échantillon au cours d'un cycle intrusion/extrusion. La courbe A correspond à l'intrusion (augmentation de la pression appliquée au mercure) et la courbe B à l'extrusion (diminution de la pression appliquée). Ce cycle met en évidence un phénomène typique: le piégeage irréversible d'une fraction du mercure.

Le piégeage est visible sur l'agrandissement de la partie 0-100 Kg/cm<sup>2</sup>. Au retour à la pression initiale, il existe une différence d'environ 0.04 cm<sup>3</sup> entre les courbes d'intrusion et d'extrusion. Cette différence correspond au volume de mercure qui reste dans l'échantillon. Après désorption, le mercure piégé correspond au volume des pores intra-particulaires. L'angle de contact entre le mercure et le solide est de 140° (> 90°) et sa tension superficielle est de 480 dyne/cm. Donc, si le mercure est resté piégé dans les pores c'est parce que l'angle de ces pores est inférieur à 90°.

Le volume du mercure piégé est le volume des pores intra-particulaires tel que l'angle est inférieur à 90°. Ces pores sont appelés "*pores en bouteille*" du fait de leur forme (Figure II-32).



Figure II-32 : Pores en bouteille

## II.4. TEST D'IMPACT

Le test d'impact permet de classer des solides en terme d'aptitude au broyage et à l'attrition. Le comportement face à l'impact d'une poudre dépend de sa taille, de sa distribution granulométrique, des propriétés mécaniques du matériau et de l'installation industrielle.

L'installation pilote (Figure II-33) conçue pour l'étude de la fracture sur cible de particules accélérées dans un jet d'air se trouve à l'UTC de Compiègne. Elle comporte une unité modulaire de mélange air-solide, une buse d'accélération, une chambre de broyage équipée d'une cible et une unité de séparation constituée de cyclones et d'un filtre (Mehtoul, 1995).

L'énergie fournie au solide est obtenue par la vitesse des particules (énergie cinétique). Deux techniques de vélocimétrie sont utilisées : mesure par intercorrrelation de signaux obtenus à l'aide de sondes optiques (VECTOR) et par imagerie vidéo à temps d'obturation rapide (High Shutter Speed Video). Les deux techniques de mesures ont été comparées (Lecoq, 1997). Les résultats montrent que la détermination des vitesses par l'une ou l'autre technique est indifférente.

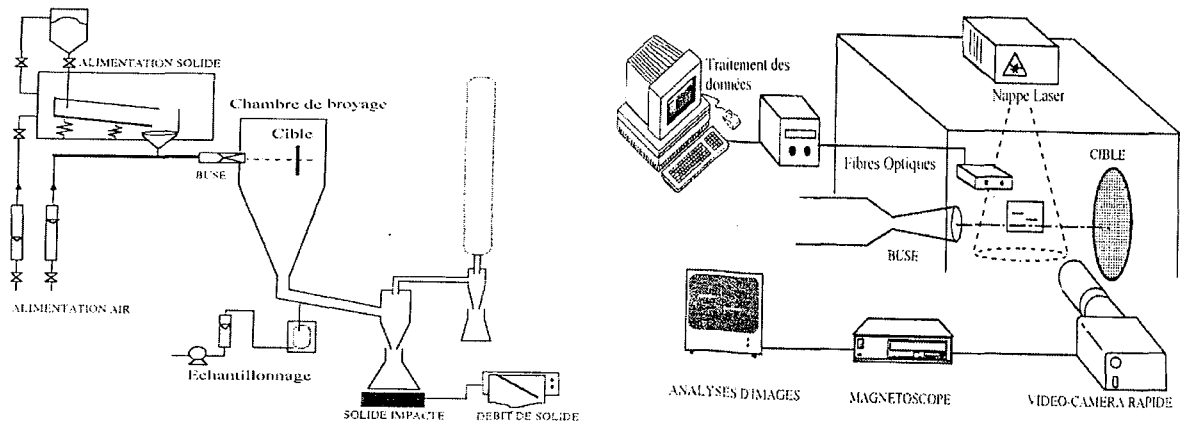


Figure II-33 : Montage expérimental et dispositif de mesures de vitesse (Mehtoul, 1995).

Les essais sont effectués en régime très dilué (rapport du débit de solide sur le débit d'air inférieur à 0.1) afin de minimiser les interactions particule-particule au cours de la phase d'accélération dans la buse et au moment du choc sur la cible.

Le comportement de deux poudres de même nature obtenues par des procédés différents a été étudié (Lecoq et coll., 1996). Il s'agit de deux alumines de structure différentes, une radiale et l'autre mosaïque. La variation du rapport de réduction de taille relatif  $(d_i - d_f)/d_i$  en fonction de la vitesse incidente  $V_s$  est donnée sur la Figure II-34. Deux zones sont mises en évidence séparées par une vitesse critique  $V_{sc}$ . L'extrapolation de la courbe de réduction de taille  $(d_i - d_f)/d_i$  à 1 correspond à une vitesse de transition  $V_{so}$ . A des vitesses inférieures à  $V_{so}$ , le seuil critique, il n'y a pas fragmentation. L'impact est élastique. Au-delà de cette limite, l'énergie reçue par le solide conduit toujours à une réduction de taille. Les deux zones séparées par la vitesse critique  $V_{sc}$  mettent en évidence deux régimes de fragmentation qui seraient dus à la structure des solides.

Le Tableau II-4 permet de comparer les différents paramètres déterminés pour les deux alumines. Le seuil d'attrition de l'alumine mosaïque est le plus élevé. Ainsi cette alumine est plus résistante en terme d'attrition. En outre, la courbe caractéristique de l'alumine radiale se trouve à la gauche de celle de l'alumine mosaïque. Pour une même énergie fournie l'alumine radiale sera plus finement broyée.

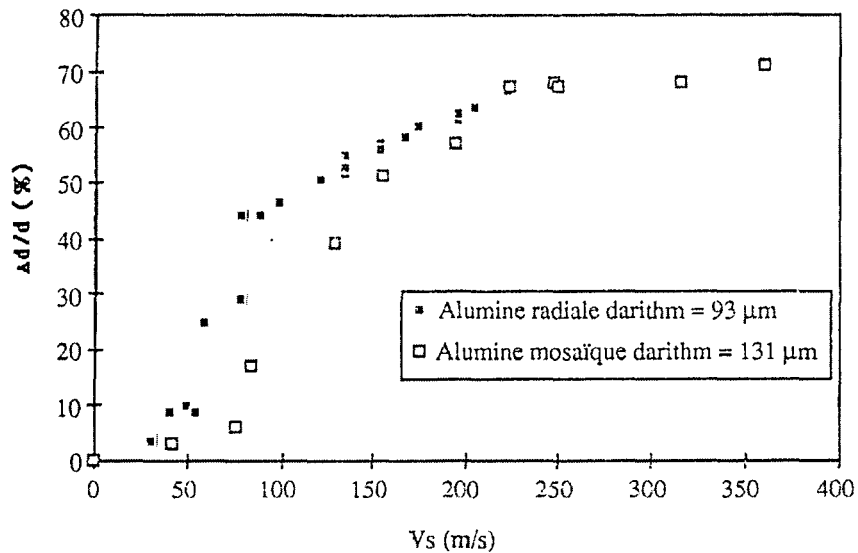


Figure II-34 : Evolution du rapport de réduction de taille relatif (en pourcentage) au cours des différents impacts sur cible (Lecoq et coll., 1996).

Tableau II-4 : Comparaison des valeurs caractéristiques des deux alumines.

Alumine	Vso (m/s)	Vsc (m/s)
Radiale	31	88
Mosaïque	62	225

La Figure II-35 donne l'évolution de la surface spécifique en fonction du paramètre énergétique massique et le Tableau II-5 les valeurs des pentes déterminées sur ces courbes. Elles représentent la quantité de surface créée par unité d'énergie fournie pour la fragmentation dans chaque régime. Elles caractérisent donc une aptitude au broyage.

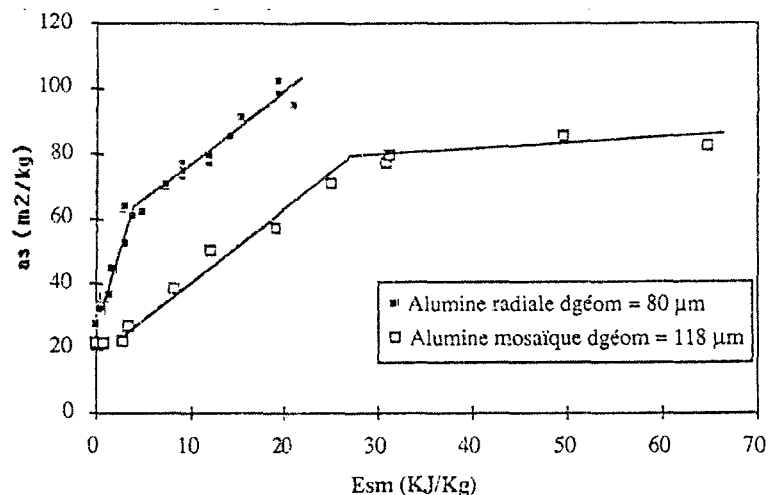


Figure II-35 : Variation de la surface spécifique des deux alumines (Lecoq et coll., 1996).

Tableau II-5 : Valeurs des pentes P1 et P2.

Alumine	P1 (m <sup>2</sup> /KJ)	P2 (m <sup>2</sup> /KJ)
Radiale	9.3	2.5
Mosaïque	2.2	0.2

### III. CONCLUSION

La compréhension du phénomène de réduction de taille et la prédiction quantitative de ce processus sont les buts principaux des travaux de recherche dans ce domaine.

La répartition des contraintes induit un réseau de fissures dont la densité et l'orientation conditionnent la dimension et la forme des fragments et, par conséquent, la finesse. L'action de ce champ de contraintes engendrées par des forces de contact (compression, flexion, traction, ...) induit la fragmentation d'un solide selon différents mécanismes (Abrasion, Fracture, Clivage, ...).

Les différentes équations, décrivant le phénomène de broyage et actuellement utilisées reposent uniquement sur un paramètre décrivant la taille des fragments ou la distribution de celui-ci. Aucun facteur de forme n'est pris en compte.

La mesure de ce paramètre de taille, utilisé pour valider ces modèles, est généralement basée sur l'hypothèse de la sphéricité de la particule, surtout s'il est mesuré par un granulomètre laser. Dans les cas réels, cependant, les particules constituant une poudre ne sont jamais sphériques.

Si les fragments sont de forme presque sphérique, la mesure de la taille, le calcul des différentes fonctions de distribution et l'utilisation des différentes équations de broyage peuvent être valables. Mais lorsque la forme des fragments s'éloigne de cette forme "idéale", des questions doivent se poser sur la validité de ces équations ou sur la mesure de la taille réelle des particules. La visualisation des particules et l'analyse quantitative des images obtenues permet d'accéder aux paramètres de forme.





**PARTIE B**

**MATERIAUX, INSTRUMENTS ET METHODES**





# TABLE DES MATIERES

<b>I. MATÉRIAUX .....</b>	<b>65</b>
I.1. HYDRARGILLITE ET ALUMINE .....	65
I.1.1. Procédé Bayer .....	66
I.1.2. Bauxite.....	67
I.1.3. Hydrargillite.....	68
I.1.4. Alumines et hydrargillites étudiées.....	68
I.2. AUTRES MINÉRAUX.....	70
<b>II. INSTRUMENTS .....</b>	<b>72</b>
II.1. TAMISEUR .....	72
II.2. BROYEUR.....	72
II.3. GRANULOMETRE LASER .....	74
II.4. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE .....	74
II.5. POROSIMETRE .....	75
<b>III. MÉTHODES .....</b>	<b>76</b>
III.1. TRAITEMENT DES IMAGES .....	76
III.1.1. Traitement des images issues du microscope électronique à balayage (MEB).....	76
III.1.2. Traitement des images issues du microscope optique (MO) .....	77
III.2. PARAMÈTRES UTILISÉS .....	80
III.3. OUTILS STATISTIQUES.....	82
III.3.1. Tests statistiques.....	82
III.3.1.1. Test non paramétrique de Mann-Whitney .....	83
III.3.1.2. Tests paramétriques de Student "t" et de Fisher-Snedecor "F" .....	84
III.3.2. Analyse en composantes principales .....	85
III.4. METHODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS.....	87



Dans cette partie, nous présentons les matériaux, les instruments et les méthodes utilisés. L'hydrargillite est notre produit de base et est utilisé dans une grande partie dans ce travail. Des alumines et d'autres minéraux (pyrophyllite, talc, barytine, ...) ont été aussi utilisés.

Les poudres sont tamisées dans un tamiseur vibrant afin d'avoir une classe granulométrique initiale assez resserrée. Le porosimètre à mercure sert à la détermination de la distribution de taille des pores des poudres avant broyage. Les poudres sont ensuite broyées dans un broyeur à billes agité Dyno-Mill. Des prélèvements à différents temps de broyage sont effectués et l'analyse granulométrique est réalisée dans un granulomètre laser type Malvern. Les échantillons sont ensuite séchés et observés au microscope électronique.

L'étude se base sur l'acquisition des images obtenues par microscopie optique et par microscopie électronique à balayage. Ces images subissent un traitement spécifique qui dépendra du but recherché afin d'extraire les paramètres souhaités. Il s'agit de sept facteurs de forme (cinq paramètres pour la caractérisation de la forme bi-dimensionnelle et deux paramètres pour la forme tri-dimensionnelle). Le calcul de descripteurs macroscopiques tels que l'allongement et la concavité s'appuie sur la silhouette et l'enveloppe convexe des particules. Celui d'autres descripteurs permettant l'accès à la complexité tridimensionnelle se base sur l'analyse de la texture visuelle d'une image en relief, en particulier sur celle du réseau de facettes que possède une particule cristalline.

L'utilisation d'outils statistiques peut aider à l'interprétation des résultats et à tirer des conclusions. La distribution d'un paramètre de taille ou de forme est caractérisée par sa valeur moyenne et son écart-type. En ce qui concerne la valeur moyenne, le test d'hypothèse paramétrique de Student t est intéressant. En ce qui concerne la forme de la distribution, deux tests d'hypothèses -le test paramétrique de Fisher-Snedecor F et le test non paramétrique de Mann-Whitney U- nous aideront à aboutir à des conclusions fiables.

## I. MATÉRIAUX

### I.1. HYDRARGILLITE ET ALUMINE

La première référence du composé d'aluminium date de la fin du cinquième siècle quand Hérodote avait mentionné "alum". Le terme alumine est dérivé du mot "alumen". En 1754 Marggraf a montré que des composés distincts existent dans "l'alumen" et les argiles.

Greville (1798) a décrit un minéral provenant d'Inde comme un produit composé de  $Al_2O_3$  et il lui a donné le nom "corindon". Haiüy (1801) a nommé le minéral "diaspore" dont la composition ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ) a été déterminée par Vauquelin en 1802.

La gibbsite a été découverte par Dewey en 1820; Torney (1822) avait montré que ce minéral était du  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Le nom d'hydrargillite a été donné plus tard au même produit dans les monts Ourals. Ce dernier terme est plus largement utilisé en dehors des États Unis.

Par diffraction de rayon X, Böhm et Niclassen (1923) ont identifié le  $\beta$ -AlO(OH), qui a été nommé par la suite böhmite (boehmite). Böhm découvre le second type de Al(OH)<sub>3</sub> un an plus tard.

Fricke (1929) suggère le nom bayerite pour ce matériau. Peu de découvertes de bayerite naturelle ont été mentionnées dans la littérature (Gedeon, 1956).

Van Nordstrand et coll. (1956) avaient signalé la troisième forme du trihydroxyde, qui a été nommée « nordstrand » en honneur du premier auteur.

Hudson et coll. (1985) donnent une classification générale des différents hydroxydes d'aluminium. Trois formes cristallines du trihydroxyde d'aluminium existent : gibbsite, bayerite et nordstrandite. L'oxyde-hydroxyde d'aluminium (AlO(OH)) existe sous deux formes : boehmite et diaspore.

La dénomination « alumine » comprend les oxydes d'aluminium correspondant à la formule chimique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais aussi tous les hydroxydes. Le Tableau I-1 récapitule les différents types d'alumines et leur méthode d'obtention.

Tableau I-1 : Les différents types d'alumines et leurs méthodes d'obtention (Castel 1990).

Familles	Dénomination	Méthode d'obtention	
Hydroxydes	Trihydroxydes [Al(OH) <sub>3</sub> ]	Bayérite ( $\alpha$ )	Précipitation d'une solution d'aluminium
		Norstandite ( $\beta$ )	Précipitation de gel d'hydroxyde
		Hydrargillite ( $\gamma$ )	Procédé Bayer
	Oxyhydroxydes [AlOOH]	Diaspore ( $\alpha$ )	Thermolyse de la Gibbsite
		Boëhmite ( $\beta$ )	
Oxydes	Gel amorphe		Précipitation d'hydroxyde
	Alumines de transition		Décomposition thermique des hydroxydes
	Alumines calcinées		Décomposition thermique ultime des hydroxydes
	Alumines frittées ou tabulaires		Frittage d'alumines calcinées
	Alumines fondues		Fusion de bauxite ou d'alumines calcinées

### I.1.1. Procédé Bayer

Le procédé Bayer a été développé par un chimiste allemand, Karl Joseph Bayer en 1887. La Figure I-1 montre le procédé Bayer comme il est actuellement mis en œuvre (Castel, 1990; Ranguis-Barale, 1995).

Les numéros figurant entre parenthèses se réfèrent aux numéros de la Figure I-1. La bauxite est d'abord attaquée à chaud par une solution d'aluminate de sodium (1). La soude libre contenue dans la liqueur dissout l'alumine sous forme d'aluminate (Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>). Dans le procédé développé par la société Pechiney, l'attaque est favorisée par une haute température (240°C), une concentration en soude libre élevée (150-250 g/l) et une pression de 35 bar.

La solution constituée alors de liqueurs riches en alumine (sous forme de tétrahydroxyaluminate de sodium NaAl(OH)<sub>4</sub>) et de boues insolubles (impuretés en suspension) est diluée et décantée (2). Les boues sont lavées à contre courant pour récupérer la liqueur d'imprégnation. Ce sont les eaux de lavage qui servent à la dilution des suspensions sortant d'attaque. La liqueur riche en alumine est recueillie et filtrée pour éliminer les

impuretés solides. Une fois refroidie ( $55^{\circ}\text{C}$ ) et saturée en alumine, elle est apte à donner la précipitation du trihydroxyde d'aluminium ou hydrargillite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) après addition d'une quantité importante d'amorce (800 g/l) (3).

Après séparation par filtration (4), la liqueur d'aluminate, appauvrie en alumine est concentrée (5) puis renvoyée à l'attaque de la bauxite. L'hydrargillite est recyclée pour une partie (12/13) à l'amorçage de la précipitation. L'autre partie (1/13) est soumise à une séparation granulométrique par cyclonage. Les particules de taille désirée (voisines de  $100\ \mu\text{m}$ ) qui vont constituer l'alumine de base (hydrargillite Bayer), sont lavées et filtrées. Les fines repartent à l'amorçage.

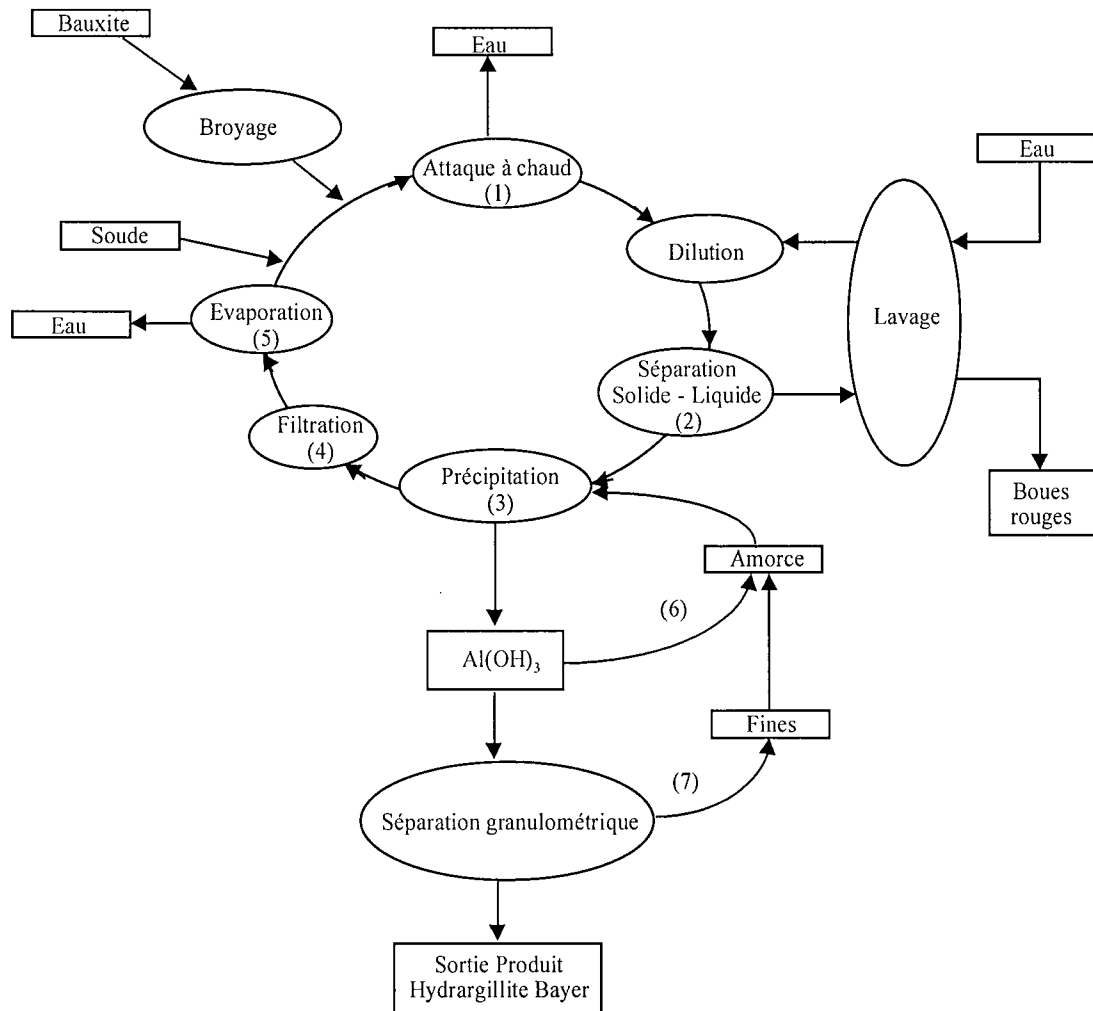


Figure I-1 : Cycle Bayer (Castel, 1990; Ranguis-Barale, 1995).

### I.1.2. Bauxite

Le mot "bauxite" dérive d'une description faite par Berthier en 1821 d'un sédiment trouvé à côté du village des Baux de Provence en France. La bauxite est principalement composée d'oxyde d'aluminium, d'oxyde de fer, de dioxyde de titane et de dioxyde de silicone. Les composés de métaux alcalins sont rarement présents. Le Tableau I-2 (Ginsberg et Wefers, 1971) montre la composition chimique de la bauxite de France et de celle d'Australie.

Tableau I-2 : Les principaux constituants chimiques des bauxites provenant de France et d'Australie d'après Ginsberg et Wefers (1971) en pourcentages massiques.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Pertes par combustion
Australie	37	26.5	16.4	1.1	19
France	57	4.6	22.6	2.9	12.9

En Australie, la production de la bauxite était de 31.73% en 1982 et de 32.39% en 1983 par rapport à la production mondiale. Par ailleurs, l'ensemble des mines européennes contribue seulement à 17% de la production mondiale.

### I.1.3. Hydrargillite

L'hydrargillite est un minéral cristallisé, monoclinique, se présentant en fines lamelles d'apparence hexagonale (Font-Altaba, 1960). Il présente un éclat nacré sur les surfaces de clivage. Sa structure (Figure I-2) est basée sur deux couches OH, en assemblage hexagonal compact, qui encadrent une couche d'ions d'aluminium, où chaque Al est entouré, en coordination octaédrique, de six OH. Cet empilement de couches explique le clivage parfait du minéral.

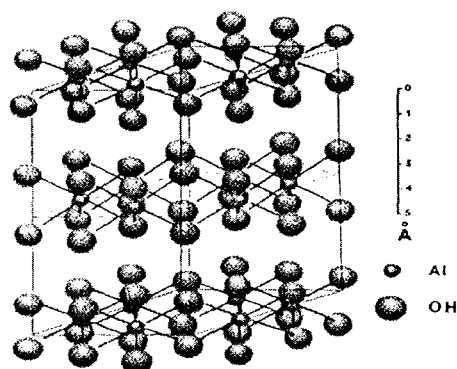


Figure I-2 : Structure de la gibbsite (Font-Altaba, 1960).

### I.1.4. Alumines et hydrargillites étudiées

Neuf hydrargillites Al(OH)<sub>3</sub> et cinq alumines Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tableau I-3), fabriquées par des procédés différents, nous ont été fournies par l'Université de Compiègne. L'hydrargillite nommée G (ou SH950), essentiellement étudiée dans cette thèse, a été fournie par Aluminium Pechiney.

Ces poudres sont produites par le procédé Bayer (§I.1.1, Partie B) avec des conditions opératoires distinctes, ce qui leur confèrent une structure externe différente : une structure « radiale » est obtenue avec le procédé dit européen ; une structure « mosaïque » est obtenue avec le procédé dit américain (Tableau I-4).



Tableau I-3 : Les différentes poudres étudiées.

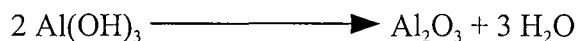
*Hydrargillites*

Poudres	Structure morphologique
E	mosaïque
F	mosaïque ++
G (SH950)	radiale
J	mosaïque
O	mosaïque
P	mosaïque
K	mosaïque
L	mosaïque
N	mosaïque
M	mosaïque

*Alumines*

Poudres	Structure morphologique
A	mosaïque ++
B	radiale arrondie
C	mosaïque +
D	mosaïque
H	radiale

Les alumines D et H sont obtenues à partir de la calcination des hydrargillites E et G respectivement. C'est une calcination flash dans un four tubulaire à 900 °C pendant une heure.



Le procédé européen utilise de grandes quantités d'amorces ayant de larges distributions de taille. La cristallisation est contrôlée par les nucléations secondaires et les mécanismes de croissance. Dans le procédé américain, la taille des amorces est contrôlée et elles sont introduites à plusieurs niveaux du procédé. Les plus fines subissent une agglomération avant leur introduction dans l'étape de cristallisation. C'est pourquoi les agrégats sont formés de cristallites élémentaires qui leur donnent cette structure particulière dite "mosaïque". Des différences de morphologie (degré de mosaïcité ou de radiabilité) sont possibles en fonction des conditions opératoires.

Tableau I-4 : Caractéristiques principales des deux procédés (Ranguis-Barale, 1995).

Remarque : les numéros font références aux numéros de la Figure I-1.

	Procédé Américain	Procédé Européen
Température d'attaque (1) en °C	140 - 145	200 - 240
Soude en g/l (1)	120 - 140	200 - 300
Température de cristallisation (3) en °C	70	55
Amorce g de Al(OH) <sub>3</sub> /l	100	800
Pression (bar)	4 à 5	35 à 45
Structure de la gibbsite	mosaïque	radiale

Nous présentons en annexe 1 quelques photographies de ces poudres. Ces images sont la base de notre étude morphologique qui permettra de montrer et de quantifier l'existence de différentes formes de poudres issues du même procédé et ayant la même composition chimique mais des structures morphologiques différentes.

## I.2. AUTRES MINERAUX

Six minéraux naturels ayant des caractéristiques minéralogiques différentes sont étudiés. Il s'agit de la pyrophyllite, du talc, de la barytine, du calcaire, de l'hématite, de la fluorine. Un mélange barytine-fluorine a aussi été utilisé. Ces produits ont été tamisés dans la même classe granulométrique (140-180  $\mu\text{m}$ ) à l'exception du mélange fluorine-barytine et de l'hématite. Ces deux derniers ont été fournis par l'École de Géologie de Nancy et ont été reçus déjà tamisés dans une classe granulométrique variant de 80 à 150  $\mu\text{m}$ .

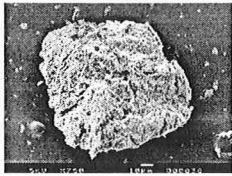
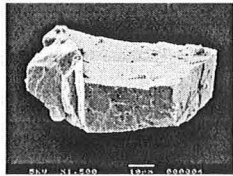
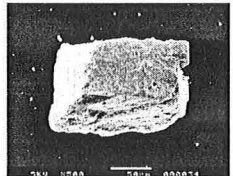
La barytine, la fluorine et le mélange barytine-fluorine ont été fournies de la société Barytine de Chaillac, la pyrophyllite, par la société Sapco (Courbevoie). Le calcaire a été donné par Novacarb (La Madeleine). Le talc provient de la société Talc de Luzenac. La pyrophyllite, la fluorine et le mélange barytine-fluorine ont été pré-broyés dans un broyeur à mâchoire. Le calcaire a été cassé manuellement par un marteau. Le Tableau I-5 résume les caractéristiques de ces minéraux.


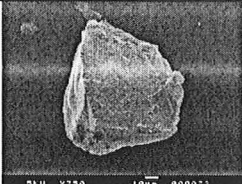

Les valeurs de la densité se trouvant entre parenthèses ont été déterminées expérimentalement par un pycnomètre à hélium au sein de notre laboratoire. Les autres sont extraites de la littérature (Handbook of Chemistry and Physics, 85-86; Rudolf Dud'a et Lubos Rejl, 1986). Sur l'ensemble des minéraux, la densité mesurée et celle tirée de la littérature sont identiques et nous pouvons donc avoir une grande confiance sur notre appareil de mesure de la densité. Les duretés sont des valeurs de la littérature. Les analyses aux rayons X ont été faites au service CRPG de l'ENSG de Nancy.

Connaissant les caractéristiques de ces poudres, nous pouvons remarquer certaines particularités. En effet, nous notons que le talc et la pyrophyllite appartiennent à la même famille des phyllosilicates et présentent de nombreuses similitudes: structure, dureté, densité et base de ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), par exemple. On peut noter quelques différences au touché: savonneux et gras pour le talc et une texture rappelant la cendre pour la pyrophyllite.

Le mélange barytine-fluorine est constitué de 63.42% de fluorine et de 10.93 de barytine. Sa densité est de 3.25, obtenue par mesure.

Tableau I-5 : Caractéristiques des minéraux à étudier

	Pyrophyllite	Talc	Barytine
Densité	2.65-2.90 (2.973)	2.58-2.83 (2.888)	4.48 (4.543)
Dureté	1-2	1	3-3.5
Couleur	gris foncé	blanc	brunâtre
Classe granulométrique initiale	140-180 $\mu\text{m}$	140-180 $\mu\text{m}$	140-180 $\mu\text{m}$
Origine	Sapco, Courbevoie	Talc de Luzenac	Barytine de Chaillac
Formule	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\text{BaSO}_4$
Clivage	Parfait selon 001	Parfait selon 001	Excellent selon 001 Bon selon 210
Analyse au rayon X	contient de la pyrophyllite + 3 % kaolinite	correctement cristallisé ~ 4 à 5% de chlorite	pure et normalement constituée
Image d'une particule			

	Calcaire	Hématite	Fluorine
Densité	2.6-2.8	5.2-5.3 (5.93)	3.18 (3.30)
Dureté	3	6.5	4
Couleur	blanc	Gris-noir	Gris-blanc
Classe granulométrique initiale	140-180 $\mu\text{m}$	80-150 $\mu\text{m}$	140-180 $\mu\text{m}$
Origine	Novacarb	Ecole de Géologie de Nancy	Barytine de Chaillac
Formule	$\text{CaCO}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaF}_2$
Clivage	Excellent selon $10\bar{1}1$	Non clivable, existe seulement une divisibilité dépendant de la structure en macles selon 1001 et $10\bar{1}2$	Parfait selon 111
Image d'une particule			

## II. INSTRUMENTS

### II.1. TAMISEUR

L'opération de tamisage s'est effectuée sur un tamiseur vibrant Octagon 200 de Endecotts. Le but de l'opération est la sélection d'une classe granulométrique resserrée avant broyage, en vue d'une meilleure exploitation des résultats en taille et en forme des particules broyées. La classe des particules choisie pour être broyée est de 140-180  $\mu\text{m}$ .

Outre l'intérêt de la sélection de la classe granulométrique de départ, cette méthode nous a permis la quantification du pourcentage des fines par rapport aux grosses dans le cas de l'étude de la barytine.

Le tableau suivant donne le pourcentage massique et le diamètre moyen obtenu par granulométrie laser ( $D_{50}$ ) de chaque classe pour ce matériau.

		% masse initiale	$D_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )
Classe 1	< 140 $\mu\text{m}$	58	39.44
Classe 2	140 - 180 $\mu\text{m}$	29	195.15
Classe 3	> 180 $\mu\text{m}$	13	308.41

Séparer l'échantillon initial en trois fractions nous a permis de remarquer que celui-ci contient beaucoup de fines et peu de grosses particules. La quantité des particules avec un diamètre inférieur à 140  $\mu\text{m}$  est importante : elle représente plus de 50 % de l'échantillon initiale. Le diamètre moyen en volume ( $D_{50}$ ) de cette classe est faible et est de 39.44  $\mu\text{m}$ .

### II.2. BROYEUR

Nous avons utilisé un broyeur à billes de laboratoire à agitation rapide fonctionnant en voie humide de type DYNO MILL. La Figure II-1 présente le schéma de l'appareil.

Il est constitué d'une chambre de broyage cylindrique en acier inoxydable disposée horizontalement (volume utile 600 ml) et munie d'un système de double enveloppe permettant la circulation d'un fluide pour assurer la régulation en température de l'enceinte. L'arbre d'agitation situé au centre de la chambre est équipé de quatre pâles discoïdales à fentes de type de celle présentée à la Figure II-2. A l'aide d'un système de poulie, la vitesse de rotation de l'arbre d'agitation peut être fixée à 2125, 2675, 3385 ou 4435  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Il n'a pas été possible de mesurer la puissance consommée de ce broyeur.

L'étanchéité au niveau de l'arbre est assurée par un système de joint à doubles lèvres avec lubrification par circulation d'un liquide compatible (eau déminéralisée).

Les corps de broyage utilisés sont des billes d'oxyde de zirconium de diamètres différents (Tableau II-1). (fabriqués par SEPR (Société Européenne des Produits Réfractaires, Le Pontet, France), fournis par Impandex).

Tableau II-1 : Différents diamètres des billes utilisées.

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
Diamètres des billes	0.4-0.6 mm	0.8 - 1 mm	1.25 - 1.60 mm	2 - 2.25 mm

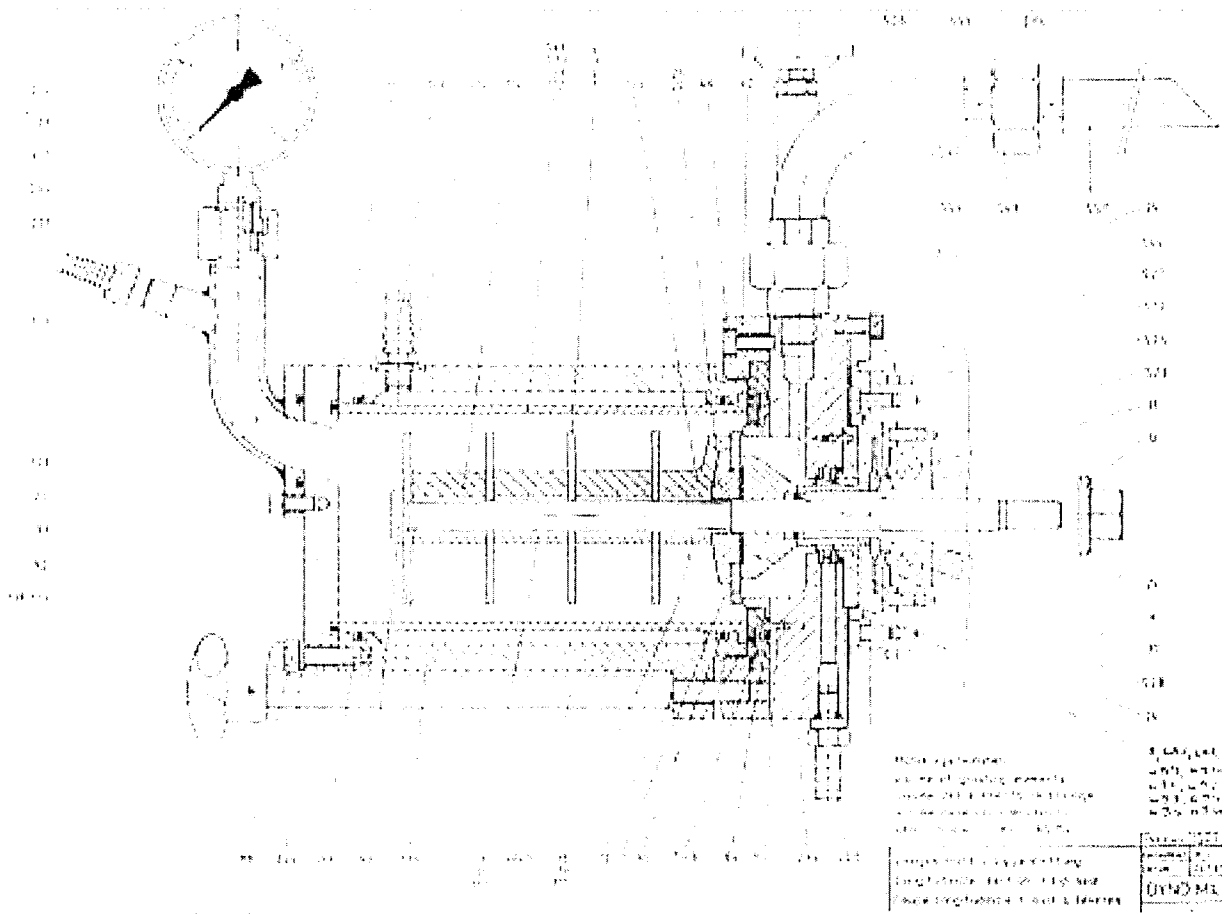


Figure II-1 : Coupe longitudinale du broyeur à billes agité DYNO-MILL type KDL.

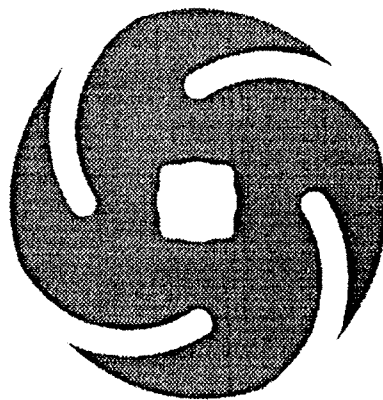


Figure II-2 : Pâle d'agitation.

### II.3. GRANULOMETRE LASER

Deux granulomètres ont été utilisés. Ils sont de type MasterSizer Malvern et sont basés sur le principe de la diffraction de la lumière laser (voir §II.1.2., Partie A). Ils comprennent une unité de mesure optique qui détermine la taille des particules et un ordinateur qui ordonne la mesure et effectue l'analyse et la présentation des résultats.

Les échantillons se trouvant en suspension dans de l'eau déminéralisée sont mis dans une petite cellule de 100 ml de volume. Les vitesses d'agitation et de circulation de la suspension peuvent être choisies par l'opérateur.

Dans le premier granulomètre (S), trois lentilles existent :

- une lentille de distance focale 45 mm (RF : Reverse Fourier) pour la gamme 0.1 - 80  $\mu\text{m}$ .
- une lentille de distance focale 100 mm pour la gamme 0.5 - 180  $\mu\text{m}$ .
- une lentille de distance focale 300 mm pour la gamme 1.2 - 600  $\mu\text{m}$ .

Dans le deuxième granulomètre (MS 1000), trois lentilles existent :

- une lentille de distance focale 300 mm (RF) pour la gamme 0.05 - 900  $\mu\text{m}$ .
- une lentille de distance focale 300 mm pour la gamme 0.5 - 900  $\mu\text{m}$ .
- une lentille de distance focale 1000 mm pour la gamme 4 - 3500  $\mu\text{m}$ .

En utilisant l'appareil le plus ancien (S), les échantillons prélevés au cours des premiers instants du broyage sont analysés avec la lentille 300 mm (existence de grosses particules). Les échantillons prélevés à des temps de broyage plus grands sont analysés avec la lentille 100 mm ou 45 mm (apparition de petites particules). Une combinaison des résultats obtenus par les différentes lentilles doit être faite afin d'obtenir les pourcentages des particules existant dans une large classe granulométrique.

Avec l'appareil le plus récent (MS 1000), l'utilisation d'une seule lentille suffit pour l'analyse des échantillons. Il s'agit de la lentille 300 RF (Reverse Fourier). Dans ce cas l'échantillon est placé entre la lentille et le détecteur. Cette lentille permet l'obtention des résultats dans une large gamme de taille sans nécessité d'utilisation de deux lentilles de gamme différentes et de combinaison des résultats. Le granulomètre laser fournit la distribution de taille en volume, à partir de laquelle un certain nombre de diamètres caractéristiques sont calculés. Dans ce travail on se servira exclusivement du diamètre moyen  $D_{50}$ .

### II.4. MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

Pour la prise de nos images, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type TM330A, Jeol, Rueil-Malmaison, connecté à un microordinateur à l'aide d'une carte ImageSlave (Meeco, Melbourne, Australie).

Ce MEB fonctionne sous un vide d'ordre  $10^{-4}$  Pa. Le faisceau d'électrons est produit dans un canon à filament de tungstène (50-100 Å de diamètre) et la tension d'accélération est de 5 KeV. Les images en niveaux de gris se trouvent sous un format TIFF, et elles sont ensuite transférées sur une station de travail pour traitement.

## II.5. POROSIMETRE

Nous avons utilisé un porosimètre *CARLO ERBA* série 2000 "Po-2000" pour analyser trois gibbsites "G, M et L" et une alumine "A". Cette dernière a été également analysé à l'École des Mines d'Albi Carmaux (EMAC) sur un appareil *Micromeritics* série 9000 "Po-9000". Les trois gibbsites ont des structures différentes, radiale et mosaïque, ce qui aura une influence au niveau des porosités intra-particulaires.

Dans le porosimètre série 2000 la pression augmente jusqu'à 2000 bar et la pression du vide est de 0.01 bar. Le rayon des pores est compris entre 0.00368 et 7.36  $\mu\text{m}$ .

Le porosimètre de l'EMAC permet de déterminer des tailles de pores variant de 360  $\mu\text{m}$  à 3 ou 6 nm en diamètre. Les échantillons sont dégazés sous un vide meilleur que 20  $\mu\text{mHg}$ . Le pénétromètre (cellule de mesure) est en position horizontale en cycle basse pression, permettant une analyse des macropores supérieure à 360  $\mu\text{m}$ . Le volume des pores varie de 0.04  $\text{cm}^3$  à 3.9  $\text{cm}^3$  et la pression varie aussi de 0 à 207 kPa pour les basses pressions et de 0.1 à 207 ou 414 Mpa pour les fortes pressions. Le Tableau II-2 résume les caractéristiques des deux porosimètres.

Tableau II-2 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des deux porosimètres.

	Po-2000	Po-9000
Pression du Vide	0.01 bar	20 $\mu\text{mHg}$
Pression	1 - 2000 bar	0 - 4200 bar
Rayon des pores	0.00368 - 7.36 $\mu\text{m}$	0.00177 - + 180 $\mu\text{m}$

Après dégazage de l'échantillon et remplissage du pénétromètre (cellule de l'échantillon) par le mercure, l'analyse basse pression commence au vide, elle remonte progressivement vers la pression atmosphérique. La hauteur du mercure dans le capillaire diminue proportionnellement au volume de mercure pénétré dans les pores. L'analyse haute pression commence à partir d'une pression de 1 bar (dans le cas du Po-9000, les échantillons analysés en BP sont transférés sur les postes haute pression HP).

### III. MÉTHODES

#### III.1. TRAITEMENT DES IMAGES

##### III.1.1. Traitement des images issues du microscope électronique à balayage (MEB)

Pour chaque cas, environ 80 images sont acquises (§II.2., Partie C). Elles sont ensuite transférées sur une station SUN pour l'exploitation des résultats. Un logiciel d'analyse d'images (Visilog<sup>TM</sup> 4.1.4, Noesis, Orsay) et des applications développées par le laboratoire sont utilisées. Le traitement est effectué sur des images individuelles contenant une seule particule. Le but du traitement d'une image A (Figure III-1.a) est d'obtenir une image B contenant la silhouette de la particule (Figure III-1.b), une image C contenant l'enveloppe convexe de cette silhouette (Figure III-1.c), et une image D contenant les facettes de la particule (Figure III-1.d) (Coster et Chermant, 1992; Vivier et coll., 1996; Pons et coll., 1996). B, C et D sont des images binaires, codées sur deux niveaux de gris 0 et 1.

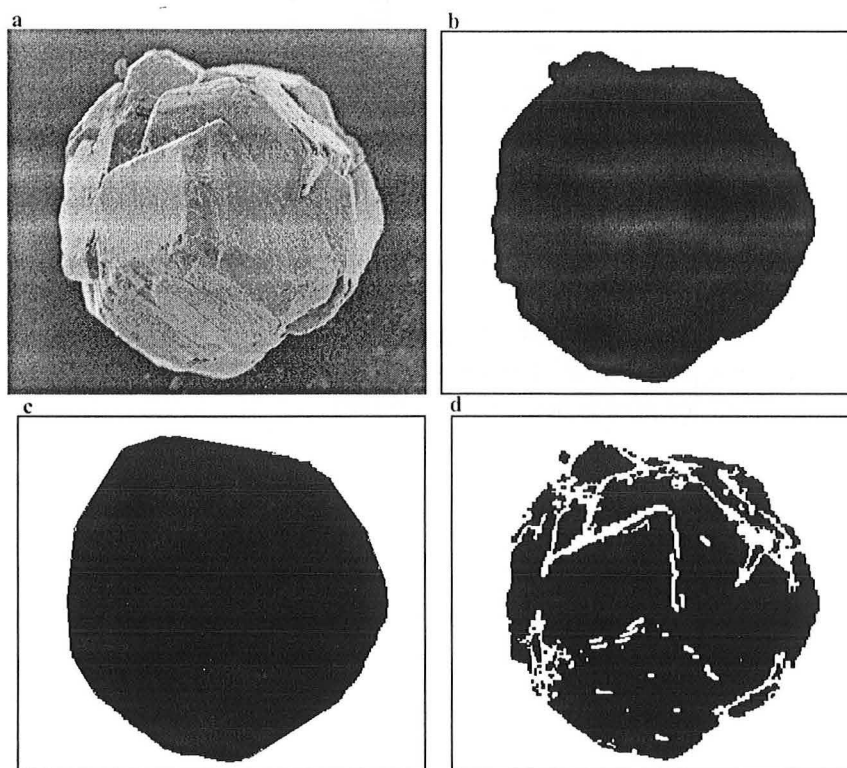


Figure III-1 : (a) Image en niveaux de gris A, (b) Image de la silhouette B, (c) Image de l'enveloppe convexe C, (d) Image avec facettes D.



La première étape du traitement consiste à normaliser l'image de départ en une image dont la répartition des niveaux de gris occupe la plage 0-255. Cette image normalisée subit un gradient morphologique afin de rehausser le contraste, c'est-à-dire les variations des niveaux de gris aux bordures des facettes de la particule (arêtes). Cette procédure est suivie par un seuillage automatique permettant l'obtention de l'image binaire (image D) par la fonction "threshold".

Remplissage de l'objet : Le contour de la particule doit être fermé; sinon l'opérateur fait des corrections manuelles à l'aide du "Toolbox" de l'option graphique. Le remplissage est effectué par la fonction "holefill". Dans cette étape de création du masque (image B), le remplissage est précédé par une dilatation et suivie par une érosion.

Nettoyage de l'image : L'élimination des débris en contact avec les bords de l'image est assurée par la fonction "border kill". Ceci est suivi par une procédure d'érosion et de reconstruction afin d'éliminer les autres débris tout en conservant intacte la silhouette de l'objet (image masque, M).

L'enveloppe convexe (image C) : Le traitement réalise la vectorisation du contour à partir de l'image binaire (image B). L'enveloppe est obtenue en traçant tous les segments entre les points pivots du contour vectorisé, puis en dilatant, remplissant et érodant l'objet ainsi obtenu.

Une opération logique est effectuée entre les deux images binaires. Tout d'abord une inversion de l'image D par l'opérateur logique .NOT. donne l'image E. La soustraction des images (M) et (E) donne l'image (F);  $M - E = F$ .

F et M sont des images binaires tel que les pixels objets ont des niveaux de gris égaux à 1 et les pixels du fond de l'image ont des niveaux de gris égaux à 0. Dans l'image F, les niveaux de gris des surfaces des facettes ont la valeur 1 et le reste de l'image (fond + bordures des facettes) ont la valeur 0.

Ces images obtenues après traitement sont maintenant analysables et les paramètres morphologiques (bidimensionnels et pseudotridimensionnels) peuvent être calculés.

### III.1.2. Traitement des images issues du microscope optique (MO)

En microscopie optique (Dialux, Leitz; Figure III-2), les particules sont étalées sur une lame de verre à l'aide d'une spatule vibrante. Une goutte d'Aniline (indice de réfraction = 1.5863) est déposée sur les particules d'hydrargillite (indice de réfraction = 1.587). L'aniline est utilisée parce que son indice de réfraction est proche de celui de la poudre d'hydrargillite: ceci permet une meilleure visualisation de la structure. La Figure III-3 et la Figure III-4 montrent quelques images de particules obtenues au microscope optique avec et sans utilisation de l'aniline.

Une caméra (BOSCH™), connectée à un ordinateur, permet une capture directe des images, codées sur 256 niveaux de gris. Le microscope optique équipé d'un *filtre polarisant* permet la visualisation de la structure interne des particules.

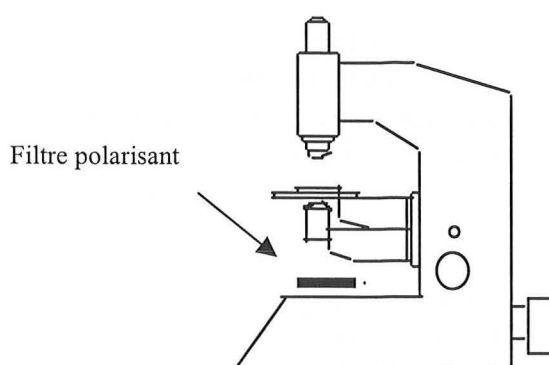


Figure III-2 : Microscope optique avec filtre polarisant.

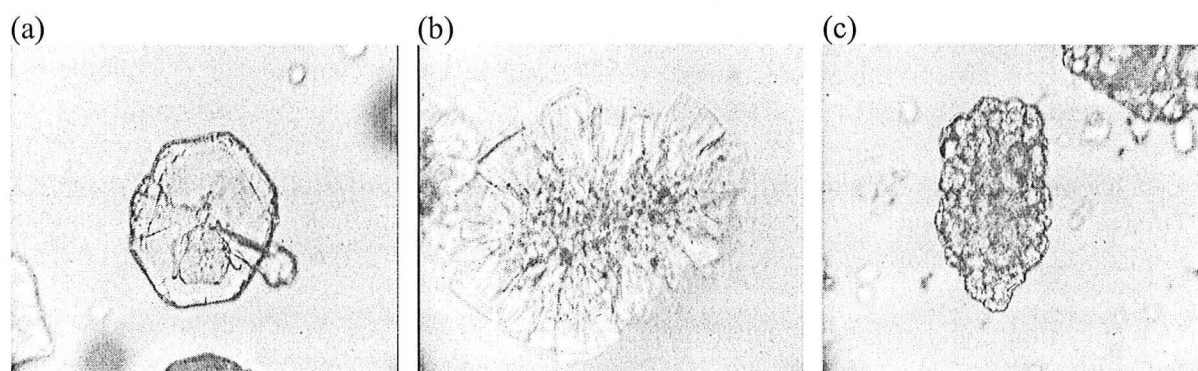


Figure III-3 : Images obtenues au microscope optique avec filtre polarisant en utilisant de l'aniline. (a) hydrargillite B (radiale), (b) hydrargillite N (mosaïque), (c) hydrargillite A (mosaïque).

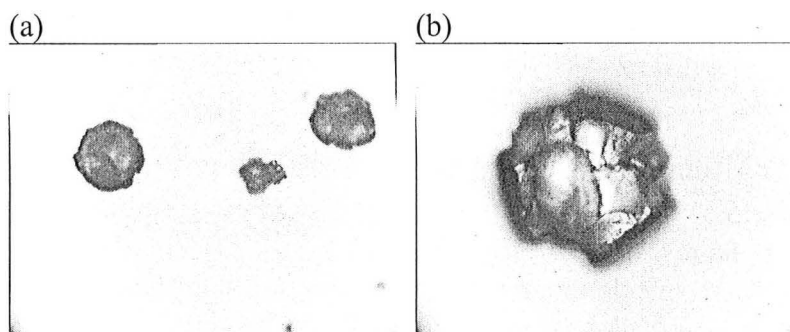


Figure III-4 : Images obtenues au microscope optique avec filtre polarisant sans utilisation de l'aniline (hydrargillite N). (a) grandissement 10, (b) grandissement 40.

Dans le cas des images obtenues avec le microscope optique, le contour des particules est tracé manuellement avec une option graphique dans Visilog, puis il est sauvegardé comme une image binaire. En effet, pour certaines poudres, le contour est peu visible, sans doute du fait d'une faible différence entre les indices de réfraction. Comme il s'agit de tester ce type de visualisation, il a été jugé préférable d'opérer de la sorte dans un premier temps.

Cette dernière image subit des opérations de la morphologie mathématiques similaires à celles utilisées pour les images provenant du microscope électronique (obtention de l'image masque, l'image de l'enveloppe convexe et de l'image frontière).

L'utilisation de la lumière polarisée et d'une goutte d'aniline nous a permis la visualisation de la structure des particules. L'objet se trouvant dans l'image en niveau de gris et délimité par sa silhouette, est divisé en dix zones centrées sur le barycentre de la silhouette (Figure III-5). Nous calculons le niveau de gris de chaque zone par rapport au niveau de gris moyen calculé sur la silhouette totale.

Le traitement consiste à diviser la particule de l'image en niveau de gris en dix zones. Les zones d'une même particule ont toutes une épaisseur égale et sont déterminées en utilisant la fonction distance euclidienne (Russ, 1995).

$Z_1 = 0.1$  : Première zone correspondante au centre de la particule.

$Z_2 = 0.2$  : Deuxième zone

$Z_3 = 0.3$  : Troisième zone

.

.

.

$Z_{10} = 1$  : Dixième zone correspondant au bord de la particule.

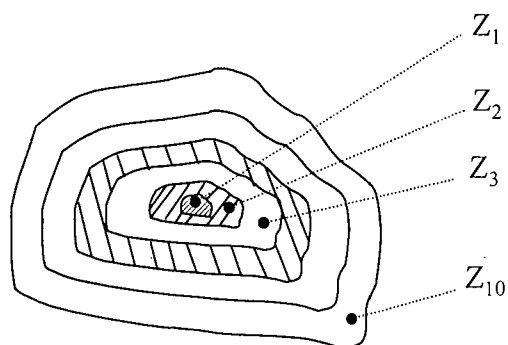


Figure III-5 : Division en dix zones

Dans le cas de particules de structure homogène "tout" radiale comme celle de la Figure III-3.a ou "tout" mosaïque comme celle de la Figure III-3.c, on observera des valeurs de niveaux de gris similaires dans les différentes zones. Par contre dans le cas d'une structure non homogène comme celle de la Figure III-3.b, avec un centre "mosaïque" et une périphérie "radiale" les niveaux de gris des zones correspondantes seront différents.

### III.2. PARAMÈTRES UTILISÉS

Les paramètres utilisés sont ceux présentés dans le §II.2.3. de la partie A. Nous résumons dans le Tableau III-1 les principaux facteurs utilisés dans cette étude. Il s'agit de sept paramètres de forme et d'un paramètre de taille.

Tableau III-1 : Les principaux paramètres utilisés.

Paramètre	Formule
Diamètre équivalent	$Deq = 2 \sqrt{\frac{S}{\pi}}$
Allongement	$F_{Mm} = \frac{F_{max}}{F_{min}}$
Circularité	$C = \frac{P^2}{4\pi S}$
Indice de concavité	$IC = \frac{S_H - S}{S}$
Robustesse	$\Omega_1 = \frac{2\omega_1}{\sqrt{S}}$
Plus grande concavité	$\Omega_2 = \frac{2\omega_2}{\sqrt{S}}$
Simplicité	$\xi = \frac{H}{HE}$
Côté du plus grand carré	Xmax

Les valeurs de la circularité, de l'allongement et de la robustesse, calculés sur les objets de la Figure III-6 et sur un cercle, se trouvent sur le Tableau III-2. Ces valeurs nous seront utiles dans les parties C et D de cette étude afin de comparer différentes formes des particules.

Tableau III-2 : Paramètres morphologiques pour les objets de la Figure III-6.

Objet (forme)	C	$F_{Mm}$	$\Omega_1$
1	1.22	1.38	1
2	1.25	1.68	0.87
3	1.32	2	0.77
4	1.5	2.66	0.64
5	1.71	3.38	0.56
6	1.85	3.85	0.53
7	2.07	4.57	0.48
Cercle	1	1	0.8

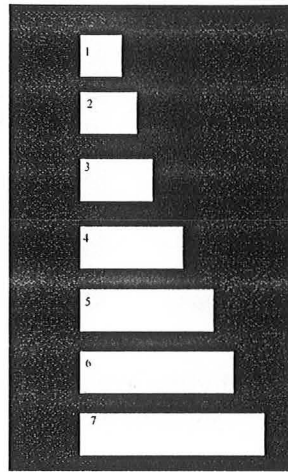


Figure III-6 : Objets de formes rectangulaires

L'évolution de ces paramètres de forme au cours du processus de réduction de taille donne des explications sur les phénomènes de broyage mis en cause. De même que la forme est caractérisée par un ensemble de descripteurs, sa variation en fonction de tel ou tel phénomène sera due à la variation de l'ensemble des descripteurs. On peut cependant énoncer quelques règles simples :

L'augmentation du paramètre d'allongement peut traduire la présence du phénomène de cassure (Figure III-7). Si ce paramètre reste constant au cours du temps, ceci peut exprimer la présence du phénomène d'abrasion.

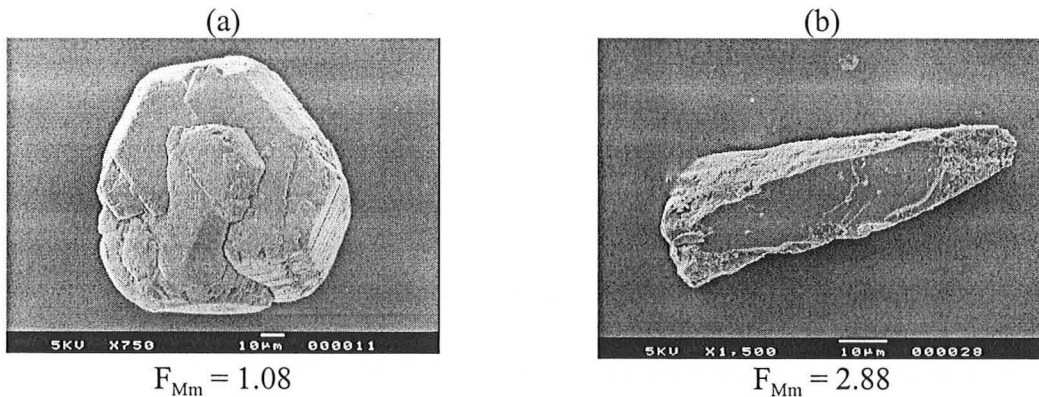


Figure III-7 : (a) une particule d'hydrargillite avant broyage. (b) une particule d'hydrargillite après une minute de broyage.

L'augmentation de la circularité sans augmentation de l'allongement peut être due à de petits fragments arrachés à la surface (écaillage) ou à l'agglomération de fines (Figure III-8).

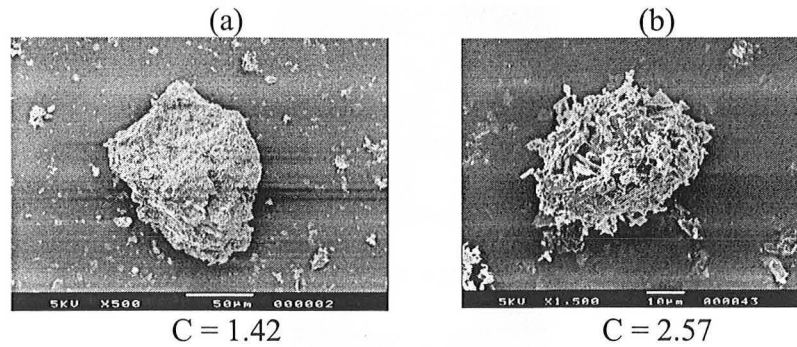


Figure III-8 : (a) une particule de pyrophyllite avant broyage. (b) une particule de pyrophyllite après broyage.

Une augmentation de l'indice de concavité peut être due au phénomène d'écaillage traduisant l'arrachement de quelques morceaux de la surface de particules.

En ce qui concerne la robustesse ( $\Omega_1$ ), sa diminution montre la présence d'un phénomène de cassure (diminution de la compacité des fragments et augmentation de l'allongement).

Une augmentation de  $\Omega_2$  traduit l'arrachement de gros morceaux par un phénomène d'écaillage. Par contre, s'il reste constant, ceci veut dire qu'il n'y a pas eu création de concavités (Partie E).

L'augmentation de la simplicité signifie que la surface des particules devient plus lisse par abrasion. Sa diminution représente l'arrachement de fragments à la surface de la particule mère en laissant de traces d'arêtes (phénomène d'écaillage).

### III.3. OUTILS STATISTIQUES

#### III.3.1. Tests statistiques

Ces tests permettent de comparer différentes populations et de prendre des décisions sur leur similarité. Le logiciel *STATLAB<sup>TM</sup>* (STATlab<sup>TM</sup>, Slp, Ivry-sur-seine) est utilisé. Trois tests nous intéressent : un test sur la forme de la distribution (test U), un test sur les variances (test F) et un test sur les moyennes (test t). Dans cette étude, les variables sont les paramètres morphologiques.

Les trois tests sont basés sur la même hypothèse  $H_0$  définie comme suit :

- $H_0$ :
- Les deux populations suivent la même distribution (test U de Mann Whitney)
  - Les moyennes des deux populations sont égales (test t de Student)
  - Les variances des deux populations sont égales (test F de Fisher)

$H_1$ : est l'hypothèse alternative.

L'analyse peut faire deux erreurs :

\* rejeter  $H_0$  alors qu'elle est vraie (erreur de première espèce); la probabilité correspondante s'appelle niveau de signification et est notée  $\alpha$ .

\* accepter  $H_0$  alors qu'elle est fautive (erreur de deuxième espèce); la probabilité correspondante est notée  $\beta$ . Elle correspond à une décision erronée.

	$H_0$ est vraie	$H_0$ est fausse
Accepter $H_0$	$1-\alpha$	$\beta$
Rejeter $H_0$	$\alpha$	$1-\beta$

On fixe le seuil  $\alpha$  à 1% et on définit les valeurs des seuils critiques comme suit :

$$\alpha_s = 1\%, \alpha_1 = 0.1\% \text{ et } \alpha_2 = 0.05\%$$

Si  $\alpha > \alpha_s$  : les formes des distributions, les moyennes et les écarts-types ne sont pas différents.

Si  $0.1\% < \alpha_s < 1\%$  : les formes des distributions, les moyennes et les écarts-types sont juste significativement différents.

Si  $0.05\% < \alpha_s < 0.1\%$  : les formes des distributions, les moyennes et les écarts-types sont différents.

Si  $\alpha_s < 0.05\%$  : les formes des distributions, les moyennes et les écarts-types sont très différents.

### III.3.1.1. Test non paramétrique de Mann-Whitney

Ce test est destiné à comparer un caractère X dans deux échantillons indépendants A et B issus de deux populations inconnues. Cette comparaison se fait par le biais des rangs des termes des deux échantillons. On notera  $X_1$  le caractère mesuré dans l'échantillon A,  $x_{1k}$  les valeurs de ce caractère dans cet échantillon et  $n_1$  la taille de cet échantillon. De la même manière, on note  $X_2$ ,  $x_{2k}$  et  $n_2$  les informations relatives à l'échantillon B.

$H_0$  :  $X_1$  et  $X_2$  suivent la même distribution.

$H_1$  :  $X_1$  et  $X_2$  ne suivent pas la même distribution.

On rassemble tous les termes des deux échantillons en un échantillon global que l'on classe dans l'ordre croissant. Dans cet échantillon global, on calcule  $R_1$  la somme des rangs des termes appartenant au premier échantillon et  $R_2$  la somme des rangs des termes appartenant au second échantillon.

$$\text{Puis on détermine } U_1 = R_1 - \frac{n_1(n_1 + 1)}{2} \text{ et } U_2 = R_2 - \frac{n_2(n_2 + 1)}{2}.$$

$U_1$  correspond au nombre de couples de la forme  $(x_{1i}, x_{2j})$  tels que, quels que soient i et j variant de 1 à  $(n_1+n_2)$ ,  $x_{2j} < x_{1i}$

$U_2$  correspond au nombre de couples de la forme  $(x_{1i}, x_{2j})$  tels que, quels que soient i et j variant de 1 à  $(n_1+n_2)$ ,  $x_{1i} < x_{2j}$

Dans le cas où il existe K ( $K \geq 1$ ) couples  $(x_{1i}, x_{2j})$  tels que  $x_{1i} = x_{2j}$ , on ajoutera à  $U_1$  et  $U_2$  la correction  $0,5K$ .

$U_i$  ( $i=1, 2$ ) est une variable aléatoire.  $V_i = \frac{U_i - E(U_i)}{s(U_i)}$  où  $E(U_i)$  est l'espérance de  $U_i$  et  $s(U_i)$

son écart-type, est aussi une variable aléatoire.

On note  $U$  le minimum de  $(U_1, U_2)$ , et on calcule  $V_C$  telle que  $V_C = \frac{U - E(U_i)}{s(U_i)}$ .

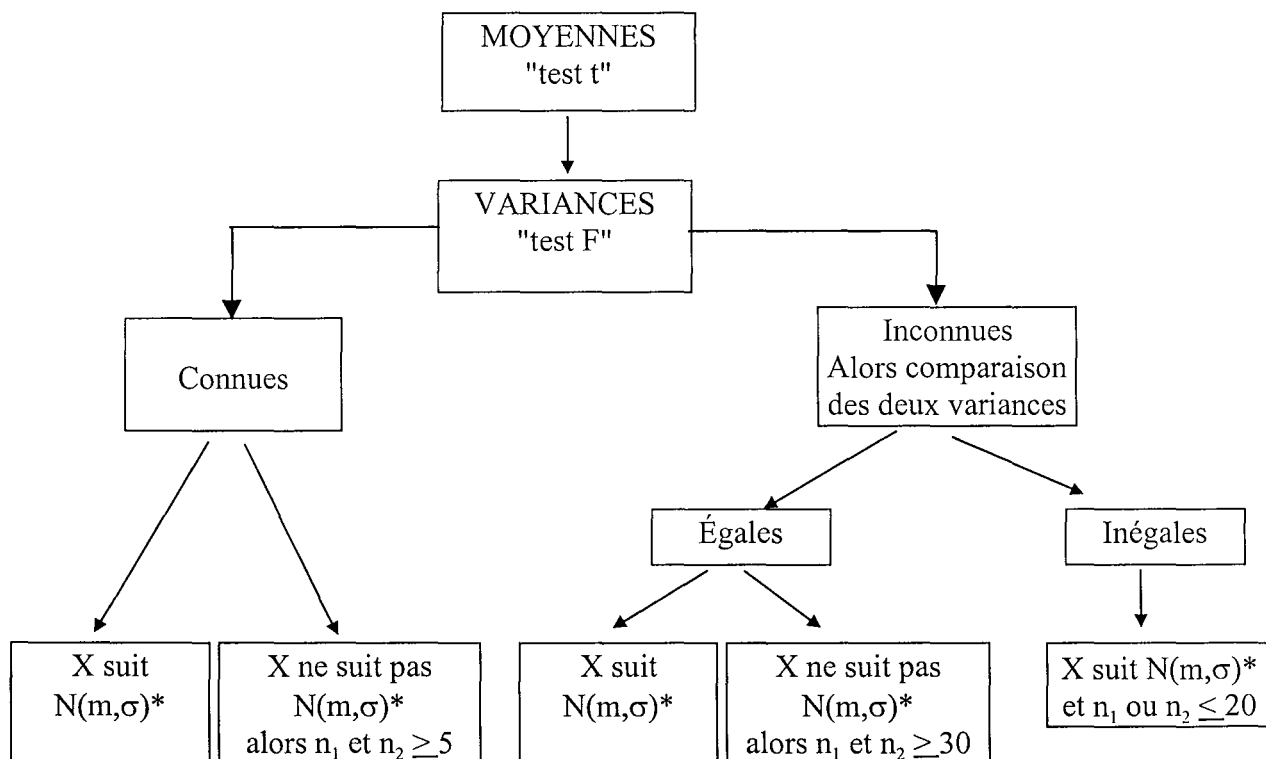
On mesure alors à partir de cette valeur le risque encouru (en terme de probabilité), de rejeter l'hypothèse  $H_0$  alors qu'elle est vraie.

### III.3.1.2. Tests paramétriques de Student "t" et de Fisher-Snedecor "F"

Le test de Student "t" s'applique à deux échantillons dans lesquels on a mesuré un caractère  $X$ . Il est destiné à comparer la différence des deux moyennes de ce caractère à une valeur de référence  $M$ . Souvent, on cherche, avec ce test, à établir que les deux moyennes sont identiques (différence nulle) en prenant comme valeur de référence 0.

On notera  $\sigma_A^2$  et  $\sigma_B^2$  les variances du caractère dans les deux populations,  $m_A$  et  $m_B$  les moyennes. Les tailles des deux échantillons seront notées  $n_A$  et  $n_B$ .

Les contraintes qui s'appliquent à ce test changent selon les informations dont on dispose sur les variances  $\sigma_A^2$  et  $\sigma_B^2$  des deux populations. Le schéma ci-après synthétise les différentes orientations du test.



\*X suit  $N(m, \sigma)$  : X suit une loi normale de moyenne  $m$  et d'écart-type  $\sigma$ .

Dans le cas où les variances sont inconnues et inégales, le test est appelé test d'Aspin-Wech.

Hypothèses: On utilise un test bilatéral:

$H_0$  :  $m_A - m_B = M$  (la différence de moyennes est égale à  $M$ ); on prend  $M = 0$

$H_1$  :  $m_A - m_B \neq M$  (la différence de moyennes est différente de  $M$ ); on prend  $M = 0$



\* Si les deux variances des populations sont connues, on mesure le risque encouru, avec ce critère, de rejeter l'hypothèse  $H_0$  alors qu'elle est vraie. Dans ce cas, la distribution de la variable, dans chacune des populations, suit une loi normale. Si cette condition n'est pas satisfaite, l'effectif de chaque échantillon doit être au moins égal à 5.

- Si le risque est trop important, on ne peut pas se permettre de rejeter l'hypothèse  $H_0$  initiale. On dira alors que la différence des moyennes vaut  $M = 0$

- Si le risque est faible, on peut se permettre de rejeter  $H_0$ . On dira alors que la différence des moyennes est significativement différente de  $M = 0$ .

\* Si les deux variances des populations sont inconnues, on teste si les deux variances estimées sont égales ( $H''_0$ ) ou si elles sont différentes ( $H''_1$ ). On mesure alors le risque  $\alpha_1$  de rejeter à tort cette hypothèse  $H''_0$ .

- Si  $\alpha_1$  est important, on dira que les variances sont égales.

- Si  $\alpha_1$  est faible, on dira que les variances sont inégales.

Ce risque étant calculé, on conclut à l'égalité ou à l'inégalité des deux variances :

Si les variances sont égales, la distribution de la variable, dans chacune des populations, suit une loi normale. Si cette condition n'est pas satisfaite, l'effectif de chaque échantillon doit être au moins égal à 30.

Si les variances sont inégales, la distribution de la variable, dans chacune des populations, suit une loi normale et l'effectif d'un échantillon au moins doit être inférieur à 20.

### III.3.2. Analyse en composantes principales

Le but de l'analyse en composantes principales est de trouver et d'interpréter des relations cachées et complexes entre les individus (et les variables) d'un jeu de données (Einax et coll., 1997). A l'issue d'une telle analyse on représente la matrice initiale de données  $X(m, n)$  avec  $m$  descripteurs et  $n$  éléments dans un espace de dimension  $s$  avec  $s < m$ . Cette méthode produit une projection des objets d'un espace de haute dimension en un espace défini par quelques axes. Elle peut aussi être utilisée comme une méthode graphique de représentation de données multidimensionnelles. Ainsi deux points proches ou à l'inverse éloignés dans l'espace de dimension  $m$  le seront aussi dans l'espace de dimension  $s$ .

**A** : matrice de poids

**F** : matrice de scores

$$\mathbf{X} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{F}$$

$$\begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1n} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{m1} & X_{m2} & \dots & X_{mn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1s} \\ a_{21} & \dots & a_{2s} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & \dots & a_{ms} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \dots & f_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{s1} & f_{s2} & \dots & f_{sn} \end{pmatrix}$$

**X** : matrice de données

**A** : matrice de poids

**F** : matrice de scores

**s** : nombre de facteurs ( $s = m$ )

Une combinaison linéaire des différents facteurs de la matrice **A** avec les coefficients de la matrice **F** permet de retrouver la matrice **X**. Ces facteurs sont de nouvelles variables qui représentent une certaine quantité des descripteurs en ordre décroissant et sont non corrélés. Il est donc possible de réduire la dimension  $m$  du nombre de facteurs en perdant un minimum d'information, cette perte étant résumée par la matrice résiduelle **E**.

$$\mathbf{X} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{F} + \mathbf{E} \text{ avec } (s < m)$$

$$\begin{pmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1n} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{m1} & X_{m2} & \dots & X_{mn} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1s} \\ a_{21} & \dots & a_{2s} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & \dots & a_{ms} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & \dots & f_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ f_{s1} & f_{s2} & \dots & f_{sn} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & \dots & e_{1n} \\ e_{21} & e_{22} & \dots & e_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ e_{m1} & e_{m2} & \dots & e_{mn} \end{pmatrix}$$

**E** : matrice résiduelle obtenue en raison de la réduction de la dimension  
 $s$  : nombre de facteurs ( $s < m$ )

La décomposition est réalisée à partir de la transformation selon les axes principaux de la matrice de corrélation **R**. Cette matrice de corrélation des données brutes est donc le point de départ du calcul. L'algorithme mathématique est la solution d'un problème de valeur propre :

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_1 = \lambda_1 \cdot \mathbf{e}_1$$

$$\mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_2 = \lambda_2 \cdot \mathbf{e}_2$$

...

**R** : matrice de corrélation

$\mathbf{e}_i$  : vecteurs propres

$\lambda_i$  : valeurs propres

Avec  $r_{uv} = \frac{SS_{uv}}{\sqrt{SS_{uu}SS_{vv}}}$ ,  $SS_{uu}$  et  $SS_{vv}$  étant les variances des variables  $u$  et  $v$ , et  $SS_{uv}$  étant la covariance des variables  $u$  et  $v$  :

$$SS_{uu} = \sum_{i=1}^n (u_i - \bar{u})^2$$

$$SS_{vv} = \sum_{i=1}^n (v_i - \bar{v})^2$$

$$SS_{uv} = \sum_{i=1}^n (u_i - \bar{u})(v_i - \bar{v})$$

La solution de ce problème se ramène à résoudre l'équation caractéristique :  $|\mathbf{R} - \lambda\mathbf{I}| = 0$

A partir des valeurs propres, on peut trouver les vecteurs propres  $\mathbf{e}_i$ . Les propriétés suivantes sont essentielles:

- Les valeurs propres sont une mesure de la variance extraite de la variance totale  $s_{\text{total}}^2$ , exprimée par la matrice de corrélation **R**.
- Les valeurs propres sont rangées par ordre décroissant  
 $\lambda_1 > \lambda_2 > \lambda_3 > \dots > \lambda_m$
- La somme des valeurs propres est égale au nombre de descripteurs  $m$  ( $\sum_{j=1}^m \lambda_j = m$ ).
- Les vecteurs propres contiennent les coefficients non normés dans la matrice **A** : ce sont les poids des descripteurs originaux dans les nouvelles variables (facteurs).

La fraction de variance du facteur j est :  $\frac{s_j^2}{s_{\text{total}}^2} = \frac{\lambda_j}{m}$

Dans la plupart des cas on cherchera à se limiter à deux composantes principales, car la représentation dans un seul plan est plus facile à utiliser. Cela est vrai à condition que la contribution des deux premières composantes principales soit supérieure à un certain seuil (par exemple 90 % de la variabilité totale). Si ce n'est pas le cas il faudra considérer trois voire plus de composantes principales. En parallèle on obtient des équations qui relient les variables initiales aux composantes principales: l'examen de ces relations permet de juger de l'importance de telle ou telle variable.

### III.4. METHODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

La préparation des échantillons est toujours une étape critique, car elle conditionne le traitement d'images qui sera fait par la suite. En vue de l'observation au microscope électronique à balayage, elle nécessite une déshydratation des échantillons humides à cause du vide régnant dans l'appareil. Quatre méthodes de séchage ont été testées et comparées avec l'échantillon brut se trouvant dans son état sec (voir annexe 2). Les quatre méthodes de séchage testées sont :

- air ambiant
- air chaud
- lyophilisation
- utilisation d'un superabsorbant

La méthode la plus fiable est celle utilisant le superabsorbant. La méthode du séchage à air ambiant a aussi donné de bons résultats.

Un problème est présent en utilisant le superabsorbant; ce problème est l'existence de particules résultantes de l'adsorption du superabsorbant sur les particules d'hydrargillite, comme il est montré sur la Figure III-9. Ces particules -composées de la poudre et de l'absorbant- sont nombreuses et rares sont les particules d'hydrargillite individuelles.

Pour la suite du travail avec les suspensions obtenues par broyage, nous utilisons la méthode la plus efficace qui est le séchage à air ambiant.

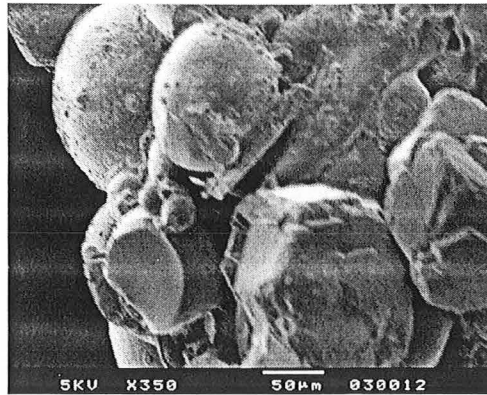


Figure III-9 : Un agglomérat de particules et superabsorbant.

Après l'étape de la déshydratation, les particules doivent être bien étalées sur un support afin d'effectuer une mesure sur des images de particules individuelles. L'obtention des images de particules isolées est assurée par le dispositif suivant (Figure III-10).

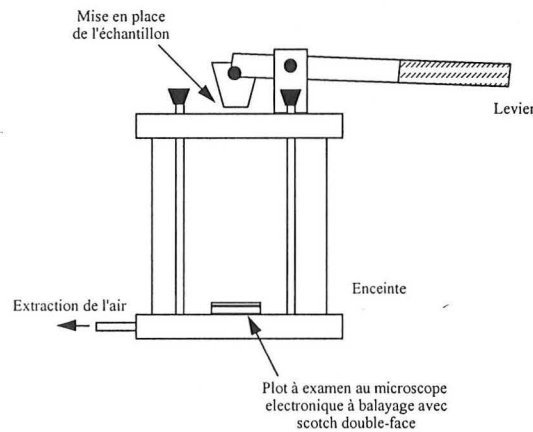


Figure III-10 : Dispositif servant à préparer les échantillons en vue de leur observation par microscopie électronique à balayage.

Ce dispositif résout le problème de la mauvaise dispersion des particules sur les plots : un support recouvert de ruban adhésif double face est placé dans l'enceinte. On réalise le vide dans celle-ci, puis on effectue une pression sur le levier. Cela entraîne la chute des particules et leur dispersion dans l'enceinte. Elles vont alors se déposer sur le support et s'y fixer. L'ensemble support-particules projetées est ensuite métallisé. Cette opération consiste à déposer une fine couche d'or-palladium qui assure une conductivité superficielle pour écouler les charges.

**PARTIE C**

**CARACTERISATION DE LA FORME DES  
PRODUITS NON BROYES**





# TABLE DES MATIERES

<b>I. CAS DES POUDRES D'ALUMINES ET D'HYDRARGILLITES .....</b>	<b>89</b>
I.1. ÉTUDE MORPHOLOGIQUE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE .....	89
I.1.1. <i>Analyse de la taille</i> .....	89
I.1.2. <i>Analyse de la silhouette</i> .....	92
I.1.3. <i>Analyse de la surface</i> .....	95
I.1.4. <i>Analyse par test non paramétrique</i> .....	97
I.2. ETUDE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE (MO) .....	98
I.2.1. <i>Comparaison entre le microscope électronique et le microscope optique</i> .....	98
I.2.2. <i>Analyse de la structure interne</i> .....	102
I.3. TEST D'IMPACT .....	104
I.4. CARACTÉRISATION DE LA POROSITÉ .....	106
I.4.1. <i>Volume des pores</i> .....	106
I.4.2. <i>Distribution des tailles des pores</i> .....	108
<b>II. TEST D'ÉCHANTILLONNAGE .....</b>	<b>111</b>
II.1. REPRESENTATIVITE D'UN ECHANTILLON .....	112
II.2. NOMBRE DE PARTICULES ANALYSEES .....	115
<b>III. CARACTÉRISATION DE LA MORPHOLOGIE DES AUTRES MINÉRAUX .....</b>	<b>117</b>
III.1. ANALYSE DE LA TAILLE .....	117
III.2. ANALYSE DE LA SILHOUETTE ET DE L'ETAT DE SURFACE .....	119
III.2.1. <i>La barytine</i> .....	119
III.2.2. <i>Les autres minéraux</i> .....	121
<b>IV. CONCLUSION .....</b>	<b>124</b>





Dans cette partie, nous avons choisi de présenter l'étude de la caractérisation des poudres non broyées. En ce qui concerne les alumines et les hydrargillites, une étude morphologique approfondie a été effectuée en utilisant deux microscopes, optique et électronique à balayage. La caractérisation de la porosité par le biais d'un porosimètre à mercure complète l'étude en évaluant la distribution des tailles des pores. L'étude de la forme des autres produits est aussi nécessaire avant d'étudier leurs comportement vis-à-vis de la fragmentation. Il s'agit du talc, de la pyrophyllite, de la barytine, de l'hématite, de la fluorine, du calcaire et du mélange barytine-fluorine. Compte tenu de la lourdeur de certaines méthodes, il n'a pas toujours été possible, malheureusement, de caractériser complètement toutes les poudres. Une méthode d'échantillonnage très soignée a été mise au point et validée afin d'éviter des doutes sur la représentativité d'un échantillon et sur l'efficacité de la méthode de caractérisation par analyse d'images.

## **I. CAS DES POUDRES D'ALUMINES ET D'HYDRARGILLITES**

### **I.1. ÉTUDE MORPHOLOGIQUE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE**

#### **I.1.1. Analyse de la taille**

Quatre diamètres sont représentés sur la Figure I-1: le diamètre moyen en volume obtenu par granulométrie laser ( $D_{50}$ ) et le diamètre équivalent obtenu par analyse d'images ( $D_{eq}$ ) correspondant à chaque échantillon (Figure I-1.a), le diamètre du tamis ( $D_t$ )\* et le Férét minimal ( $F_{min}$ ) sur la Figure I-1.b. L'ensemble des diamètres ( $D_{50}$ ,  $D_{eq}$ ,  $D_t$ ,  $F_{min}$ ) varie entre 60 et 120  $\mu\text{m}$ . Ceci correspond à une classe granulométrique assez large.

---

\* Tamisage effectué à l'Université de Technologie de Compiègne.

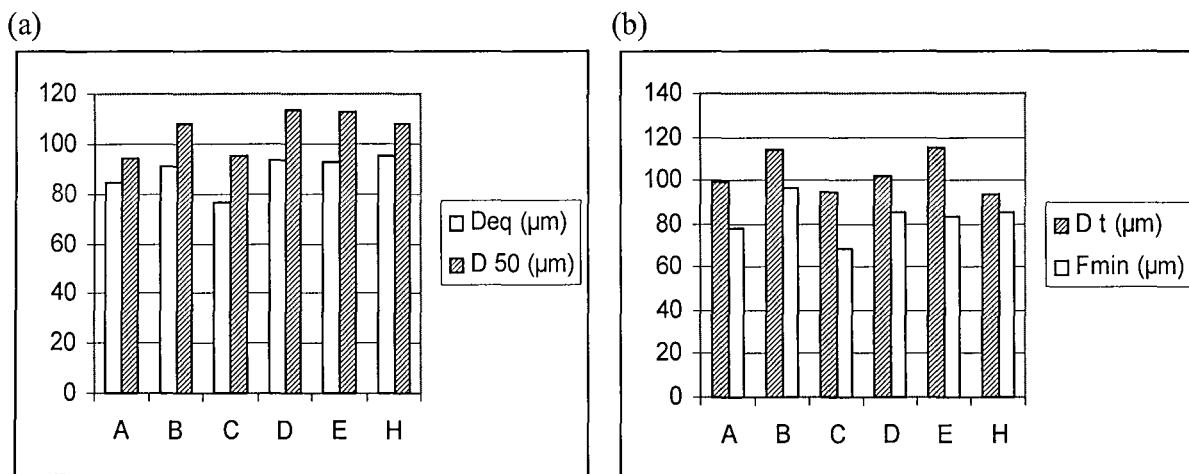


Figure I-1 : Représentation des différents diamètres de six échantillons. (a)  $D_{50}$  et  $D_{eq}$ . (b)  $D_t$  et  $F_{min}$ .

La tentation est grande de comparer les résultats obtenus par analyse d'images avec ceux obtenus par d'autres méthodes. C'est toujours un exercice difficile. L'analyse d'images est basée sur l'analyse de la surface projetée des particules et elle donne des distributions en nombre mais pas en volume ou en poids.

Les particules auront tendance dans la majorité des cas à reposer sur leur face la plus stable du point de vue mécanique (Pons et coll., 1999; Guigon et coll., 1998). Cela dépend en partie de la nature de la surface (adhésive ou non) sur laquelle l'échantillon est disposé. Considérons un parallélépipède avec une hauteur variable  $h$  (Figure I-2). Son diamètre médian en volume,  $D_v$ , donné par le granulomètre laser est exprimé comme suit :

$$D_v = \sqrt[3]{\frac{6a^2 h}{\pi}} \text{ tel que le volume est } V = a^2 h.$$

Dans un cas particulier où l'objet est un cube,  $D_v$  devient :  $D_v = a \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}}$

Même avec une hauteur variable, la surface apparente observée par une vue de dessus (surface projetée) reste inchangée et le diamètre équivalent devient :  $D_{eq} = \frac{2a}{\sqrt{\pi}}$

La forme d'un cube ne peut être différenciée, par analyse d'images, de celle d'une plaquette de même côté de longueur  $a$ . Le diamètre équivalent ne prend pas en compte le paramètre de l'épaisseur: il est constant quelle que soit la valeur de cette épaisseur  $h$  ( $h < a$ ). Par contre le diamètre en volume,  $D_v$ , est dépendant de  $h$  (Figure I-3).

Les deux diamètres,  $D_{eq}$  et  $D_v$ , donnés respectivement par l'analyse d'images et par le granulomètre laser, peuvent être utilisés ensemble afin d'analyser le changement dans la forme des objets.

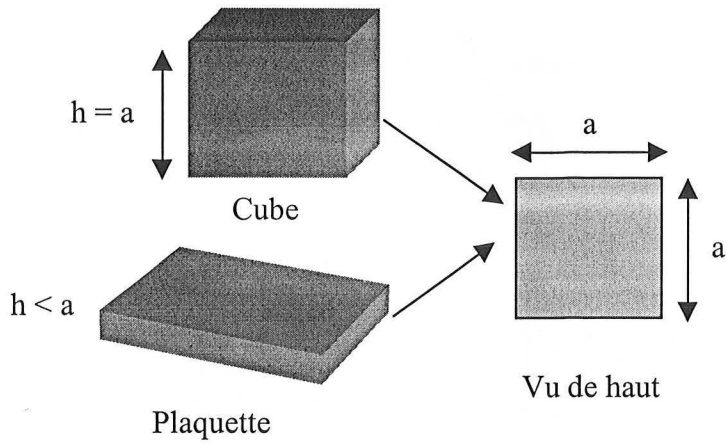


Figure I-2 : Effet de la forme de la particule dans la comparaison entre les différents diamètres.

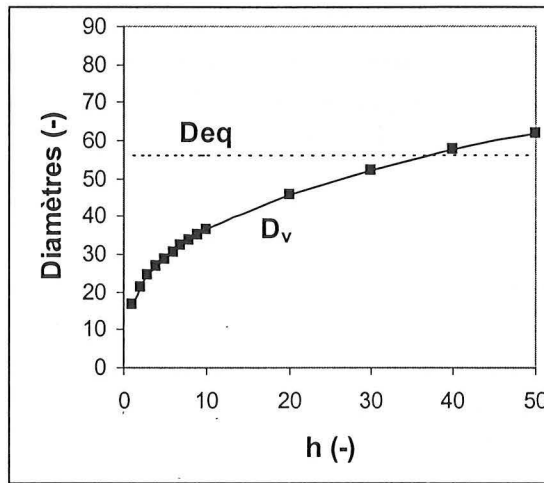


Figure I-3 : Relation entre diamètre équivalent et diamètre médian, cas d'un parallépipède (Pons et coll., 1999).

De façon similaire la comparaison avec le tamisage est elle aussi délicate. L'exemple de la plaquette peut être de nouveau utilisé: la longueur de la diagonale et la largeur de sa face supérieure représentent  $F_{max}$  et  $F_{min}$  respectivement. Cependant, durant le tamisage l'épaisseur,  $e$ , et le Férét minimal,  $F_{min}$ , deviennent des paramètres importants (Figure I-4). Pour un tamis de maille carrée ou circulaire de taille  $D_t$ , le diamètre équivalent devient toujours supérieur à  $D_t$ . Il vaut mieux comparer  $F_{min}$  et  $D_t$ :

$$\text{Maille carrée : } D_t \leq F_{min} \leq \sqrt{2} D_t$$

$$\text{Maille circulaire : } F_{min} \leq D_t \text{ et } D_t = \sqrt{F_{min}^2 + e^2}$$

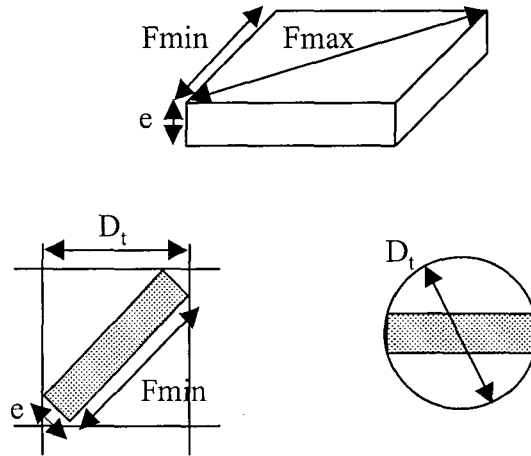


Figure I-4 : Lien entre diamètre du tamis et paramètres de taille obtenus par analyse d'images.

Pour toutes les hydrargillites, le diamètre équivalent est légèrement inférieur au diamètre moyen en volume (Figure I-1.a). Les particules ne sont pas sous forme de plaquette. Le diamètre du tamis est aussi légèrement supérieur au Férét minimal (Figure I-1.b). On peut dire que de façon générale les particules initiales d'hydrargillite sont assez compactes et peuvent être assimilées à des sphères.

### I.1.2. Analyse de la silhouette

L'analyse d'image nous a permis l'obtention de différents facteurs morphologiques. Nous présentons ci-dessous les histogrammes des moyennes et des écarts-types de chaque paramètre de la morphologie 2D pour six échantillons (Figure I-5, Figure I-6, Figure I-7). L'analyse des autres échantillons est présentée en annexe 4.

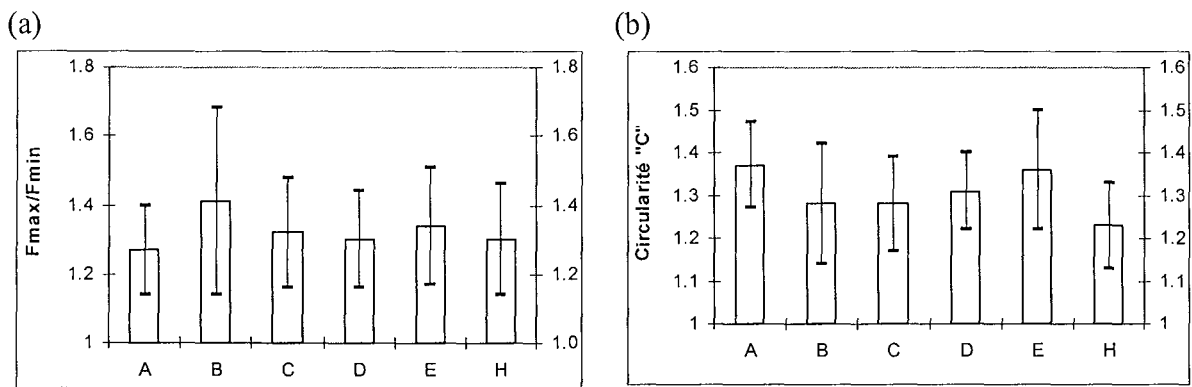


Figure I-5 : Caractérisation de la morphologie 2D : (a) Allongement ; (b) Circularité. Les barres représentent un écart de  $\pm$  écart-type autour de la moyenne.

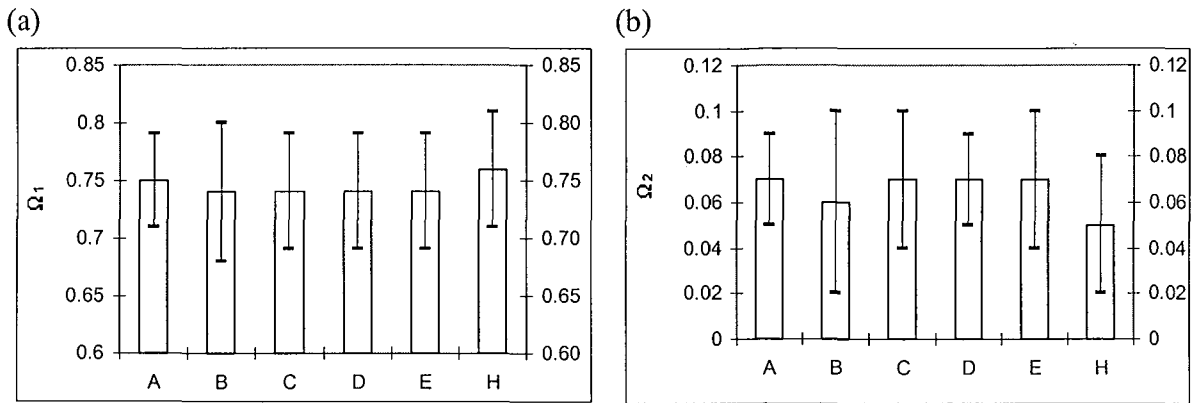


Figure I-6 : Caractérisation de la morphologie 2D : (a) Robustesse  $\Omega_1$  ; (b) Large concavité  $\Omega_2$ . Les barres représentent un écart de  $\pm$  écart-type autour de la moyenne.

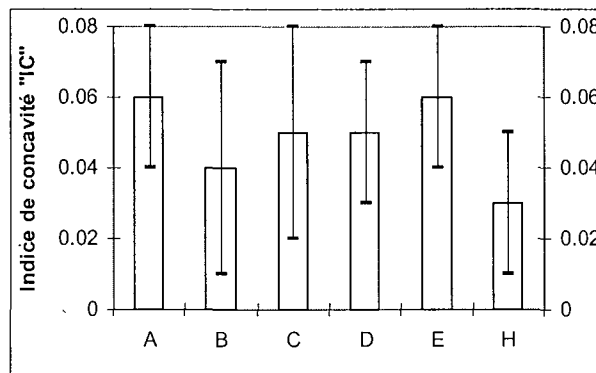


Figure I-7 : Caractérisation de la morphologie 2D : Indice de concavité IC. Les barres représentent un écart de  $\pm$  écart-type autour de la moyenne.

Les particules ont en général une forme ellipsoïdale ou presque sphérique avec un facteur d'allongement égal à 1.3 et un facteur de robustesse de 0.75 (les facteurs d'allongement et de robustesse d'une sphère sont de 1 et 0.8 respectivement).

La circularité d'un ellipsoïde d'allongement de 1.3 est de 1.04. La différence entre ces deux valeurs théoriques et expérimentales provient des concavités et des rugosités des particules.

Les particules mosaïques (A, C, D et E) ont des descripteurs de concavités ( $\Omega_2$  et IC) un peu plus grands que les particules radiales (B et H).

Cette comparaison est insuffisante et pour une meilleure précision dans la description de la forme de ces produits une étude statistique plus approfondie a été effectuée grâce à l'analyse en composantes principales (Figure I-8). Les variables considérées initialement sont :  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ , C,  $F_{Mm}$  et IC.

La Figure I-8.a montre que les trois paramètres (C, IC,  $\Omega_2$ ) ont une signification similaire. Ils traduisent respectivement la circularité, l'indice de concavité et la plus grande concavité inscrite sur la silhouette. Par ailleurs, l'allongement et la robustesse ( $F_{Mm}$  et  $\Omega_1$ ) qui, parfois, peuvent avoir la même signification sont, dans ce cas, très différents : cela traduit l'importance des concavités dans la comparaison des poudres.

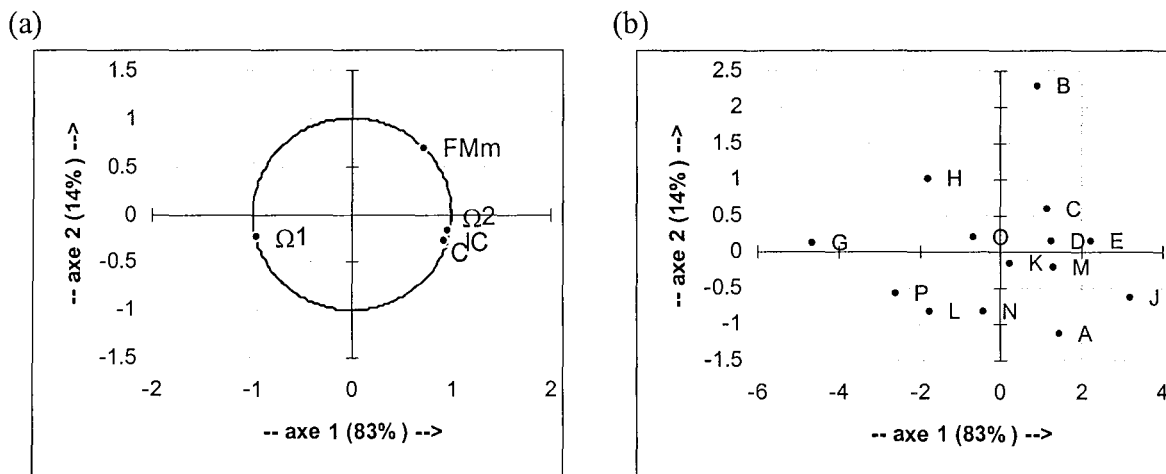


Figure I-8 : Morphologie de tous les échantillons en analyse en composante principale suivant les deux premières composantes principales. (a) Représentation des paramètres "variables", (b) Représentation des échantillons "individus".

Deux groupes de poudres se distinguent de façon très nette au niveau de l'analyse de la silhouette présentée sur la Figure I-8.b. Le groupe des radiales (B, H et G) se situe en haut de la figure alors que celui des mosaïques se situe dans le bas.

G et A sont deux poudres qui ont des positions très éloignées l'une par rapport à l'autre dans le plan de l'ACP. Elles ont donc des silhouettes très différentes.

A et H sont deux alumines de silhouettes différentes (Figure I-8). B et G sont une alumine et une hydrargillite de formes radiales relativement éloignées dans le plan de l'ACP. Ceci montre l'existence de différentes formes radiales. De même pour le groupe des mosaïques, différents degrés de mosaïcité existent d'après la position de E par rapport à P.

Le diagramme  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  (Figure I-9) donne peu d'informations sur la robustesse des particules du fait que l'intervalle de celle-ci varie entre 0.73 et 0.78 pour l'ensemble des poudres.

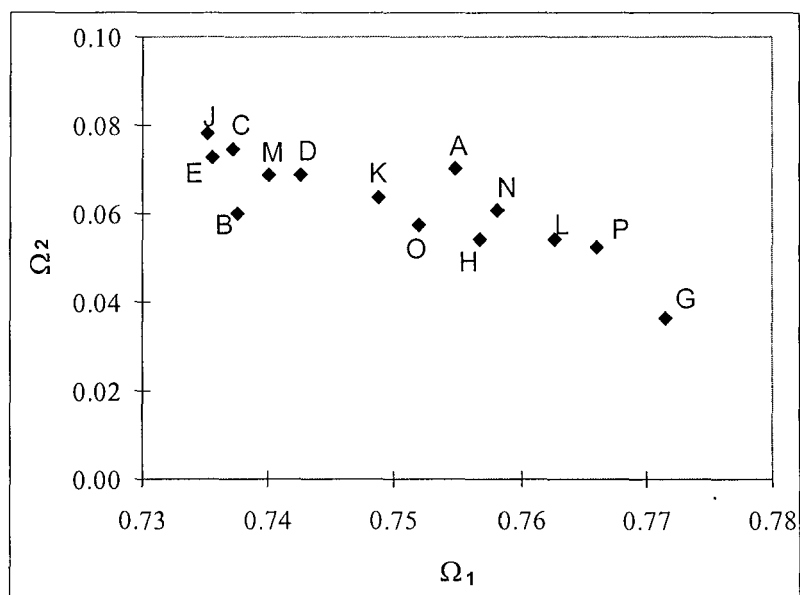


Figure I-9 : Représentation de  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  de toutes les poudres analysées.

### I.1.3. Analyse de la surface

L'analyse de l'état de surface des particules complète l'étude de la silhouette en donnant plus de détails sur la forme et en quantifiant l'information concernant l'existence des différences de mosaïcité ou de radiabilité des poudres, apparaissant au niveau des facettes.

La Figure I-10 présente les caractéristiques des poudres liées à leur état de surface. Une différence claire est observée entre les particules radiales (B et H) et les autres particules.

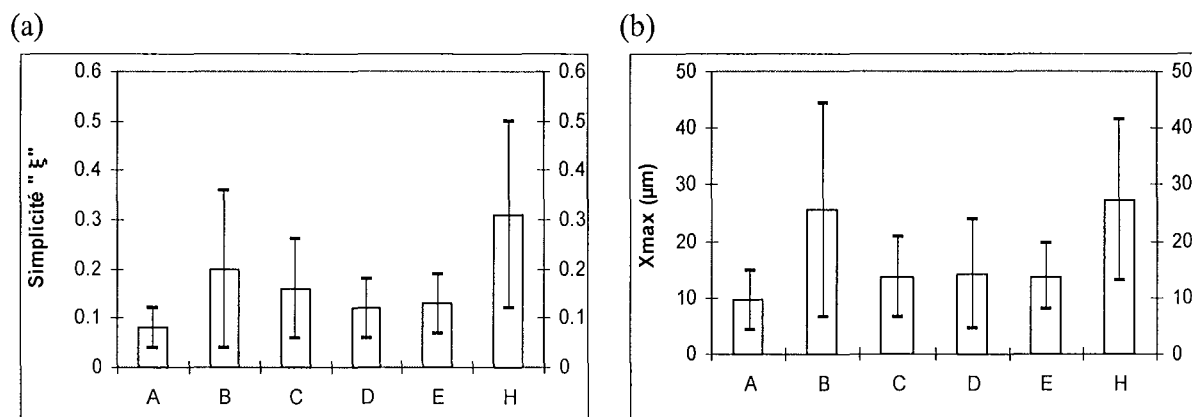


Figure I-10 : Caractérisation de la morphologie 3D: (a) Simplicité  $\xi$ ,  
(b) Côté du grand carré  $X_{max}$ .

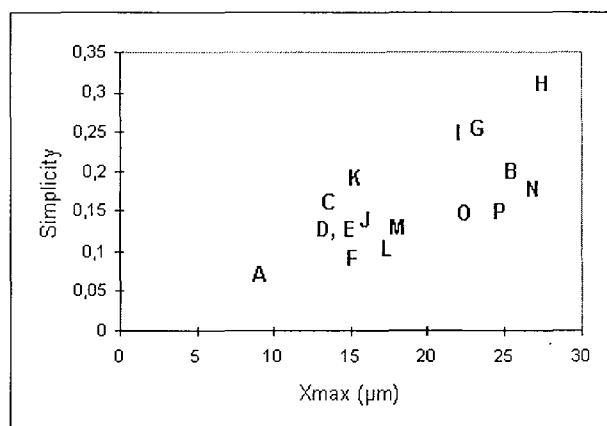


Figure I-11 : Simplicité en fonction de  $X_{max}$  pour toutes les poudres.

Sur la Figure I-11 nous représentons la simplicité en fonction de  $X_{max}$ . Ce sont deux facteurs très importants qui semblent être liés afin de décrire la structure des échantillons. Les hydrargillites radiales sont plus simples et ont de plus larges facettes que les hydrargillites mosaïques. Les échantillons B, H et G de type radial sont caractérisés par de fortes valeurs des deux paramètres; simplicité et  $X_{max}$ , alors que A et F de type mosaïque ont de faibles valeurs des deux paramètres.

D'autre part nous pouvons aussi distinguer les sous-groupes; les radiales arrondies sont moins simples que les radiales et elles ont de facettes peu larges. Les poudres de type "mosaïque ++"

ou "mosaïque +", sont beaucoup moins simples que les poudres de type mosaïque et elles ont de petites facettes.

Les valeurs des moyennes ne sont pas toujours suffisantes. La Figure I-12 présente l'histogramme de distribution de la simplicité " $\xi$ " de deux poudres K et C. Bien que les valeurs moyennes de leurs valeurs de simplicité soient proches comme le montre l'analyse en composantes principales (Figure I-13) elles n'ont pas des distributions similaires.

Des graphiques en annexe 4 donnent les distributions du paramètre de la simplicité et de  $X_{\max}/Deq$  de l'ensemble des échantillons : pour les poudres de type mosaïque, C et N présentent des distributions plus larges que celles de A et L.

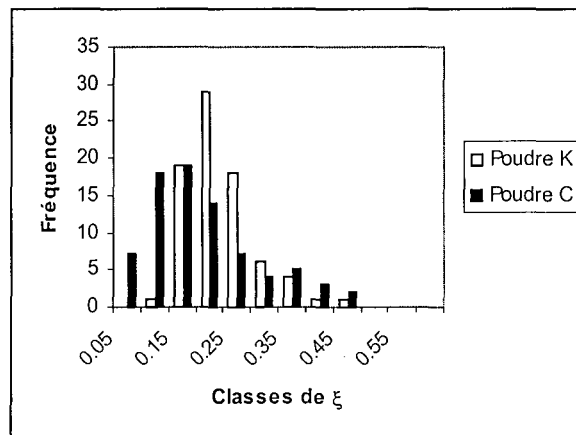


Figure I-12 : Histogramme de distribution du paramètre de la simplicité " $\xi$ " de deux poudres K et C.

Les distributions du facteur de la simplicité ont été caractérisées par les quatre paramètres suivants :

- Pourcentage des particules avec  $\xi \leq 0.1$
- Pourcentage des particules avec  $\xi \leq 0.3$
- Moyenne
- $\Delta$  = moyenne - mode

Ces paramètres sont utilisés comme étant des variables dans l'analyse en composantes principales et sur la Figure I-13 nous montrons la localisation de chaque type de poudre dans le plan f1-f2 (les deux premières composantes principales). Les deux poudres C et N apparaissent très proches, mais elles sont éloignées dans le plan f2-f3 (f3 est la troisième composante principale).

Le classement des poudres peut être effectué selon leurs mosaïcité (ou radiabilité) : la poudre P est moins mosaïque que la poudre A et plus mosaïque que la poudre K. L'augmentation de ce degré, mosaïcité ou radiabilité, est indiquée selon le sens de la flèche de Figure I-13.



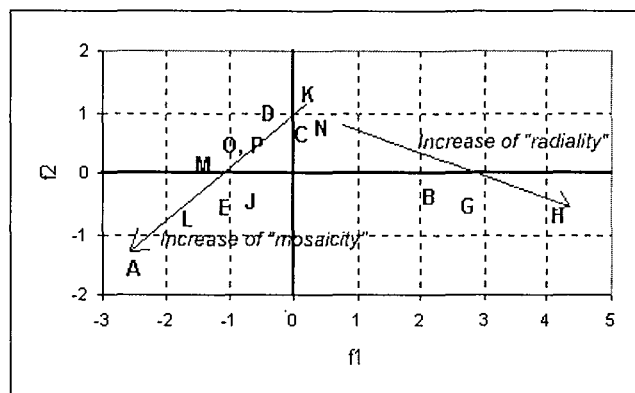


Figure I-13 : Localisation des poudres dans le plan des deux premières composantes principales.

#### I.1.4. Analyse par test non paramétrique

Des moyennes proches et des distributions différentes ne rendent pas facile l'analyse des résultats. Le test non paramétrique de Mann-Whitney complète l'analyse en composantes principales et apporte plus de précision sur la comparaison entre les formes des distributions des différents paramètres. Nous présentons les valeurs du facteur  $\alpha$  dans le Tableau I-1, résultats de la comparaison des échantillons A, B, C, D, E, H deux à deux.

Tableau I-1 : Comparaison entre les échantillons par évaluation du paramètre  $\alpha$  du test de Mann-Whitney.

	<b>Fmax</b>	<b>C</b>	<b>F<sub>Mm</sub></b>	<b><math>\Omega_1</math></b>	<b><math>\Omega_2</math></b>	<b>IC</b>	<b><math>\xi</math></b>	<b>Xmax</b>
A-B	0	0	<b>0.10</b>	<b>4.30</b>	0.04	0	0	0
A-C	0	0	<b>4.20</b>	<b>1.00</b>	44	0.89	0	0
A-D	2.2	0.01	<b>14</b>	<b>4.00</b>	46	6.80	0	0
A-E	0.16	25	<b>0.70</b>	<b>1.50</b>	10	16	0	0
A-H	0.08	0	<b>27</b>	<b>28</b>	0	0	0	0
B-C	0	50	<b>3.30</b>	<b>39</b>	0.05	0.05	<b>23</b>	0
B-D	0.01	5.70	<b>0.80</b>	<b>38</b>	0.07	0	0.62	0
B-E	0.01	0.01	<b>15</b>	<b>36</b>	0	0	1.20	0
B-H	0	1.30	<b>0.70</b>	<b>2.5</b>	43	19	0	5.50
C-D	0.03	0.49	<b>23</b>	<b>24</b>	37	13	0.62	40
C-E	0	0	<b>21</b>	<b>49</b>	21	0.11	0.94	35
C-H	0	0.17	<b>15</b>	<b>0.5</b>	0	0	0	0
D-E	38	0.35	<b>80.1</b>	<b>22</b>	7.6	0.82	46	22
D-H	36	0	<b>31</b>	<b>1.7</b>	0	0	0	0
E-H	49	0	<b>5</b>	<b>0.70</b>	0	0	0	0

On rappelle que le seuil  $\alpha$  est fixé à 1% et que les valeurs des seuils critiques sont (§III.3., Partie B):

$$\alpha_s = 1\%, \alpha_1 = 0.1\% \text{ et } \alpha_2 = 0.05\%$$

Si  $\alpha > \alpha_s$  : Les formes des distributions ne sont pas différentes.

Si  $0.1\% < \alpha_s < 1\%$  : Les formes des distributions sont juste significativement différentes.

- Si  $0.05\% < \alpha_s < 0.1\%$  : Les formes des distributions sont différentes.  
 Si  $\alpha_s < 0.05\%$  : Les formes des distributions sont très différentes.

L'intérêt de cette analyse est l'identification des échantillons de distributions différentes dont les moyennes sont proches.

Tous les facteurs  $\alpha$  correspondants à l'allongement ( $F_{Mm}$  et  $\Omega_1$ ) sont supérieurs ou égaux à 0.1. Les distributions de ces deux paramètres ne sont pas différentes ou sont peu différentes. En ce qui concerne la circularité et les facteurs de concavités relatives ( $C$ ,  $IC$ ,  $\Omega_2$ ), les facteurs  $\alpha$  correspondants sont en accord avec les résultats de l'ACP (Figure I-8), en terme de similarité ou de dissimilarité entre toutes les poudres.

Pour le paramètre de la simplicité  $\xi$ , le facteur  $\alpha$  est égal à 23% en comparant la poudre B à la poudre C. Ceci peut être trompeur et doit être manipulé avec attention. Les poudres B (radiale) et C (mosaïque) ont des simplicités voisines et les deux distributions ont la même forme, ce qui explique cette forte valeur ( $\alpha = 23\%$ ), mais la valeur de  $X_{max}$  (taille des facettes) est très différente.

Les facteurs  $\alpha$  du paramètre  $X_{max}$  sont en parfait accord avec les résultats de la Figure I-11 et avec l'information initiale qu'on dispose sur la forme des produits. Ils permettent aussi de mettre plus en évidence les histogrammes des distributions de  $X_{max}/Deq$  présentés en annexe 4.

## I.2. ETUDE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE (MO)

Nous étudions la forme des poudres dont les images sont obtenues par la microscopie optique. Le microscope optique est d'une utilisation plus simple que le microscope électronique et ne nécessite pas de préparation particulière des échantillons. Les paramètres caractérisant la morphologie bidimensionnelle sont définis de la même façon que ceux de la microscopie électronique. Une comparaison peut alors être faite entre ces paramètres macroscopiques.

### I.2.1. Comparaison entre le microscope électronique et le microscope optique

Nous comparons les résultats de la morphologie bidimensionnelle des échantillons dont les images sont obtenues par la microscopie optique et la microscopie électronique. Les descripteurs sont définis de la même façon dans les deux cas. Chaque descripteur dont l'image est obtenue par le microscope électronique est représenté en fonction de celui dont l'image est obtenue par le microscope optique (Figure I-14).

Pour la circularité (Figure I-14.a), une poudre de type radial (B) et une autre de type mosaïque (D) sont éloignées de la première diagonale. Les autres poudres (A, N, L et G) de forme radiale et mosaïque en sont proches.

Pour l'allongement (Figure I-14.b), l'ensemble des poudres se trouve proches de la première diagonale sauf la poudre B.

Pour les autres paramètres (Figure I-14 (c, d et e)), l'ensemble des poudres se trouve dans des positions éloignées de la première diagonale.

Les descripteurs de la morphologie bidimensionnelle diffèrent assez sensiblement selon qu'on utilise un microscope électronique ou optique sauf pour l'allongement. Ce résultat ne dépend pas de la structure des particules (mosaïque ou radiale).

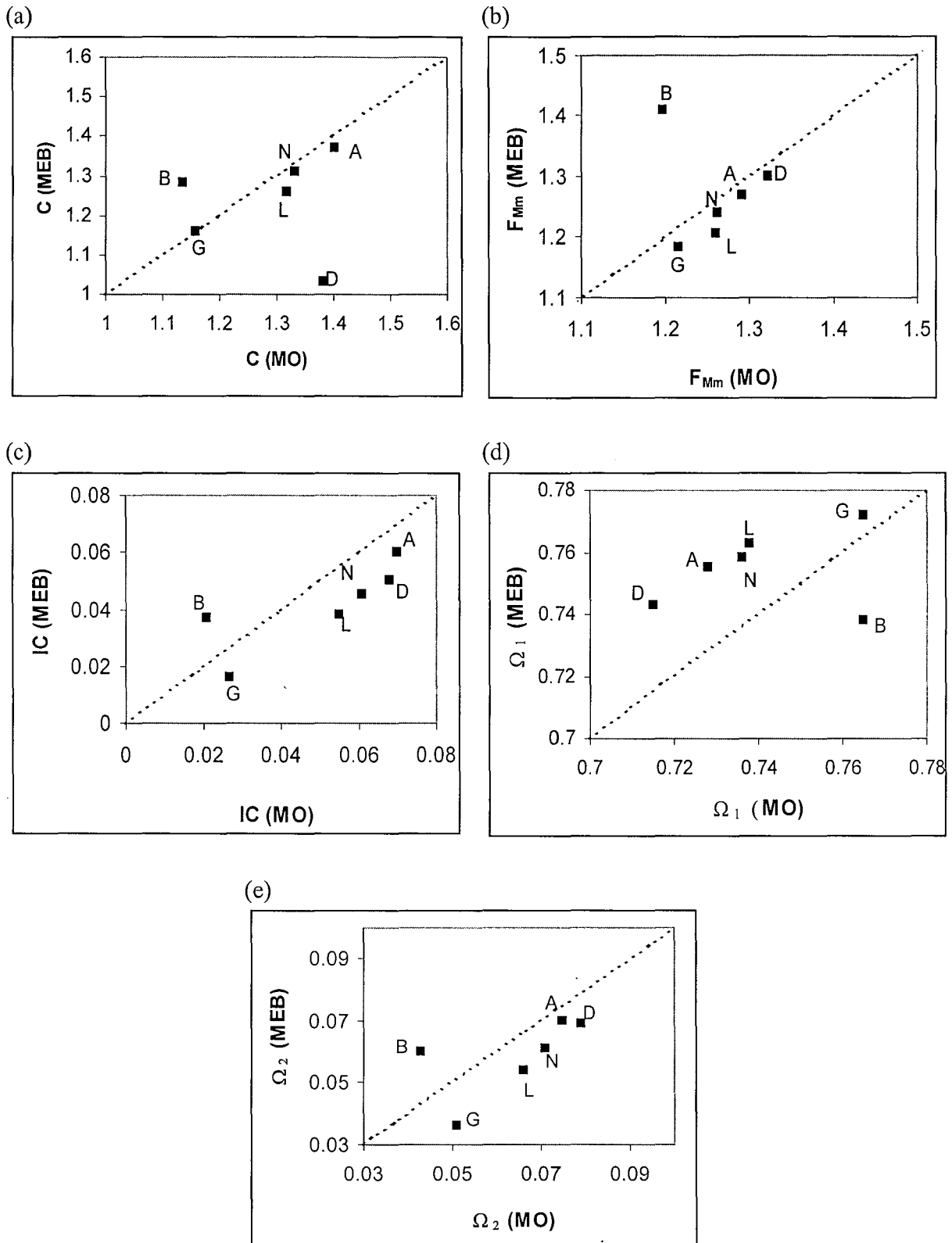


Figure I-14 : Comparaison entre les différents descripteurs 2D obtenus par les deux microscopes. (a) C, (b)  $F_{Mm}$ , (c) IC, (d)  $\Omega_1$ , (e)  $\Omega_2$ .

La représentation de  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  (Figure I-15) montre la divergence entre les résultats obtenus par la microscopie optique et la microscopie électronique. Le groupe des poudres radiales (MO et MEB) se distingue en bas et à droite du graphique. Le groupe des mosaïques (MO) se distingue en haut et à gauche du graphique. Celui des mosaïques (MEB) se distingue entre les deux groupes précédents.

Bien que les résultats soient différents en utilisant les deux appareils d'acquisition, l'augmentation du degré de mosaïcité ou de radiabilité est respectée dans les deux cas :

- Dans le groupe des mosaïques MO, l'augmentation du degré de mosaïcité en fonction de la poudre est comme suit : L, N, A et D.
- Dans le groupe des mosaïques MEB, l'augmentation du degré de mosaïcité en fonction de la poudre est la même que celle des mosaïques MO (L, N, A et D).

Le classement des poudres selon leurs formes est alors conservé.

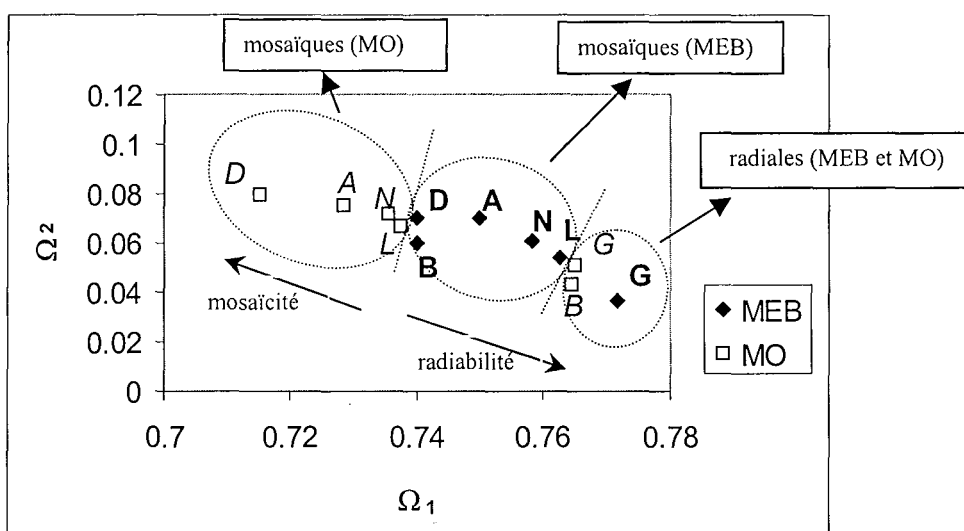


Figure I-15 : Représentation de  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$ .

Quantitativement les résultats sont différents, mais les deux appareils permettent de caractériser qualitativement la même forme.

L'utilisation de la microscopie électronique ou optique a un effet sur la mesure de la forme bidimensionnelle des particules. La différence peut venir de la façon dont on définit le contour. Dans l'étape du traitement des images provenant du microscope optique, les frontières entre l'objet et le fond de l'image sont tracées manuellement et cela introduit un lissage. La Figure I-16.a montre que les bords des particules ne sont pas bien lisibles. Des erreurs peuvent être faites au niveau de cette étape de séparation manuelle entre l'objet et le fond. Ceci diminue la précision des résultats.

De plus, nous ne disposons pas d'un vrai microscope à polarisation. Il s'agit seulement d'un microscope optique avec filtre polariseur. Quelques images (Figure I-17) sont obtenues en utilisant un vrai microscope polarisant (Leica MZ12) d'acquisition récente par le laboratoire. L'utilisation de ce dernier appareil pourrait avoir un effet bénéfique sur les résultats du fait que les contours dans ce cas sont bien définis (bien que la résolution soit moins bonne).

Le choix de l'appareil d'acquisition des images dépend des paramètres suivants :

- Taille des particules : Au cours du broyage, la taille des particules diminue jusqu'au micromètre. La visualisation des images des particules de telle taille n'est pas possible avec le microscope optique.
- Netteté de l'image et précision des résultats : Une confusion entre le fond et le bord de la particule est une source d'erreur fréquemment présente dans le cas de la microscopie optique. C'est le mauvais côté de l'utilisation de l'aniline, qui est par contre nécessaire pour limiter les phénomènes de réfraction sur les interfaces optiques. On peut cependant noter sur la Figure III-4 (Partie B) qu'en absence d'aniline, la définition du contour n'est pas non plus très aisée à fort grandissement du fait de la faible profondeur de champ. Le microscope électronique à balayage possède une grande profondeur de champ qui élimine ce problème. Le contour manuel est peu précis. Le calcul des descripteurs est basé sur la silhouette de l'objet, d'où une mauvaise précision des résultats.
- Caractérisation pseudo tridimensionnelle : La microscopie électronique permet la caractérisation de la morphologie dite pseudo-3D, alors que la microscopie optique permet la visualisation de la structure interne des particules (Partie B).
- Rapidité et facilité du travail : Le réglage au microscope optique est plus facile et l'acquisition est plus rapide.

Pour l'étude de la forme des particules broyées (Partie E), nous choisissons la microscopie électronique bien qu'elle soit lente et nécessite beaucoup de temps et de patience. Le choix de cet appareil est essentiellement dû à la résolution, à la précision des résultats et au besoin de la caractérisation tridimensionnelle.

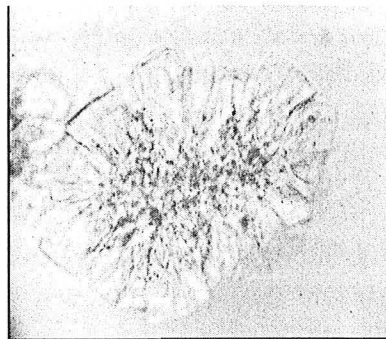


Figure I-16 : Image d'une particule obtenue au microscope optique en utilisant de l'aniline. hydrargillite N.

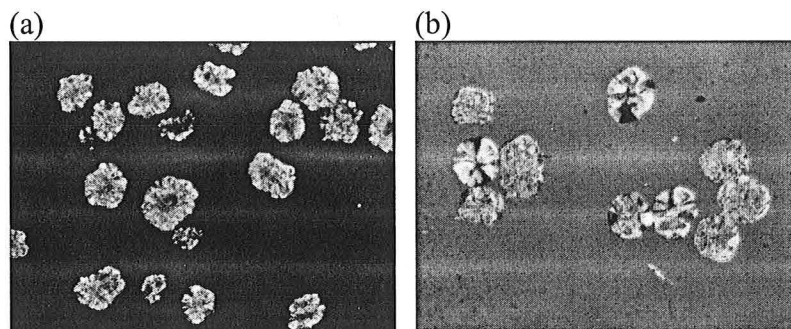


Figure I-17 : Images obtenues en utilisant un microscope polarisant (Leica MZ12). (a) Poudre N, (b) Poudre G.

## I.2.2. Analyse de la structure interne

Outre la caractérisation bi-dimensionnelle, la microscopie optique permet la visualisation de la structure interne des particules comme le montre la Figure I-17. Quelques photographies se trouvent en annexe 1.

La Figure I-18 et la Figure I-19 présentent les niveaux de gris de chaque zone de la particule rapportés au niveau de gris moyen. Il s'agit de dix zones situées entre le centre (c'est-à-dire le barycentre de la silhouette) et le bord de la particule.

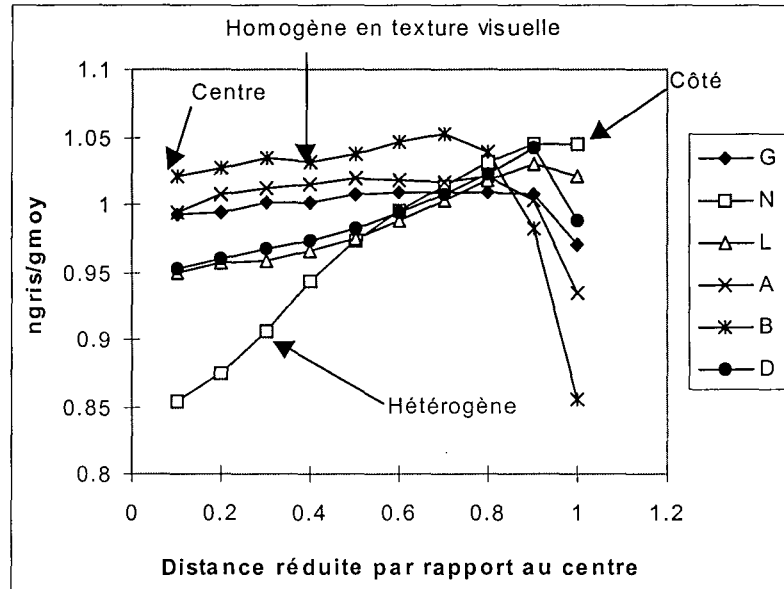


Figure I-18 : Représentation de la variation du niveau de gris relatif (ngris/gmoy) en fonction de la distance réduite par rapport au centre.

Du fait que le bord n'est pas toujours bien défini sur les images en niveaux de gris, le point correspondant à celui-ci est éliminé sur tous les graphiques de la Figure I-19. La Figure I-18 regroupe toutes les poudres analysées et la Figure I-19 les présente séparément avec évaluation des caractéristiques de la courbe de tendance. Les courbes en position horizontale montrent l'homogénéité de la structure de la poudre alors que celles en position inclinée caractérisent l'hétérogénéité de cette structure.

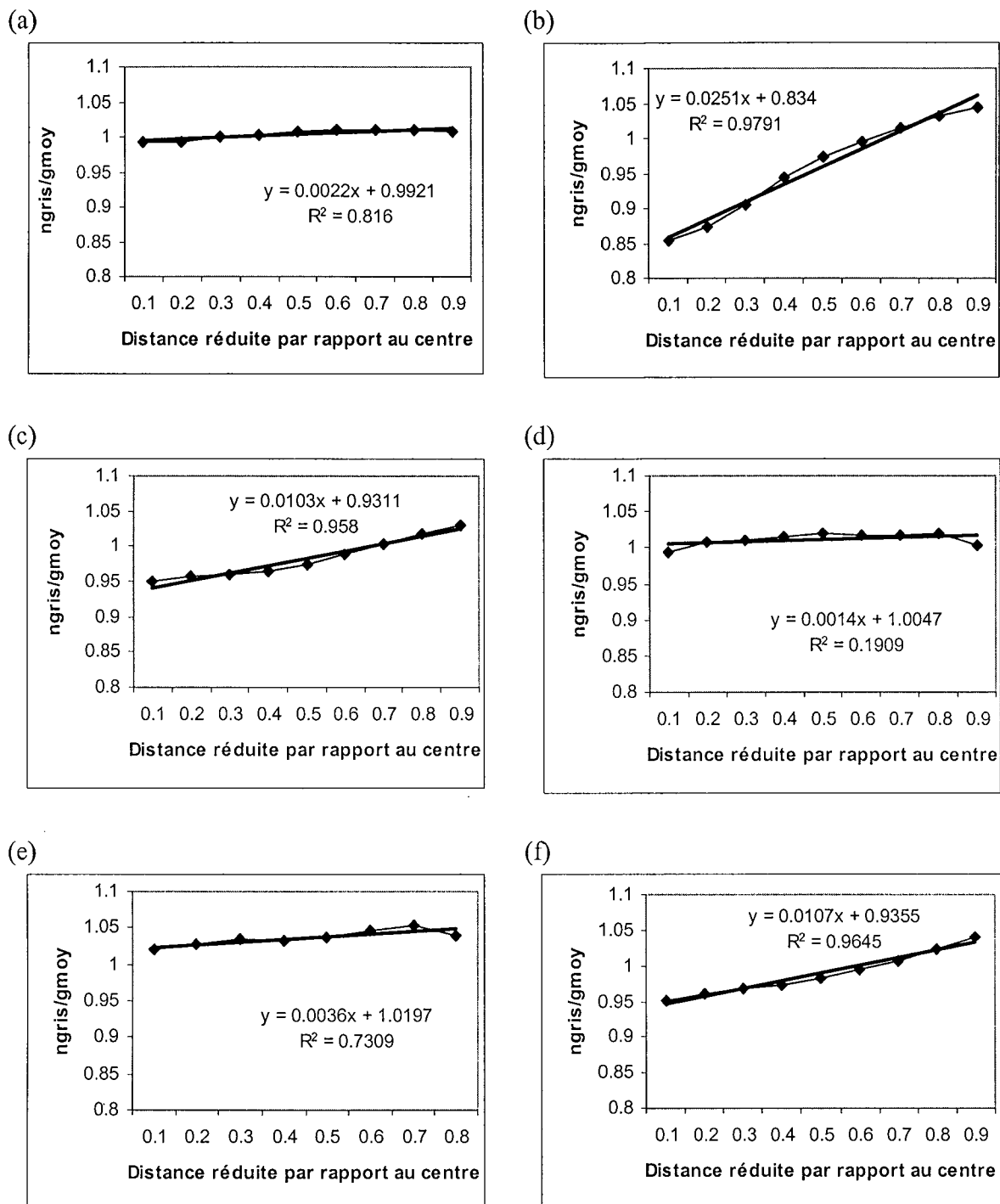


Figure I-19 : Représentation de ngris/gmoy en fonction de la Fonction distance. (a) Poudre G, (b) Poudre N, (c) Poudre L, (d) Poudre A, (e) Poudre B, (f) Poudre D.

La structure des poudres en microscopie électronique est caractérisée par la mosaïcité ou la radiabilité. On parle ainsi d'une poudre radiale ou mosaïque. En microscopie optique, c'est l'homogénéité ou l'hétérogénéité de la structure qui est mise en évidence.

Les courbes avec un faible gradient montrent l'homogénéité de la structure. Un fort gradient est associé à une hétérogénéité radiale de la structure (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Identification de la structure des poudres en microscopie optique.

Poudres	Résultats du MEB	Pentes des droites de la Figure I-19		Résultats du MO
A	mosaïque ++	0.0014	Faible	Homogène
B	radiale arrondie	0.0036	Faible	Homogène
D	mosaïque +	0.0107	Forte	Peu hétérogène
G	radiale	0.0022	Faible	Homogène
L	mosaïque	0.0103	Forte	Peu hétérogène
N	mosaïque	0.0251	Très forte	Très hétérogène

La Figure I-20 schématise la structure obtenue par la microscopie électronique et la microscopie optique. Une structure hétérogène est observée seulement dans le cas des poudres mosaïques. Cette hétérogénéité est révélée par la variation graduelle du niveau de gris entre le centre et le bord de la particule. Une structure homogène est observée dans les cas des poudres mosaïques et radiales. Cette homogénéité est indiquée par l'uniformité du niveau de gris entre le centre et le côté de la particule dans le cas d'une poudre radiale. Dans le cas de la poudre mosaïque, il s'agit de l'homogénéité de la structure composée d'un ensemble de petits cristaux.

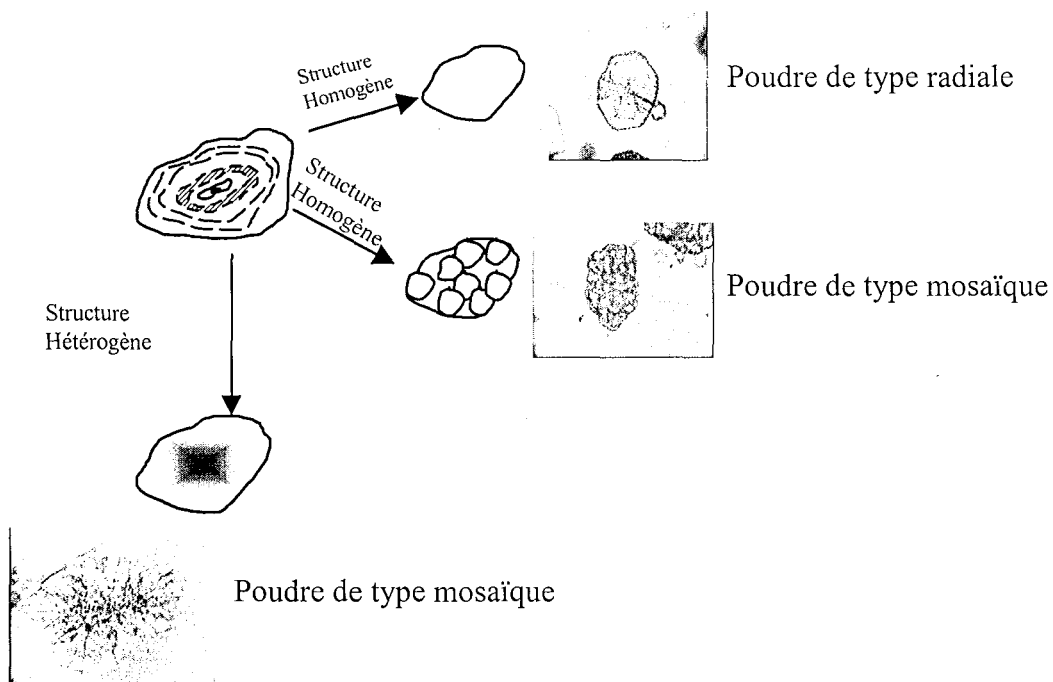


Figure I-20 : Schématisation de la structure des poudres obtenue par le microscope électronique et le microscope optique.

### I.3. TEST D'IMPACT

L'étude du test d'impact de ces poudres a été faite par M. O. Lecoq au sein de l'équipe de M. P. Guigon de l'UTC de Compiègne (Lecoq, 1997).



Nous présentons dans le Tableau I-3 les paramètres issus du test d'impact et ceux issus de l'analyse d'image des différentes poudres étudiées. Un seul régime de fragmentation est observé dans le cas des alumines dans la gamme de vitesse considérée (20-350 m/s). Il y a un seuil d'attrition,  $V_{so}$ , mais il n'y a plus de vitesse critique,  $V_{sc}$ , correspondante à l'existence de différentes zones de fragmentation. Un seul régime de fragmentation existe donc dans le cas des alumines et deux régimes dans le cas des hydrargillites.

Toutes les alumines sauf A possèdent sensiblement les mêmes seuils d'attrition  $V_{so}$ . La poudre A est la plus mosaïque (faibles valeurs de  $\xi$  et de  $X_{max}$ ) et elle est la plus résistante en terme d'attrition ( $V_{so} = 65$  m/s).

Pour les hydrargillites, le seuil d'attrition est moins élevé pour la poudre à structure radiale (G). Elle est ainsi moins résistante à l'attrition. Les deux régimes de fragmentation existant au-delà de la vitesse critique,  $V_{sc}$ , peuvent être caractérisés par les valeurs de P1 et P2. Elles représentent la quantité de surface créée par unité d'énergie fournie pour la fragmentation de chaque régime. En comparant les broyabilités des hydrargillites, la poudre de structure mosaïque E est plus résistante que la poudre de structure radiale G dans le premier régime.

Il n'y a pas apparemment de relation globale entre le degré de mosaïcité et la broyabilité. On peut simplement remarquer que la poudre A, très mosaïque, se distingue des autres alumines et que l'hydrargillite E a un comportement différent de celui de G. Dans le cas des hydrargillite, il est difficile de conclure sur deux échantillons. La caractérisation de la structure externe des particules ne suffit sans doute pas pour expliquer le comportement face à l'impact. La structure interne joue un rôle déterminant. Elle est liée au processus de cristallisation de ces poudres. La microscopie optique avec lumière polarisée (§I.2.2., Partie C) a montré que la poudre G a une structure interne homogène. Malheureusement la poudre E n'a pas été étudiée. Les autres poudres de forme mosaïque ont des structures homogènes, peu hétérogène et très hétérogène (voir Tableau I-5, Partie C).

Tableau I-3 : Paramètres du test d'impact et de l'analyse d'image des différentes poudres étudiées

Poudres	Paramètres du test d'impact		Paramètres de l'analyse d'images						
	$V_{so}$ (m/s)	P ( $m^2/kJ$ )	C	$F_{Mm}$	IC	$\Omega_1$	$\Omega_2$	$\xi$	$X_{max}$
<i>Alumine</i>									
A (mosaïque ++)	65	4.9	1.37	1.27	0.06	0.76	0.07	0.08	9.5
B (radiale arrondie)	35	3.8	1.28	1.41	0.037	0.74	0.06	0.2	25.5
C (mosaïque +)	35	3.7	1.28	1.32	0.05	0.74	0.05	0.16	13.6
D (mosaïque +)	36	3.4	1.307	1.3	0.05	0.74	0.07	0.12	14.2
H (radial)	40	2.2	1.23	1.3	0.03	0.76	0.05	0.31	27.3
<i>Hydrargillite</i>	$V_{so} - V_{sc}$ (m/s)	P1 - P2 ( $m^2/kJ$ )	C	$F_{Mm}$	IC	$\Omega_1$	$\Omega_2$	$\xi$	$X_{max}$
E (mosaïque )	58 - 240	3.6 - 5.8	1.36	1.34	0.06	0.74	0.07	0.13	13.8
G (radial)	31 - 88	25.5 - 3.5	1.16	1.182	0.016	0.77	0.04	0.25	45.8

## I.4. CARACTÉRISATION DE LA POROSITÉ

### I.4.1. Volume des pores

Sur la Figure I-21, nous présentons les volumes spécifiques en fonction de la pression d'un cycle intrusion/extrusion pour quatre poudres analysées au porosimètre à mercure. Nous constatons que pour l'hydrargillite G la différence de volume entre l'intrusion et l'extrusion est nulle : ceci indique qu'il n'y a pas de volume piégé entre les particules. Donc, les pores en bouteille n'existent pas. Par contre, pour la poudre M, la différence de volume est remarquable et est d'environ  $48 \text{ mm}^3/\text{g}$  ; ceci est le volume des pores dans les particules et est à mettre en rapport avec le caractère mosaïque de cette poudre. Pour la poudre L, les pores intraparticulaires existent sauf qu'ils sont beaucoup moins importants que ceux de l'échantillon M car la différence du volume spécifique entre l'intrusion et l'extrusion est faible. L'étude sur la poudre A s'avère plus complexe. L'intrusion du mercure se produit en deux phases distinctes. Dans un premier temps, elle a lieu entre les particules, c'est-à-dire dans les pores interparticulaires. Leur diamètre est supérieur à celui des pores internes, l'intrusion se produit donc à basse pression, c'est à dire dans la zone notée C sur la Figure I-21.b. La zone notée D correspond à l'intrusion dans les pores internes. La structure de l'échantillon est telle qu'elles sont situées à de fortes pressions ( $> 1000 \text{ bar}$ ).

Les mêmes zones peuvent être distinguées pour les autres échantillons ; les zones D sont déplacées vers des pressions plus élevées, qui indiquent des tailles de pores plus petites pour l'hydrargillite G. Sur la Figure I-21.a, on observe un changement brusque de la courbe à forte pression indiquant peut-être l'existence de micropores qui ne peuvent pas être détectés par cet appareil.

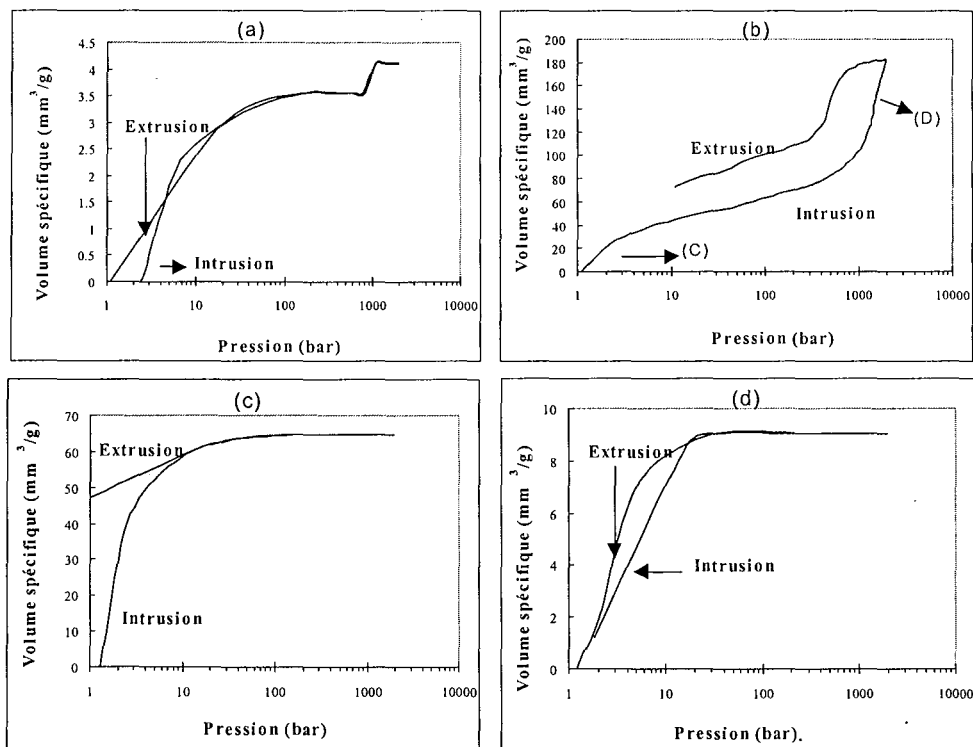


Figure I-21 : Représentation du volume spécifique en fonction de la pression d'un cycle intrusion/extrusion. (a) hydrargillite G ; (b) alumine A; (c) hydrargillite M ; (d) hydrargillite L.

Le Tableau I-4 donne la différence de volume entre l'intrusion et l'extrusion à pression constante. Cette différence doit être normalement évaluée à pression atmosphérique (diminution de la pression appliquée dans l'étape de l'extrusion jusqu'à la pression initiale qui se trouvait à 1 bar). Dans le cas de la poudre A, cette diminution n'avait pas atteint la pression atmosphérique bien que le piston se trouvait à sa position mécanique initiale (d'où l'arrêt automatique de l'expérience). Ceci montre la limitation de mesure de cet appareil et nous présentons dans la Figure I-22 l'analyse du même échantillon faite à l'EMA avec le Po-9000.

Tableau I-4 : Valeurs des volumes du mercure piégé de chaque produit

Po-2000	G	M	L	A
Pression	1 bar	1 bar	2 bar	10.9 bar
Volume du mercure piégé	0 (mm <sup>3</sup> /g)	47.123 (mm <sup>3</sup> /g)	0.8 (mm <sup>3</sup> /g)	28.69 (mm <sup>3</sup> /g)

On constate que l'évolution de l'allure d'un cycle intrusion-extrusion avec les deux appareils est la même mais il y a de grandes différences entre le volume des pores obtenus. La variation de la pression dans le cas du Po-2000 représente un intervalle de variation de la pression dans le Po-9000. Cette nette différence dans les résultats s'explique par une différence dans la pression exercée.

Dans ce genre d'appareil, la gamme de pression est un paramètre clé donnant une grande précision sur la mesure. Cela est important à faible pression ainsi qu'à forte pression. Les faibles pressions permettent la détection des macropores d'où l'explication de l'existence de plus fortes valeurs des volumes données par le Po-9000 que celles données par le Po-2000 pour le même échantillon. Les fortes pressions permettent la visibilité des micropores et plus particulièrement les pores intra-particulaires. Donc, le Tableau I-4 peut être complété en évaluant le volume piégé à pression atmosphérique de la mosaïque A à l'aide du Po-9000.

Po-9000	mosaïque A
Pression	1 bar
Volume du mercure piégé	79 (mm <sup>3</sup> /g)

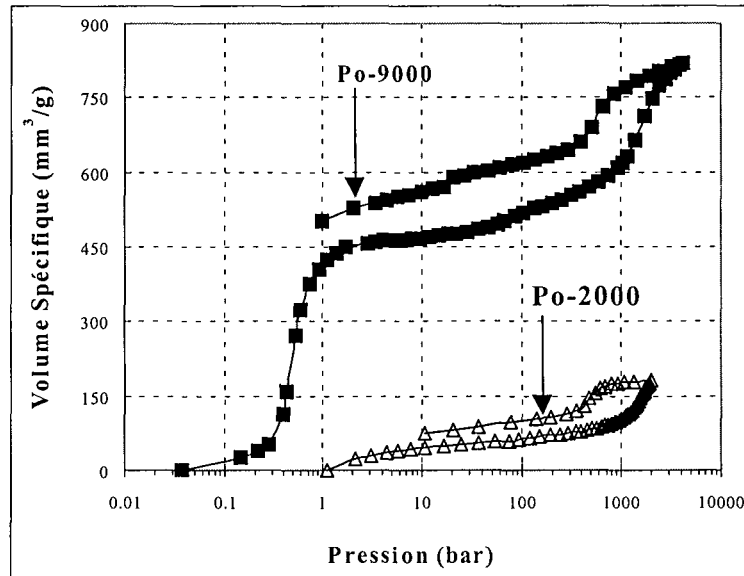


Figure I-22 : Représentation du volume spécifique en fonction de la pression d'un cycle intrusion/extrusion de la poudre A en utilisant le Po-2000 et le Po-9000.

#### I.4.2. Distribution des tailles des pores

Les courbes précédentes présentent des abscisses exprimées en pressions. L'utilisation de l'équation de Washburn (équation II.18, §II.3.2, Partie A) permet leur transformation en diamètres de pores. Il en résulte directement une représentation des courbes cumulées de distribution des tailles de pores. L'équation de Washburn part de l'hypothèse que les pores sont cylindriques. Pour une telle géométrie, une diminution de rayon de  $r$  à  $r-dr$  s'accompagne d'une diminution de volume de  $V$  à  $dV$  avec

$$dV = -D_v(r) dr$$

dans laquelle  $D_v$  est la distribution des tailles de pores, définie comme le volume poreux par intervalle unité de rayons de pores.

Par dérivation de l'équation de Washburn, avec  $\gamma$  et  $\theta$  constants,

$$P dr + r dP = 0$$

d'où

$$dV = D_v(r) \frac{r}{P} dP$$

soit,

$$D_v(r) = \frac{P}{r} \left( \frac{dV}{dP} \right)$$

La distribution des tailles de pores en volume peut donc être obtenue à partir des données brutes de porosimétrie au mercure. La distribution des surfaces de pores ( $D_s$ ) s'en déduit en remarquant que le rapport entre le volume et la surface d'un cylindre est égale à  $r/2$ , d'où

$$D_s(r) = \frac{2}{r} D_v(r)$$

La Figure I-23 présente la distribution des tailles de pores en fonction du rayon des pores au cours du cycle intrusion. La distribution bimodale représente les pores inter et intra-

particulaires : inter-particulaires à fort rayon de pores (faible pression) et intra-particulaires à faible rayon (forte pression).

Pour l'hydrargillite G, de petits pores intra-particulaires existent avec des angles supérieurs à  $90^\circ$  puisque sur la Figure I-21.a on avait constaté que les pores en bouteille ne sont pas présents. Les pores inter-particulaires sont faibles.

Pour l'hydrargillite L, les pores inter et intra-particulaires existent. Ils sont relativement plus grands que ceux de la poudre G et moins importants en volume que ceux des autres hydrargillites. Les pores en bouteille existent à de faibles volumes.

Pour l'hydrargillite M, la distribution bimodale est très évidente. Les pores entre les particules ont des rayons entre 2 et 10  $\mu\text{m}$  et le volume des pores est plus important que celui de la poudre L.

Pour la poudre A, l'allure de la distribution n'est pas complète dans l'échelle du graphe.

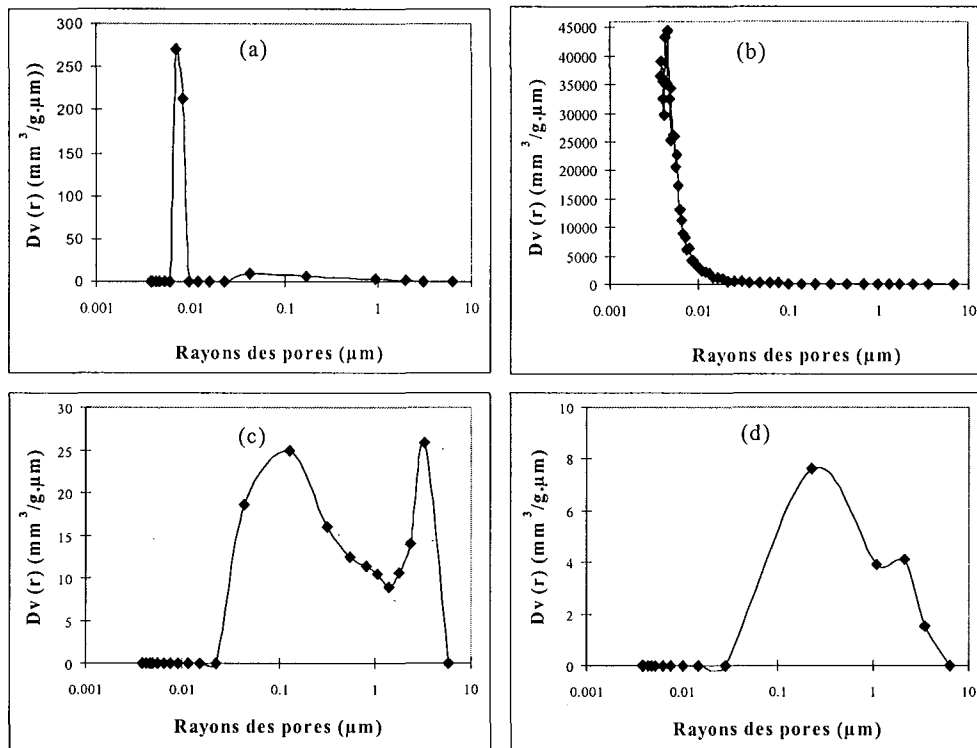


Figure I-23 : Représentation de la distribution des tailles de pores en volume en fonction du rayon des pores. (a) hydrargillite G; (b) alumine A; (c) hydrargillite M; (d) hydrargillite L.

La Figure I-24 compare les résultats des distributions obtenus par les deux porosimètres et complète l'information sur la structure de cette poudre. Dans ce cas, le Po-9000 rend visibles les micro et les macropores de la poudre A.

Le volume des micropores est très important :  $79 \text{ mm}^3/\text{g}$  représente le volume spécifique des pores en forme de bouteilles. Le Po-2000 n'a pas pu détecter le rayon des macropores qui est de quelques dizaines de micromètres.

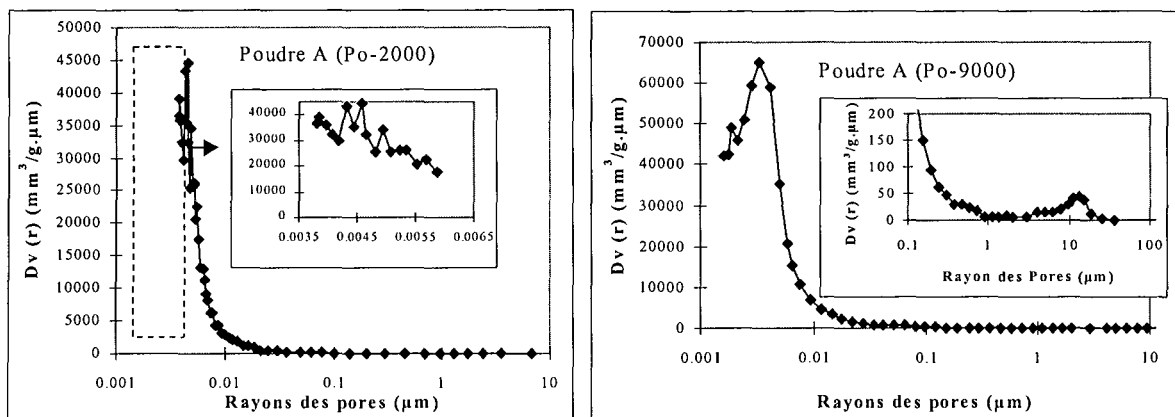


Figure I-24 : Représentation de la distribution des tailles de pores en volume en fonction du rayon des pores de la poudre A en utilisant : (a) Po-2000; (b) Po-9000.

## Bilan

La porosimétrie au mercure à l'aide du Po-2000 n'est pas applicable aux micropores mais elle est capable de produire une distribution de pores sur l'ensemble de sa gamme. La détection des macropores est limitée à 7.36 µm.

Pour l'hydrargillite radiale, les pores en bouteille n'existent pas et les pores internes ont des angles supérieurs ou égaux à 90°. Les micropores sont peut-être existants au vue du changement brusque du cycle intrusion-extrusion aux fortes pressions.

Les pores intra-particulaires de la poudre M sont plus importants en volume que ceux de la poudre L dont une grande partie se trouve sous forme de bouteilles. Ceux de la poudre L se trouvent plutôt sous une forme cylindrique. Les micro et macropores de la mosaïque A ont été détectés par le Po-9000. Les pores internes sont nombreux avec des volumes importants et de faibles rayons.

D'après la Figure I-13, M est un peu moins mosaïque que L et A est très mosaïque. Dans le cas de A, la présence de très petites cristallites peut être une explication aux pores internes. Pour M et L, il faudrait en fait compléter l'étude de l'ensemble des poudres avec un appareil plus performant que le Po-2000 pour essayer de corréler le volume et la taille des pores à la structure.

## II. TEST D'ÉCHANTILLONNAGE

L'échantillonnage est sous la responsabilité des analystes et cause de sérieux problèmes dans divers domaines (Deleuil, 1998). Il est important de savoir exactement quelle est la quantité de poudre à analyser. Ce n'est pas la quantité qui est dans le flacon ni celle se trouvant dans le tube contenant la suspension (prise d'échantillon au cours du broyage). La quantité à analyser est celle qui est réellement vue par le laser (Étude granulométrique) ou le nombre de particules réellement photographiées par le microscope électronique (Étude morphologique).

L'échantillonnage est un problème assez fréquent et est présent à plusieurs niveaux dans notre protocole expérimental : au niveau du tamisage, du broyage, de l'analyse au granulomètre laser, de la préparation des supports et de l'acquisition des images au MEB (Figure II-1).

Afin de mettre au point une méthode d'échantillonnage très soignée, nous vérifions statistiquement la représentativité de l'échantillonnage au niveau de l'analyse d'images. Pour cela, deux échantillons provenant du même flacon ont été analysés avec le même protocole expérimental et 80 particules ont été observées par échantillon.

Le test de l'échantillonnage est effectué à deux niveaux :

1/ le premier niveau est la représentativité d'un échantillon par rapport à un lot de particules (analyse de deux échantillons).

2/ le deuxième niveau est la validation de la méthode d'analyse par rapport au nombre de particules analysées (analyse de 80 images).

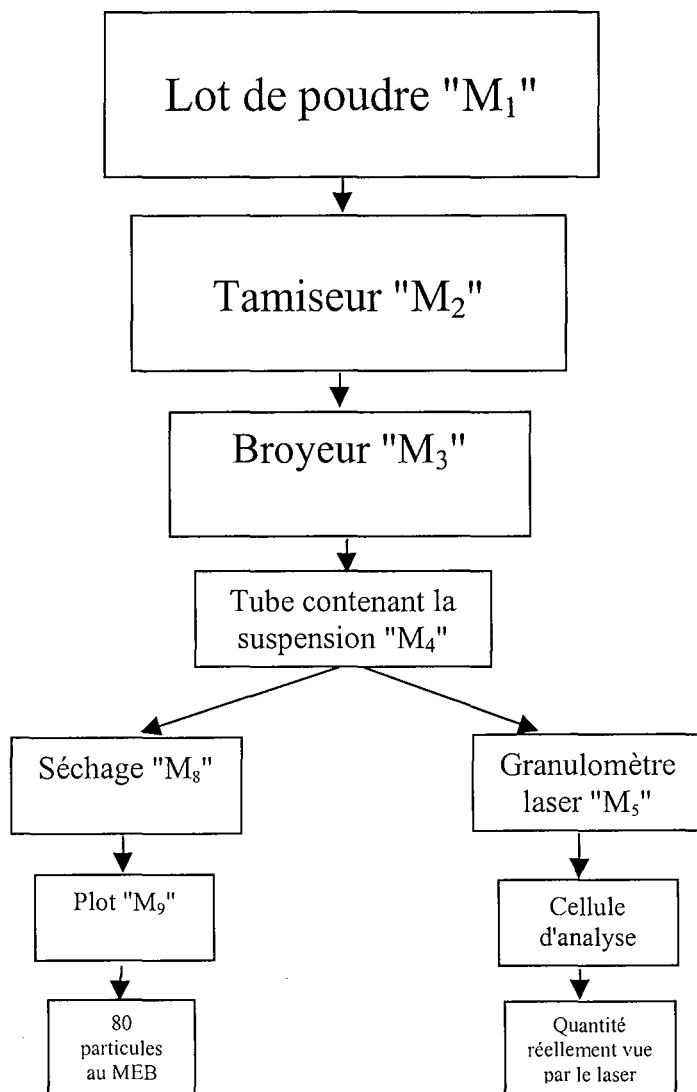


Figure II-1 : Différents niveaux de présence du problème d'échantillonnage.

## II.1. REPRESENTATIVITE D'UN ECHANTILLON

Nous avons choisi la poudre d'hydragillite de forme mosaïque nommée N. Deux échantillons ont été étalés sur deux supports recouverts d'un adhésif à double face de la même façon et sous les mêmes contraintes (pression du vide de la chambre à préparation, même opérateur, ...) et ils proviennent aussi du même lot.

Le Tableau II-1 donne les moyennes et les écarts-types de différents descripteurs morphologiques des deux échantillons. Le facteur de taille "Deq" des deux préparations est légèrement différent: ceci peut s'expliquer par le fait que l'opérateur a tendance à privilégier les grosses particules par rapport aux petites. Ceci est directement relié aux valeurs de X<sub>max</sub>, La valeur la plus faible de X<sub>max</sub> correspond à la valeur la plus faible de Deq pour l'échantillon N°1 et la valeur la plus importante de X<sub>max</sub> correspond à la valeur la plus importante de Deq pour l'autre échantillon N°2. D'où l'intérêt du calcul du rapport de X<sub>max</sub>/Deq, qui peut être un facteur de forme intéressant correspondant à la largeur de la plus



grande facette inscrite sur une particule par rapport au diamètre équivalent de sa silhouette. Ce dernier paramètre calculé pour les deux échantillons est presque identique ; il vaut 0.18 pour l'échantillon N°1 et 0.19 pour l'échantillon N°2. Il représente donc un bon facteur de forme.

Ces deux échantillons sont non tamisés. Cela peut avoir une grande influence sur les différences entre les valeurs de  $Deq$  et  $X_{max}$ . Les deux échantillons présentent une large distribution en taille.

Les autres facteurs de forme des deux préparations ( $C$ ,  $F_{Mm}$ ,  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ ,  $IC$ ) semblent être identiques. Nous utilisons les tests statistiques pour une meilleure précision dans la comparaison des résultats.

Tableau II-1 : moyennes et écarts-types de différents descripteurs morphologiques des deux échantillons. Les écarts-types se trouvent en italique.

Descripteurs morphologiques	Échantillonnage1	Échantillonnage2
$Deq$ ( $\mu m$ )	120 ( <i>41</i> )	142 ( <i>35</i> )
$C$	1.35 ( <i>0.09</i> )	1.31 ( <i>0.09</i> )
$F_{Mm}$	1.30 ( <i>0.16</i> )	1.24 ( <i>0.11</i> )
$\Omega_1$	0.76 ( <i>0.05</i> )	0.76 ( <i>0.04</i> )
$\Omega_2$	0.07 ( <i>0.02</i> )	0.06 ( <i>0.02</i> )
$IC$	0.05 ( <i>0.02</i> )	0.05 ( <i>0.02</i> )
$\xi$	0.17 ( <i>0.08</i> )	0.18 ( <i>0.07</i> )
$X_{max}$ ( $\mu m$ )	22.1 ( <i>10.7</i> )	27.6 ( <i>11.8</i> )
$X_{max}/Deq$	0.18 ( <i>0.07</i> )	0.19 ( <i>0.06</i> )

Le Tableau II-2 donne les valeurs du paramètre  $\alpha$  des trois tests. Sur la deuxième ligne du tableau, les paramètres  $\alpha$  montrent que la forme des distributions des deux échantillons n'est pas différente. Le test t (quatrième ligne) est un test sur les moyennes et on constate que les moyennes des différentes variables des deux échantillons ne sont pas différentes. Sur la troisième ligne, le paramètre  $\alpha$  de la variable de l'allongement " $F_{Mm}$ " est faible. Ceci signifie que les variances des deux populations sont différentes. Dans ce cas, il faut comparer les deux distributions correspondantes à ce paramètre. Il est certain que la fonction de la densité de probabilité de ce facteur ne suit pas une loi gaussienne (Figure II-2), bien que le logiciel Statlab donne une valeur  $\alpha$  de 0.7 (pour le test de student) correspondant à une égalité juste significative des moyennes.

Tableau II-2 : paramètre  $\alpha$  des trois tests des différents descripteurs morphologiques.

	Test	$C$	$F_{Mm}$	$\Omega_1$	$\Omega_2$	$IC$	$\xi$	$X_{max}/Deq$
Forme de distribution	Test U	0.35	1.2	22	0.78	0.98	3.2	17
Variance	Test F	32.87	<b>0.089</b>	3.14	35.39	29.95	3.66	22.36
Moyenne	Test t	0.80	0.70	62.76	1.73	2.20	24.47	37.19

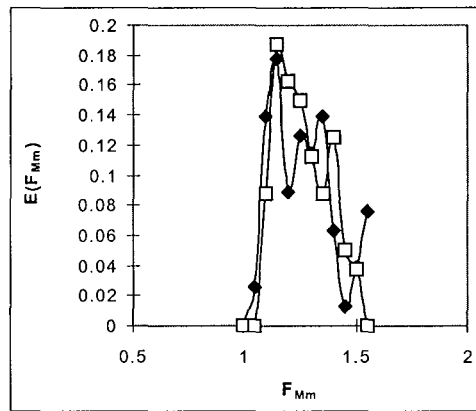


Figure II-2 : Densité de probabilité de la variable  $F_{Mm}$ . (□) Échantillon 1, (◆) Échantillon 2.

La Figure II-3 donne une distribution en nombre des fréquences et du pourcentage cumulé pour différents descripteurs. Pour le  $F_{Mm}$ , on remarque que l'histogramme des deux distributions donne la même allure et que les courbes en cumulées sont l'une proche de l'autre. Ceci est confirmé par une valeur de  $\alpha$  égale à 1.2 (pour le test de Mann-Whitney).

Une différence est observée entre les courbes cumulées concernant le facteur de taille "Deq". Pour les autres paramètres de forme ( $C$ ,  $\Omega_2$ ,  $\xi$ ) les courbes cumulées présentent une bonne superposition.

Pons et coll. (1998b) ont montré que pour cette poudre nommée N, la simplicité présente une large distribution et que les moyennes ne sont pas vraiment significatives vu la complexité de la structure de cette poudre. Il faudra prendre en compte la distribution de ces paramètres (Figure II-3).

Nous avons choisi la poudre la plus difficile à étudier du fait qu'elle a une forme mosaïque assez complexe. On ne peut pas se contenter d'utiliser seulement les moyennes et il faut aussi utiliser les distributions des paramètres. Bien que cette poudre ait une structure complexe, les distributions en nombre des fréquences et des pourcentages cumulés des deux échantillons sont similaires.

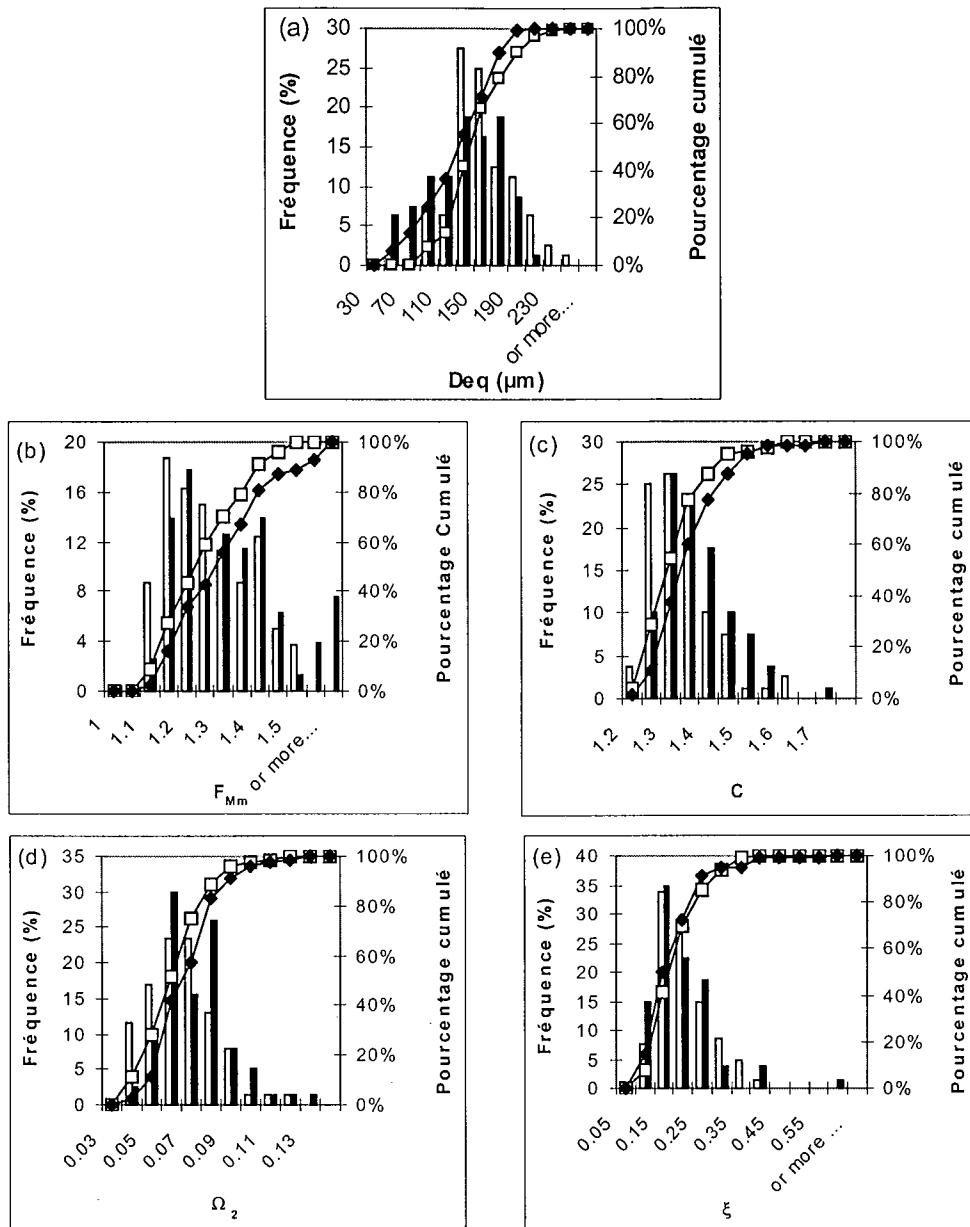


Figure II-3 : Distributions en nombre des fréquences et des pourcentages cumulés de différents descripteurs morphologiques : (□) Échantillon 1, (◆) Échantillon 2. (a)  $Deq$ , (b)  $F_{Mm}$ , (c)  $C$ , (d)  $\Omega_2$ , (e)  $\xi$ .

## II.2. NOMBRE DE PARTICULES ANALYSEES

Afin de vérifier la représentativité de nos résultats par rapport au nombre de particules analysées par échantillon, nous traçons l'évolution des moyennes et des écarts-types en fonction du nombre de particules (Figure II-4). Rolland (1999) a montré que soixante images sont suffisantes pour la caractérisation d'un échantillon par analyse d'images.

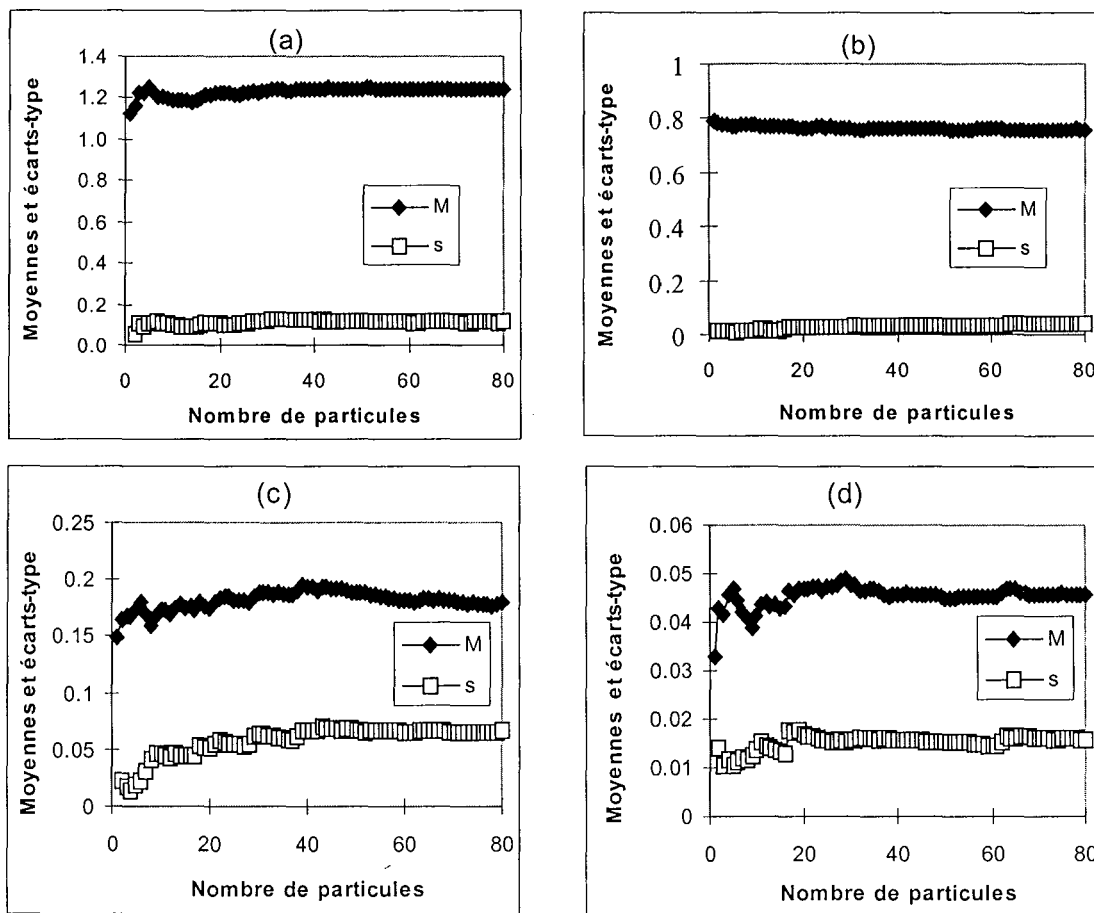


Figure II-4 : Moyennes et Ecarts-types en fonction du nombre d'échantillons ; (a) :  $F_{Mm}$ , (b) :  $\Omega_1$ , (c) :  $\xi$ , (d) : IC.

A partir de la Figure II-4, il est clair que 40 images sont largement suffisantes pour la représentativité des résultats. Théoriquement, l'utilisation des tests statistiques n'est valable qu'à partir de 30 individus (Partie B). Bien que les distributions des variables ne suivent pas une loi gaussienne, 80 particules devient un nombre très correct pour utiliser les moyennes et les tests statistiques afin de comparer les résultats des différentes expériences.

### III. CARACTÉRISATION DE LA MORPHOLOGIE DES AUTRES MINÉRAUX

À l'inverse des hydrargillites les autres minéraux utilisés sont des minéraux naturels (roches) qui ont subi plusieurs étapes de réduction de taille. Les distributions granulométrique et morphologique initiales sont donc diverses et étendues.

#### III.1. ANALYSE DE LA TAILLE

L'étude sur la taille à partir de l'analyse d'images utilise comme paramètre le diamètre équivalent ( $D_{eq}$ ). Les distributions de ce paramètre sont bimodales pour le calcaire et le mélange barytine-fluorine (Figure III-1) et unimodales pour les autres produits (voir annexe 5). Le calcaire représente un cas assez particulier. Il est le seul produit où la distribution du diamètre médian,  $D_v$ , est bimodale, constituée de deux maxima nettement séparés. Il est constitué d'autant de petites que de grosses particules. La valeur de son diamètre moyen en volume fourni par le granulomètre Malvern ( $D_{50}$ ) représentée sur la Figure III-2 n'est pas très significative. Il est aussi possible que compte tenu de l'étalement on ait privilégié les plus grosses particules lors de l'acquisition d'images. D'autre part le calcaire pré-broyé a été tamisé et seule la fraction [140-180  $\mu\text{m}$ ] a été conservée : on trouve cependant beaucoup de petites particules provenant de la surface des grains (Tableau I-5, Partie B).

Sachant que la barytine et la fluorine sont tamisés entre 140-180  $\mu\text{m}$  et le mélange barytine-fluorine entre 80-150  $\mu\text{m}$ , les moyennes des deux diamètres,  $D_{eq}$  et  $D_{50}$ , sont comprises entre 100 et 150  $\mu\text{m}$  pour la fluorine et le mélange barytine-fluorine et sont entre 150 et 200  $\mu\text{m}$  pour la barytine.

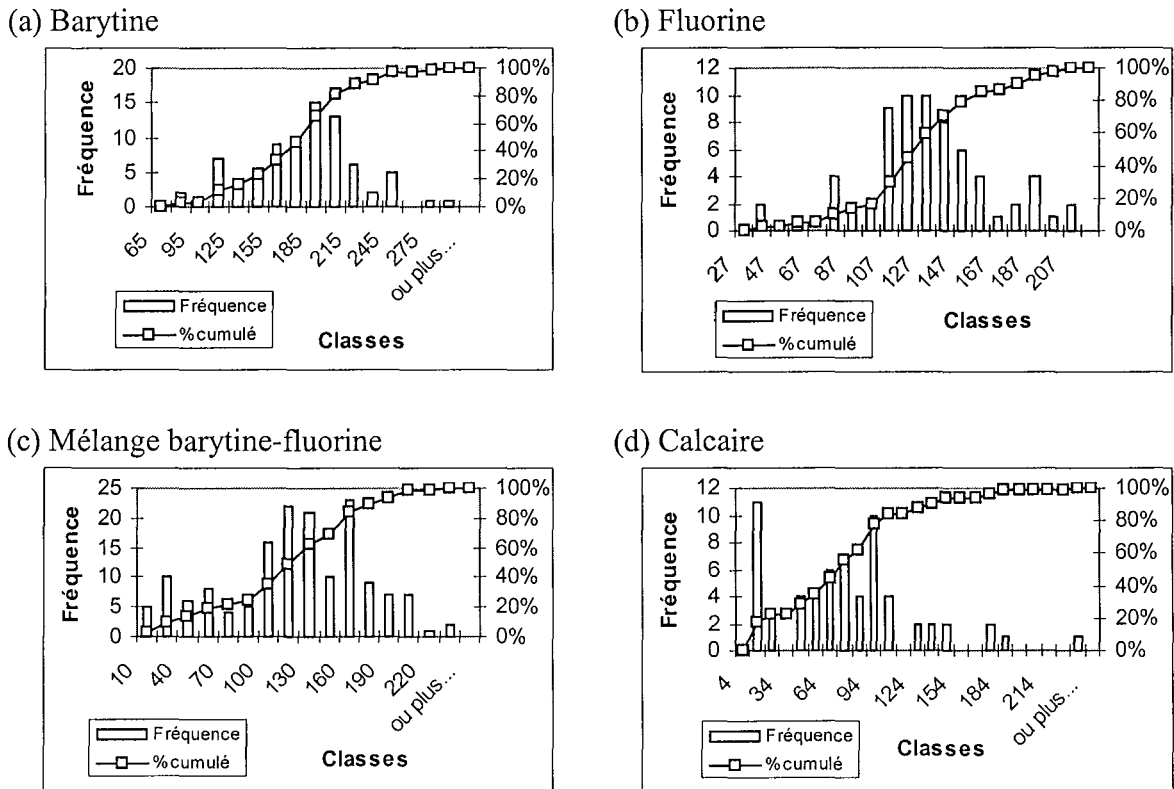


Figure III-1 : Distributions du diamètre équivalent. (a) Barytine, (b) Fluorine, (c) Mélange barytine-fluorine, (d) Calcaire.

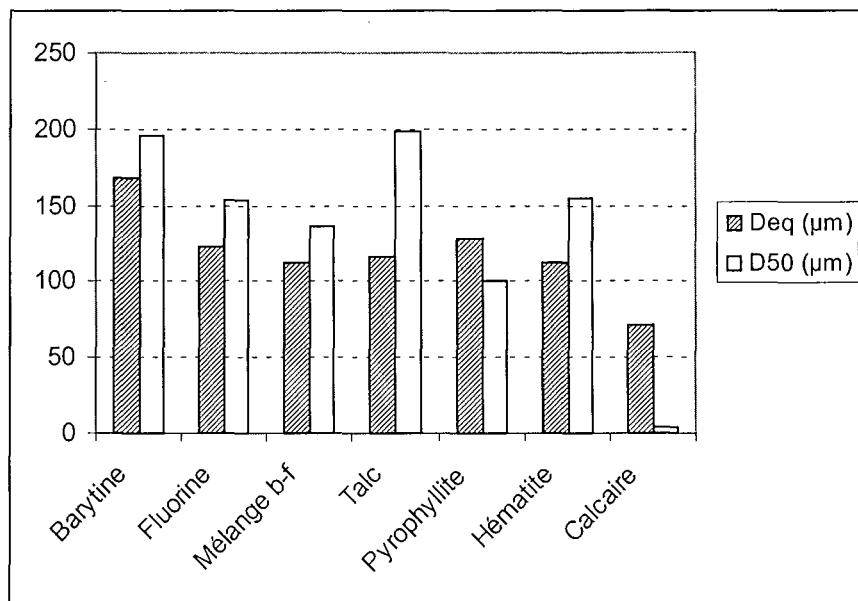


Figure III-2 : Représentation des moyennes du diamètre équivalent et du diamètre médian des sept minéraux.

Sauf pour le calcaire et la pyrophyllite le diamètre équivalent obtenu par analyse d'images est supérieur à celui fournit par le granulomètre laser. Dans le cas de la barytine, de la fluorine et de leur mélange le rapport  $Deq/D_{50}$  est de 0.86, 0.80 et 0.83 respectivement. Il est inférieur à

1: les particules sont assez compactes, assimilables macroscopiquement à des cubes ou des sphères.

Pour l'hématite la différence entre les deux diamètres est plus importante, traduisant un caractère plus aplati des particules. Pour le talc,  $Deq$  vaut environ 59 % du  $D_{50}$  : les particules ont un caractère lamellaire prononcé.

## III.2. ANALYSE DE LA SILHOUETTE ET DE L'ETAT DE SURFACE

### III.2.1. La barytine

La barytine a été séparée en trois classes granulométriques par tamisage: inférieur à 140  $\mu\text{m}$  (C1), entre 140-180  $\mu\text{m}$  (C2) et supérieur à 180  $\mu\text{m}$  (C3).

La Figure III-3.a représente la circularité et l'allongement des trois classes. De façon générale les particules sont assez compactes comme cela avait été déduit de l'analyse granulométrique. Les petites particules sont les moins allongées et les plus rugueuses alors que les particules les plus allongées et les moins rugueuses se trouvent dans la classe intermédiaire C2. Cependant l'écart entre les allongements moyens des trois classes n'est pas très important. Un carré parfait a une circularité de 1,27 et un allongement de 1,41 (Fmax correspond à la diagonale et Fmin à un côté).

Le graphique  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  (Figure III-3.b) représente les plus grosses concavités en fonction de la robustesse ou l'allongement des particules. On retrouve ce qui a été déjà constaté sur la Figure III-3.a : les particules des trois classes ont des robustesses voisines. Celles de la classe C1 sont les plus rugueuses et sont celles qui contiennent le plus de grosses concavités.

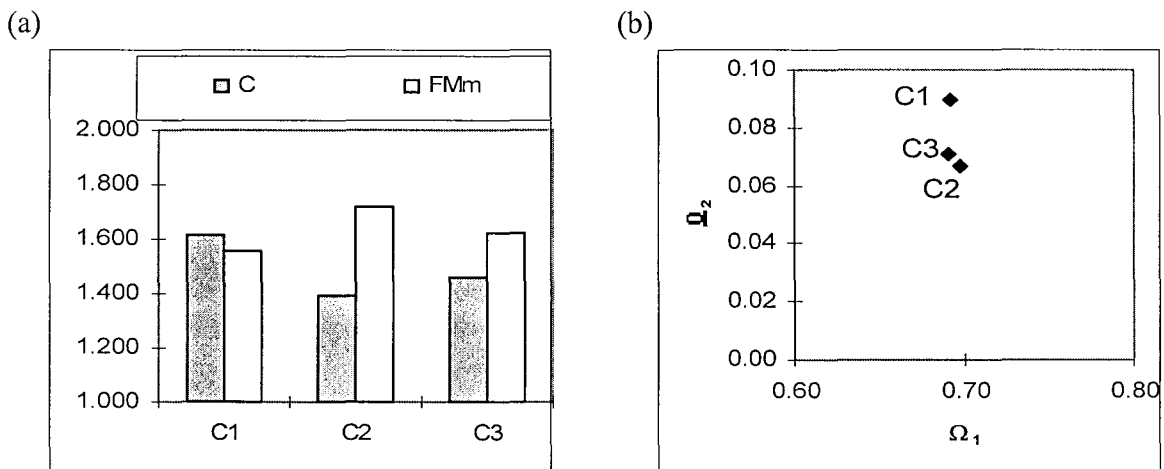


Figure III-3 : (a) Histogrammes du facteur de forme et de l'allongement des trois classes. (b) Représentation de  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$ .

Si les particules de la classe C1 sont les plus rugueuses et les plus concaves elles sont aussi les moins simples avec des facettes plus petites comme le montre la Figure III-4. Par contre les particules de la classe intermédiaire C2 sont les plus simples et elles ont les facettes les plus

larges. La Figure III-5 peut permettre de donner une explication concernant la complexité des particules de C1. On remarque qu'il y a des petites fines qui se déposent sur la surface des plus grosses particules de la classe C1 et ceci rend les particules plus complexes que celles des deux autres classes (le pré-traitement de l'image élimine cependant une partie de ces fines). Par contre les particules de la classe C3 sont moins simples que celles de la classe C2 parce qu'ici les particules ont plus de petites facettes que C2.

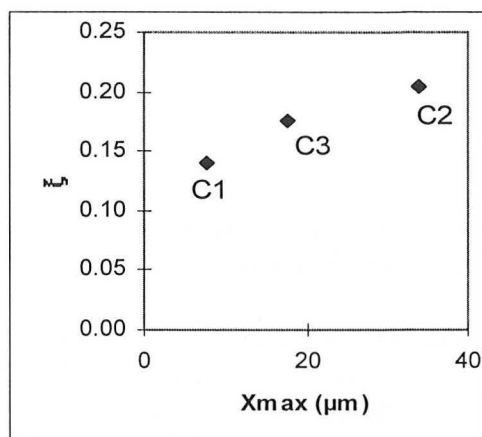


Figure III-4 : Représentation de la simplicité en fonction de Xmax.

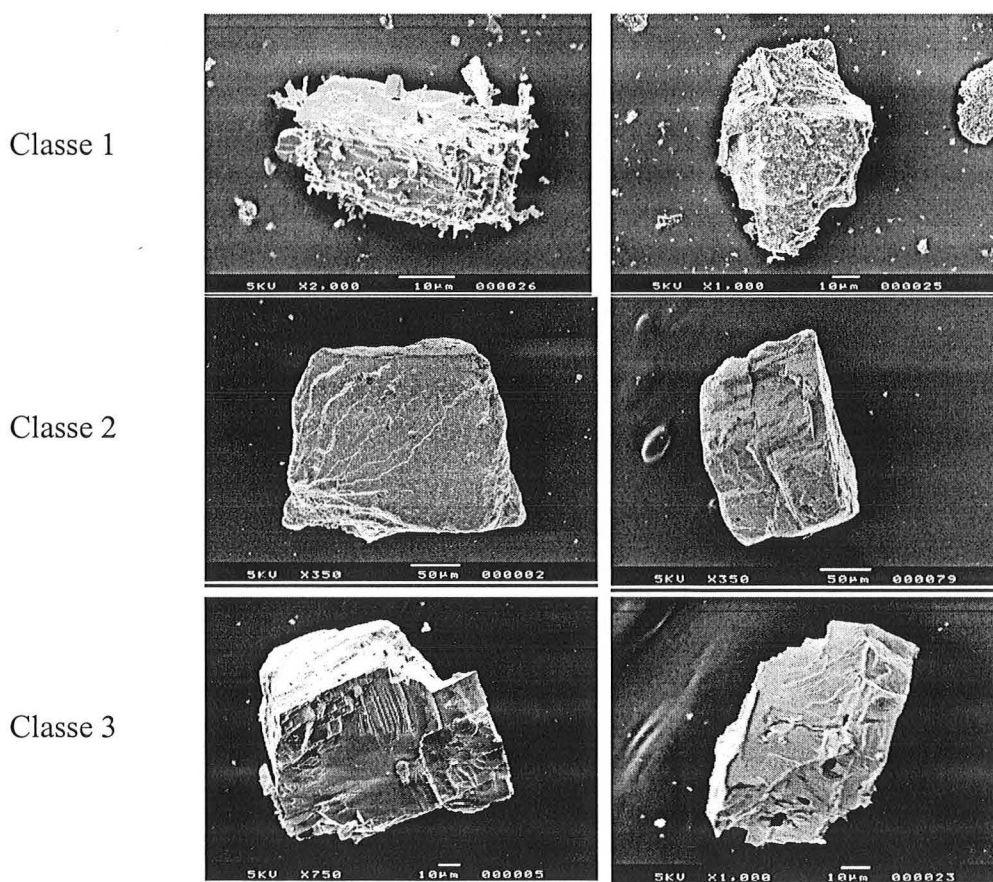


Figure III-5 : Quelques photographies de particules de barytine dans les trois classes.



En ce qui concerne la taille, il est intéressant de comparer les diamètres équivalents  $D_{eq}$  obtenus par analyse d'images avec les  $D_{50}$  fournis par l'analyse granulométrique classique (Figure III-6).

Si pour la classe C1 des plus petites particules,  $D_{50}$  et  $D_{eq}$ , sont voisins, il n'en est pas de même pour les deux autres classes. L'explication est liée au fait que les particules ont une forme un peu tabulaire et reposent sur leur face la plus stable mécaniquement. On peut tenter d'estimer l'épaisseur des particules à partir du  $D_{50}$  et  $D_{eq}$ .

$$\text{Epaisseur} = \frac{\text{Volume}}{\text{Surface projetée}}$$

Le volume est calculé à partir du diamètre moyen en volume obtenu avec le granulomètre laser. C'est le volume de la sphère qui a le même volume que la particule réelle. La surface de la face mécaniquement la plus stable est la surface projetée qui permet de calculer le diamètre équivalent.

$$\text{Epaisseur} = \frac{\pi D_{50}^3 / 6}{\pi D_{eq}^2 / 4} = \frac{2D_{50}^3}{3D_{eq}^2}$$

On obtient une épaisseur de 13  $\mu\text{m}$  pour C1, 174  $\mu\text{m}$  pour C2 et 1600  $\mu\text{m}$  pour C3, ce qui n'est guère réaliste pour cette dernière valeur. Le calcul est évidemment très grossier car on raisonne sur les moyennes de distributions alors qu'il faudrait le faire particule par particule. Néanmoins cela confirme l'impression visuelle que l'on peut avoir en regardant les photographies, à savoir que les particules de la classe C2 sont plus tabulaires que celles de la classe C3.

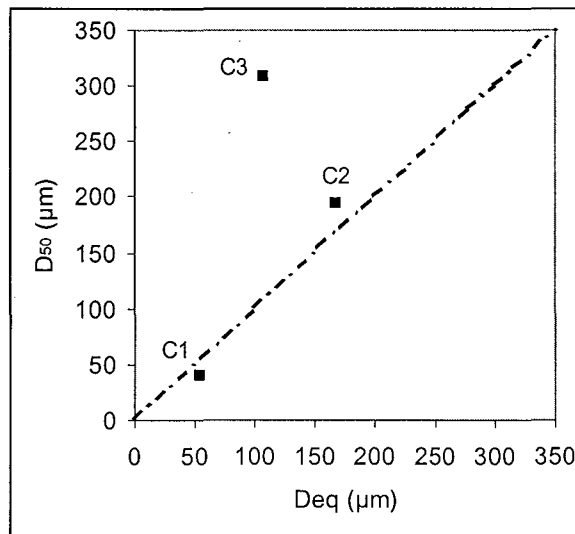


Figure III-6 : Comparaison de  $D_{eq}$  et  $D_{50}$  pour les particules initiales.

### III.2.2. Les autres minéraux

Nous présentons en annexe 5 les distributions d'un paramètre de taille ( $D_{eq}$ ) et de sept paramètres de forme des sept minéraux. Les distributions de la circularité et de l'allongement sont unimodales.

Dans le cas de l'hématite, la robustesse  $\Omega_1$  est faible et les concavités relatives ( $IC$  et  $\Omega_2$ ) sont importantes (Figure III-9). Ceci montre que les particules sont allongées et concaves (Figure

III-8.a). Dans le cas du calcaire, la circularité est relativement faible par rapport à celle de l'hématite. Il est alors normal que la robustesse  $\Omega_1$  du calcaire soit relativement grande par rapport à celle de l'hématite. Les concavités sont moins importantes. Les particules du calcaire peuvent être qualifiées de rugueuses (Figure III-8.b). 80 images sont acquises dans le cas de la barytine et de la fluorine et 160 images dans le cas du mélange barytine-fluorine. On remarque qu'il n'y a pas de différences observables dans l'allongement et la circularité de ces trois produits. Il est à noter que la barytine analysée est pure. Elle n'est pas la même que celle constituant le mélange barytine-fluorine.

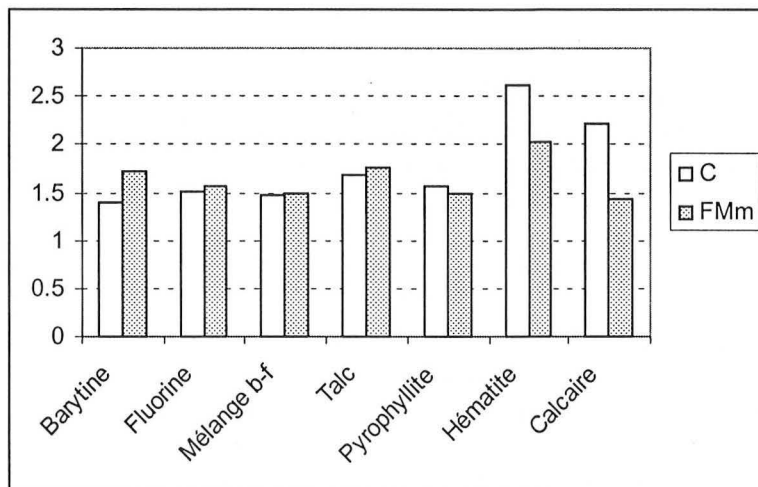
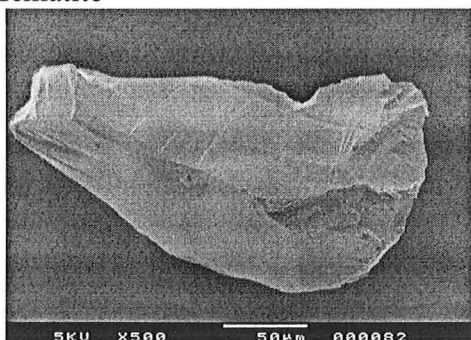


Figure III-7 : Histogrammes de la circularité et de l'allongement de sept minéraux.

(a) Hématite



(b) Calcaire

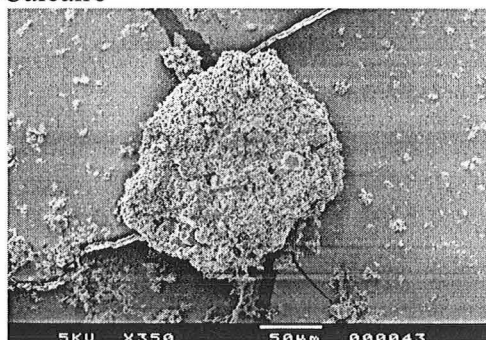


Figure III-8 : (a) image d'une particule d'hématite. (b) image d'une particule de calcaire.

La Figure III-9.a représentant  $\Omega_2$  et IC en fonction de  $\Omega_1$  est intéressante même si l'échelle est assez limitée. La robustesse varie entre 0.62 et 0.72 et ceci est un intervalle assez court. L'incertitude sur ce paramètre est de 1/100 (voir Tableau III-2, §III.2, Partie B).

Les valeurs des deux paramètres  $\Omega_2$  et IC sont proches pour les différents produits mis à part l'hématite où des différences sont observées (Figure III-9.a).

La barytine, la fluorine et le mélange barytine-fluorine ont à peu près la même compacité, les mêmes concavités relatives, voire aussi presque la même simplicité (Figure III-9.b). Les distributions de ce dernier paramètre et de  $X_{max}$  des différents minéraux sont unimodales (voir annexe 5).

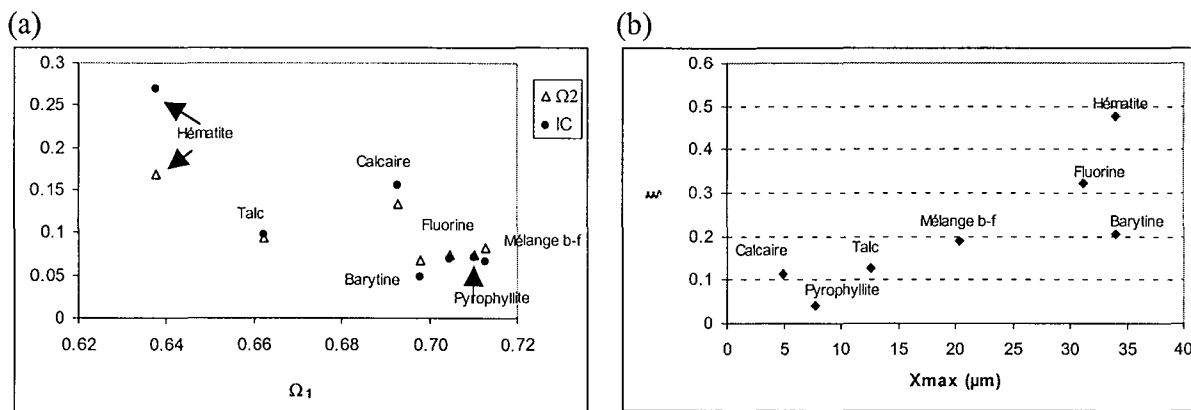


Figure III-9 : (a) Représentation de  $\Omega_2$  et de IC en fonction de  $\Omega_1$ . (b) Représentation de la simplicité en fonction de  $X_{max}$ .

L'analyse en composantes principales utilisant les produits comme individus et les facteurs de forme comme variables est effectuée (Figure III-10). La robustesse  $\Omega_1$  a le moins d'influence par rapport aux autres paramètres car elle est proche de l'axe. La circularité et les concavités relatives (C, IC et  $\Omega_2$ ) ont des significations voisines, liées à la concavité des particules. L'allongement, la simplicité et le côté du grand carré ( $F_{Mm}$ ,  $\xi$  et  $X_{max}$ ) apparaissent aussi comme des paramètres très importants à utiliser.

Le talc et la pyrophyllite appartiennent à la même famille des phyllosilicates: ils sont tous les deux constitués de feuilletés. Mais ils ont des formes bi et tridimensionnelle différentes. La barytine et la fluorine semblent être proches au niveau de la forme alors que le mélange constitué de ces deux derniers produits semble avoir une forme différente.

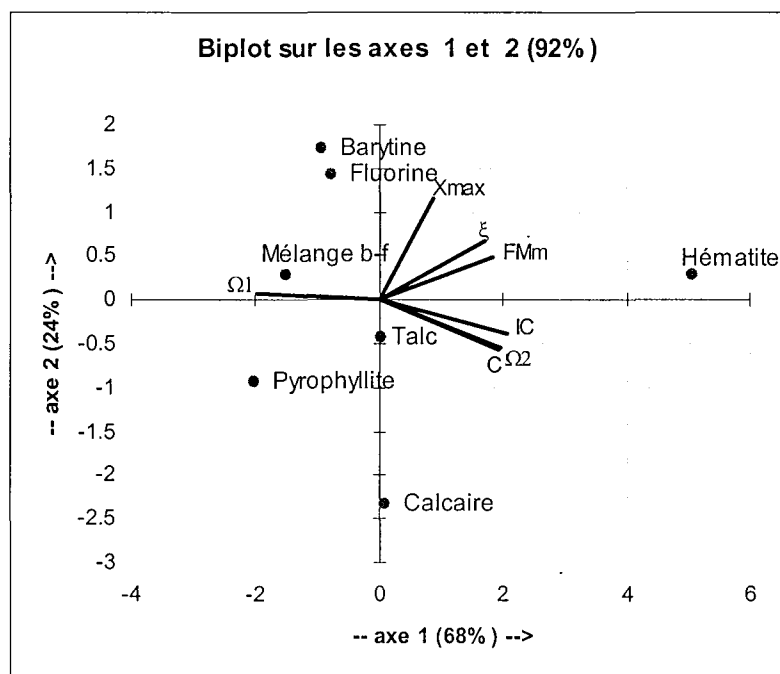


Figure III-10 : Analyse en composantes principales de sept minéraux "individus" et de sept paramètres de forme "variables".

## IV. CONCLUSION

Le but de cette partie était de mieux connaître les produits avant de les soumettre à une opération de broyage.

L'étude granulométrique des hydrargillites a montré que les particules ne sont pas sous forme de plaquette. Elles sont assez compactes et peuvent être assimilées à des sphères. L'analyse morphologique quantifie l'information concernant l'existence des différences de mosaïcité ou de radiabilité des poudres. Ceci est assuré par deux paramètres de forme (simplicité et  $X_{max}$ ). Les poudres de type radial ont de fortes valeurs de  $\xi$  et de  $X_{max}$ , alors que de faibles valeurs caractérisent celles de type mosaïque. Les valeurs des moyennes des descripteurs de forme ne sont pas toujours suffisantes pour caractériser les populations et les allures de leurs distributions sont aussi prises en compte.

Une comparaison a été réalisée entre les paramètres à partir d'images obtenues avec deux microscopes, optique et électronique à balayage: le microscope optique serait plus facile à utiliser en routine. Les résultats diffèrent selon l'appareil. Ceci n'est pas dépendant de la structure des poudres. Finalement, le microscope électronique est choisi afin d'analyser les particules obtenues après réduction de taille. Ce choix était lié à la précision des résultats, à la caractérisation tridimensionnelle et à la limitation en taille des particules.

L'avantage du microscope optique équipé d'un filtre polariseur est de permettre de visualiser la structure interne des grains d'hydrargillite. Il s'agit de mettre en évidence l'homogénéité ou l'hétérogénéité de la structure par analyse de l'évolution des niveaux de gris se trouvant dans différentes zones de la particule. Ceci est lié à la forme externe (radiale ou mosaïque) caractérisée par microscopie électronique. Il s'agit d'une nouvelle méthode qui demande à être approfondie (par l'utilisation d'un vrai microscope à polarisation notamment). Il serait intéressant de pouvoir relier cette information sur la structure interne avec celles fournies par la porosimétrie au mercure. Celle-ci a été utilisée afin de détecter les micros et macropores des différentes poudres. Ces derniers sont présents selon la structure morphologique des particules. Les pores intra-particulaires existent dans le cas de poudres type mosaïque et absent dans l'autre cas. Il est recommandé d'utiliser un appareil performant pour cette caractérisation.

En ce qui concerne le nombre de particules examinées, un compromis de 80 particules a été trouvé, afin de prendre en compte le temps utilisé pour l'acquisition des images au microscope électronique et d'assurer la validité des méthodes statistiques pour l'exploitation des résultats. L'étude sur la représentativité d'un lot de particules par la comparaison entre deux échantillons a montré que les moyennes, les écarts-types et les distributions des différentes variables pour deux échantillons sont identiques.



**PARTIE D**

**ETUDE DU BROYAGE EN VOIE HUMIDE EN  
MODE DISCONTINU**





# TABLE DES MATIERES

I.	PRESENTATION DU TRAVAIL EXPERIMENTAL .....	125
II.	ETUDE GRANULOMETRIQUE .....	128
II.1.	EFFET DE LA CONCENTRATION EN SOLIDE .....	129
II.2.	EFFET DU TAUX DE REMPLISSAGE EN BILLES .....	131
II.3.	EFFET DU DIAMETRE DES BILLES.....	132
II.4.	EFFET DE LA STRUCTURE INITIALE DE L'HYDRARGILLITE.....	134
II.5.	EFFET DE LA NATURE DU PRODUIT .....	135
II.6.	EFFET DU MÉLANGE EN BILLES ET DE LA NATURE DU PRODUIT.....	136
III.	VALIDATION DU MODELE DE KAPUR .....	138
III.1.	INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES .....	139
IV.	VALIDATION DU MODELE DE KWADE .....	142
IV.1.	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SOLIDE $C_M$ .....	143
IV.2.	INFLUENCE DE LA CHARGE EN BILLES $M_B$ .....	144
IV.3.	INFLUENCE DU DIAMETRE DES BILLES $D_B$ .....	146
IV.4.	INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HYDRARGILLITE .....	147
IV.5.	INFLUENCE DE LA NATURE DU MINÉRAL .....	148
V.	CONCLUSION .....	149





Dans cette partie, l'étude du broyage humide dans un broyeur à billes agité en mode discontinu est présentée. L'influence des différents paramètres opératoires sur le procédé est considérée. Ces paramètres sont liés au produit (concentration, structure et nature du produit) et au procédé (mélange, diamètre et taux de remplissage en corps broyants).

De façon classique, nous commençons dans un premier temps à étudier la distribution granulométrique obtenue par granulométrie laser du produit final. Ceci sera utile pour établir des relations avec les distributions morphologiques présentées dans la partie E. Les modèles de Kapur et de Kwade sont des modèles cinétiques et énergétiques, respectivement, caractéristiques au procédé du broyage. Nous appliquons ces deux modèles à nos données expérimentales et nous montrons leurs points forts et leurs points faibles.

## I. PRESENTATION DU TRAVAIL EXPERIMENTAL

La poudre est toujours tamisée dans une classe granulométrique unique (140-180  $\mu\text{m}$ ) à l'exception de la fluorine et de l'hématite. Ces deux derniers produits, provenant de l'Ecole de Géologie de Nancy, ont été reçus déjà tamisés dans une classe granulométrique variant de 80 à 150  $\mu\text{m}$ .

Les deux chambres de broyage ont été utilisées, celle en acier inoxydable et celle en verre. L'utilisation de la deuxième chambre nous a permis l'observation visuelle du mélange et des phénomènes régnant à l'intérieur du broyeur tel que la ségrégation. Les photographies (annexe 6) montrent une séparation nette entre les billes et les particules. Les billes sont localisées à la paroi et au niveau de chaque pâle du disque. Le milieu se déplace le long de l'arbre d'agitation et entre deux disques.

La poudre à broyer et les corps broyants sont introduits à l'intérieur de la chambre de broyage qui est ensuite remplie par de l'eau déminéralisée. Nous étudions le broyage en mode discontinu. Pour cela, l'entrée et la sortie du broyeur doivent être fermées. L'appareil est ensuite mis en marche pendant 30 secondes afin d'assurer un bon mélange billes/particules et donc homogénéiser la charge (billes/particules/eau). Cet instant est considéré comme étant le temps de départ.

Cinquante minutes sont largement suffisantes pour assurer un broyage ultra-fin et des prélèvements à des pas de temps variables sont réalisés à l'aide d'une seringue nécessitant l'arrêt complet de l'appareil. Dans le cas du broyage autogène (sans billes), l'expérimentation a duré six heures et le broyage fin n'était pas obtenu.

Dans le cas de l'utilisation de petites billes ( $D_b = 0.4 - 0.6 \text{ mm}$ ), le diamètre du tuyau de la seringue doit être inférieur à celui de la taille minimale des billes et supérieur à la taille maximale des particules afin d'assurer l'obtention d'une suspension contenant la poudre et l'eau seulement.

Le prélèvement est assuré au niveau de la partie inférieure de la conduite d'alimentation. Grâce à des essais de prélèvements effectués dans différents compartiments des travaux

récents (Belfadhel et Frances, 1997) montrent que la chambre de broyage en fonctionnement discontinu est parfaitement agitée. Des prises d'échantillons à différents niveaux de la chambre sont alors représentatives de l'ensemble de la charge du broyeur.

La moitié des suspensions obtenues à différents temps de broyage est utilisée pour l'analyse granulométrique effectuée avec le granulomètre laser. L'autre moitié est séchée (voir Partie B) et doit être préparée pour l'analyse morphologique. L'acquisition des images est toujours assurée par microscopie électronique à balayage (Partie B).

Nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur la granulométrie et la morphologie des fragments obtenus. La vitesse de l'arbre d'agitation est maintenue constante et est de 3385 tr/min, la vitesse périphérique correspondante étant de 13.29 m/s.

Les paramètres variables sont les suivants :

- Influence de la concentration massique de la suspension :  $C = 17.5\% - 23\% - 46\%$   
La concentration massique est définie comme étant la masse de la poudre à broyer par rapport à la masse de l'ensemble "poudre + eau".
- Influence du diamètre des billes :  $D_b = 0.4-0.6\text{mm}; 0.8-1.0\text{mm}; 1.25-1.60\text{mm}; 2.0-2.25\text{mm}$
- Influence de la charge en billes :  $M_b = 1000\text{g} - 500\text{g} - 250\text{g} - 100\text{g} - 0\text{g}$  (broyage autogène)
- Influence de la nature de l'hydrargillite : Poudres G, N, L et M.
- Influence de la nature des minéraux : Hydrargillite - Pyrophyllite - Talc - Barytine - mélange barytine-fluorine - Calcaire - Fluorine - Hématite.
- Influence du mélange en billes : Un mélange égal en proportion des grosses billes ( $D_b = 1.25-1.60\text{ mm}$ ) et des petites ( $D_b = 0.4-0.6\text{ mm}$ ) est considéré. La masse est de 250g pour chaque taille. Différents minéraux ont été broyés sous ses conditions : hydrargillite, pyrophyllite, talc et barytine.

Les conditions opératoires des expériences effectuées sont résumées dans le Tableau I-1 :

Tableau I-1 : Conditions opératoires des expériences effectuées.

Broyages	Poudres	C %	D <sub>b</sub> (mm)	M <sub>b</sub> (g)
Broyage 3	Hydrargillite G	17.5	0.4 - 0.6	1000
Broyage 1	Hydrargillite G	23	0.4 - 0.6	1000
Broyage 4	Hydrargillite G	17.5	1.25 - 1.6	1000
Broyage 2	Hydrargillite G	23	1.25 - 1.6	1000
Broyage 5	Hydrargillite G	23	1.25 - 1.6	500
Broyage 19	Hydrargillite G	46	1.25 - 1.6	500
Broyage 22	Hydrargillite G	23	1.25 - 1.6	0
Broyage 12	Hydrargillite G	23	1.25 - 1.6	100
Broyage 6	Hydrargillite G	23	1.25 - 1.6	250
Broyage 10	Hydrargillite G	23	1.25 - 1.6	500
Broyage 20	Hydrargillite G	23	0.8 - 1	1000
Broyage 21	Hydrargillite G	23	2.0 - 2.5	1000
Broyage 7	Hydrargillite N	23	1.25 - 1.6	500
Broyage 8	Hydrargillite L	23	1.25 - 1.6	500
Broyage 9	Hydrargillite M	23	1.25 - 1.6	500
Broyage 13	Pyrophyllite	23	1.25 - 1.6	500
Broyage 14	Barytine	23	1.25 - 1.6	500
Broyage 15	Talc	23	1.25 - 1.6	500
Broyage 23	Mélange barytine-fluorine	23	1.25 - 1.6	500
Broyage 24	Calcaire	23	1.25 - 1.6	500
Broyage 25	Fluorite	23	1.25 - 1.6	500
Broyage 26	Hématite	23	1.25 - 1.6	500
Broyage 11	Hydrargillite G	23	1.25 - 1.6 0.4 - 0.6	M <sub>gb</sub> = 250 M <sub>pb</sub> = 250
Broyage 16	Pyrophyllite	23	1.25 - 1.6 0.4 - 0.6	M <sub>gb</sub> = 250 M <sub>pb</sub> = 250
Broyage 17	Barytine	23	1.25 - 1.6 0.4 - 0.6	M <sub>gb</sub> = 250 M <sub>pb</sub> = 250
Broyage 18	Talc	23	1.25 - 1.6 0.4 - 0.6	M <sub>gb</sub> = 250 M <sub>pb</sub> = 250

## II. ETUDE GRANULOMETRIQUE

De façon générale, quel que soit le type du broyeur utilisé, la nature de la poudre à broyer et les conditions opératoires, le broyage est une réduction de taille traduisant une diminution de la taille des particules au cours du temps.

Dans le cas d'un broyeur à billes agité, cette diminution est significative dès les premiers instants puis on atteint une taille limite à un instant donné. Une courbe type est représentée sur la Figure II-1.

La vitesse de réduction de taille peut être caractérisée par l'évolution du diamètre moyen  $D_{50}$  (mesuré par granulométrie laser) en fonction du temps. Toutes les courbes de ce type ont la même allure; une diminution rapide du  $D_{50}$  et puis on tend plus ou moins vite vers un palier. Ces courbes peuvent être représentées par une fonction exponentielle du type (Strazisar, 1996):

$$D_{50}(t) = D_{50}(\infty) + [D_{50}(0) - D_{50}(\infty)] \cdot e^{-t/\tau_c} \quad (\text{II.1})$$

où  $D_{50}(0)$  est le diamètre moyen initial (à  $t = 0$ ).

$D_{50}(\infty)$  est le diamètre moyen limite au niveau du palier.

$\tau_c$  est une constante de temps caractéristique.

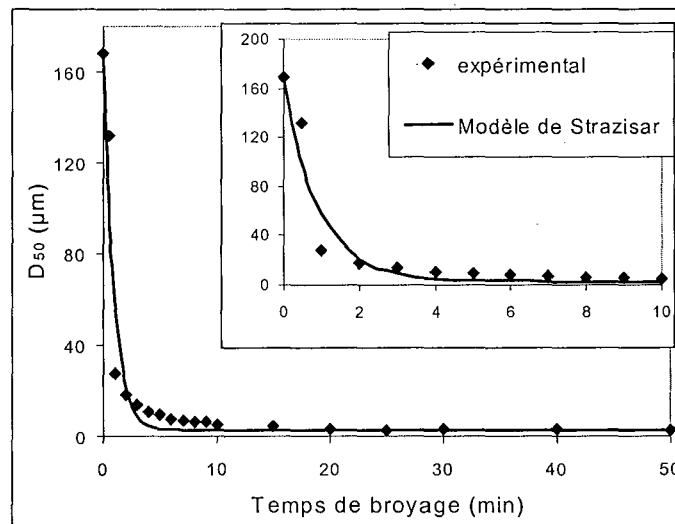


Figure II-1 : Courbe type représentant la diminution de taille.

Une courbe type de la distribution granulométrique en fonction de la taille des particules à différents temps de broyage est donnée sur la Figure II-2. Dès les premiers instants, la distribution de taille initiale disparaît donnant naissance à d'autres distributions. Les courbes se déplacent de la droite vers la gauche avec l'augmentation du temps de broyage, soit des grosses tailles vers les plus petites, montrant ainsi la disparition des grosses particules et l'apparition des plus fines.

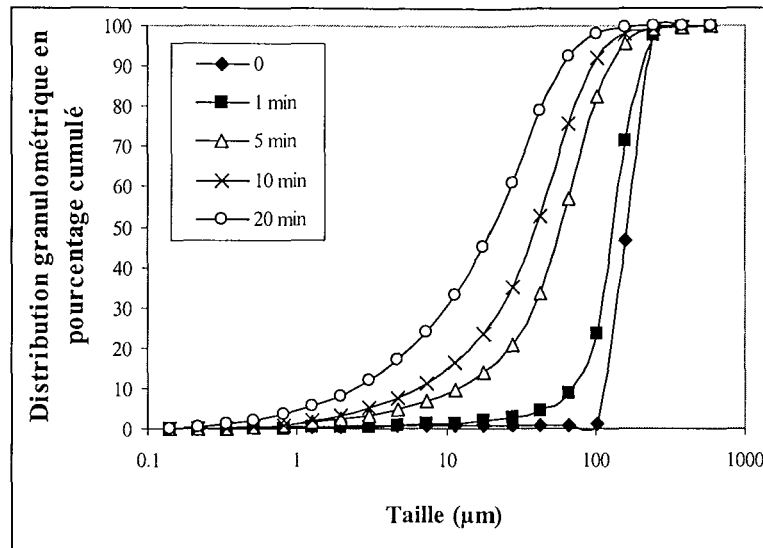


Figure II-2 : Courbe type représentant la distribution granulométrique en pourcentage cumulé en fonction de la taille des particules.

## II.1. EFFET DE LA CONCENTRATION EN SOLIDE

Des expériences ont été effectuées pour des concentrations de suspension différentes (17.5% - 23% - 46% en masse) avec l'hydrargillite de forme radiale (G). Les paramètres opératoires sont résumés dans le Tableau II-1. Dans chaque série, nous fixons le diamètre  $D_b$  et la masse  $M_b$  des billes et nous varions les concentrations massiques  $C_1$  et  $C_2$ . L'évolution du diamètre médian  $D_{50}$  en fonction du temps de broyage est donnée dans la Figure II-3 en coordonnées logarithmiques.

Tableau II-1 : Paramètres opératoires.

	Série 1	Série 2	Série 3
$D_b$ (mm)	1.25 - 1.60	1.25 - 1.60	0.4 - 0.6
$M_b$ (g)	500	1000	1000
$C_1$ (%)	23	17.5	17.5
$C_2$ (%)	46	23	23

Pour des concentrations proches (17.5% - 23%), une faible différence entre les courbes granulométriques est observée. On constate qu'à un instant donné  $t$ , plus la concentration est élevée moins le produit est fin. Ceci est montré sur la Figure II-3.

Les valeurs du diamètre moyen limite,  $D_{50}(\infty)$ , et de la constante du temps caractéristique,  $\tau_c$ , de chaque broyage sont présentées dans le Tableau II-2. La valeur de  $D_{50}(\infty)$  prise en compte est celle correspondant à la fin de l'expérience ( $t = 50$  min). La constante du temps caractéristique,  $\tau_c$ , est calculée à partir des données expérimentales ajustées au modèle de Strazisar. La valeur de  $(3*\tau_c)$  correspond au temps auquel la taille limite est atteinte.

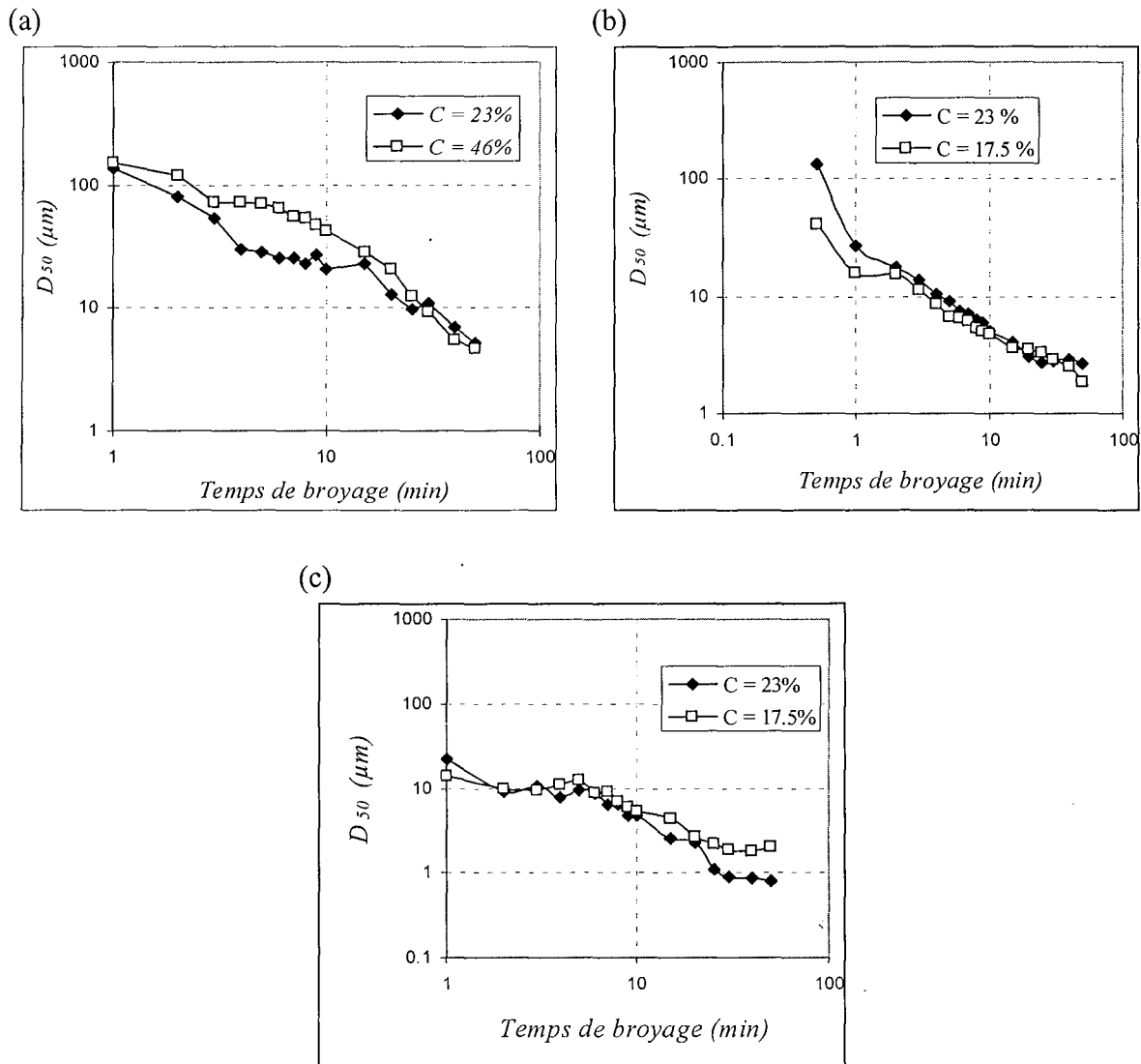


Figure II-3 : Évolution du diamètre moyen ( $D_{50}$ ) en fonction du temps de broyage et de la concentration. (a) Série 1, (b) Série 2, (c) Série 3.

Pour la série 1, il est clair que plus la concentration en solide est élevée, plus le temps de broyage nécessaire pour atteindre la même taille limite est grand. La vitesse de réduction de taille augmente alors avec la diminution de la concentration en solide.

Le broyage de grandes quantités de solide peut avoir un intérêt industriel. Mais un compromis doit être pris en compte entre la diminution de la finesse du produit et l'augmentation de sa concentration massique. Dans ce cas, les dispersants jouent un rôle important. Ils permettent de réduire la viscosité du milieu qui augmente avec des concentrations plus élevées. Klimpel et coll. (1982, 1983) ont montré que l'addition des dispersants chimiques contrôle la rhéologie de la suspension et donne un meilleur broyage par rapport à un broyage sans dispersant. Gao et Forssberg (1993) ont étudié l'influence de la rhéologie de la suspension sur un broyage ultrafin dans un broyeur à billes agité. Ils ont montré que deux paramètres peuvent affecter la viscosité de la suspension: la teneur en dispersant et la densité de la suspension.

Tableau II-2 : Valeurs de  $D_{50}(\infty)$ ,  $\tau_c$  et  $3*\tau_c$  de chaque broyage.

Série 1				Série 2			
C	$D_{50}(\infty)$ ( $\mu\text{m}$ )	$\tau_c$ (min)	$3*\tau_c$ (min)	C	$D_{50}(\infty)$ ( $\mu\text{m}$ )	$\tau_c$ (min)	$3*\tau_c$ (min)
23 %	4.74	1.82	5.74	17.5 %	1.84	0.36	1.09
46 %	4.68	5.45	17.22	23 %	2.67	0.91	2.72

Série 3			
C	$D_{50}(\infty)$ ( $\mu\text{m}$ )	$\tau_c$ (min)	$3*\tau_c$ (min)
17.5 %	2	12.09	36.26
23 %	0.8	30.53	91.59

## II.2. EFFET DU TAUX DE REMPLISSAGE EN BILLES

Le taux de remplissage en corps broyants est un facteur déterminant. Les expériences montrent que la finesse du produit augmente avec le taux de remplissage en billes (Kwade, 1996). Un taux optimal existe et est compris entre 75 % et 85 % du volume de la chambre. Le taux maximal est fixé à 95 % volumique. 80 % de billes dans une chambre de 600 ml représente une quantité de 1000 g de billes d'oxyde de zirconium.

Plusieurs charges sont considérées (100g - 250g - 500g - 1000g correspondant à 8% - 20% - 40% - 80% du volume totale de la chambre de broyage), ainsi que le broyage autogène (sans billes : 0g). Les conditions opératoires de ces expériences sont présentées dans le Tableau I-1, elles correspondent aux broyages 12, 6, 5, 2 et 22 respectivement.

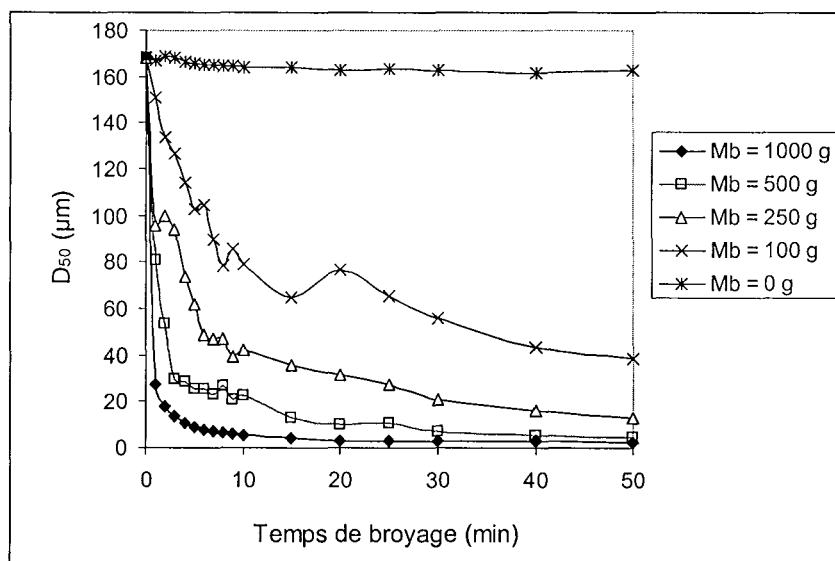


Figure II-4 : Evolution du diamètre moyen ( $D_{50}$ ) en fonction du temps et de la charge en corps broyants ( $M_b$ ).

L'évolution du diamètre moyen  $D_{50}$  en fonction du temps de broyage observée au cours de ces cinq essais donne une idée sur la rapidité du phénomène de réduction de taille (Figure II-4). Nos expériences confirment les résultats existants : plus il y a des billes dans la chambre plus la réduction de taille est rapide. Quand il n'y a plus de billes dans la chambre (broyage

autogène), la poudre à broyer joue le rôle des corps broyants, les particules se cassent entre elles et la réduction de taille devient très lente. Il devient logique que les valeurs de  $D_{50}(\infty)$  et de  $\tau_c$  calculées à partir de l'équation (II.1) soient élevées pour le broyage autogène et diminuent avec l'augmentation du taux de remplissage (Figure II-5).

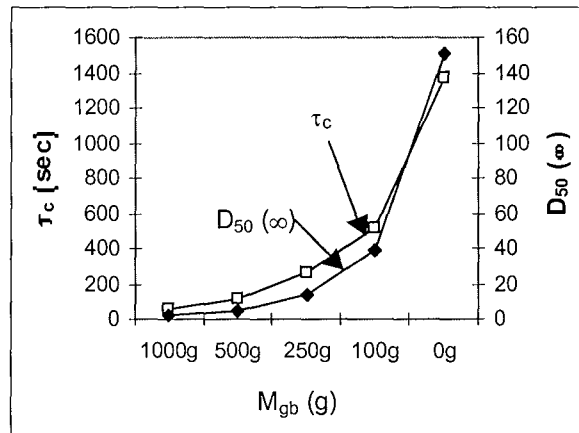


Figure II-5 : Représentation de la constante de temps caractéristique ( $\tau_c$ ) et du diamètre moyen limite ( $D_{50}(\infty)$ ) en fonction de la masse en corps broyants.

### II.3. EFFET DU DIAMETRE DES BILLES

Les corps broyants ont un grand effet sur l'efficacité du broyage et la qualité du produit final. Plusieurs facteurs peuvent avoir une influence; la nature du matériau, le taux de remplissage et le diamètre. Une taille de billes optimale existe d'après la littérature: elle est fixée par un rapport taille billes/taille initiale des particules égale à 20. Les essais concernant l'étude du diamètre des billes correspondent aux broyages 1, 2, 20 et 21 présentés au Tableau I-1.

Le tableau suivant donne le rapport  $D_b/D_p$  des quatre essais effectués. On a pu noter une brisure des plus grosses billes au cours du broyage.

Tableau II-3 : Le rapport  $D_b/D_p$  des quatre essais.

$D_b$ (mm)	0.4 - 0.6	0.8 - 1.0	1.25 - 1.6	2.0 - 2.5
$D_p$ ( $\mu m$ )	140 - 180	140 - 180	140 - 180	140 - 180
$D_b/D_p$	~ 3	~ 5.5	~ 9	~ 14

La représentation du diamètre moyen en fonction du temps de broyage des quatre essais (Figure II-6) conduit à des résultats déjà trouvés par d'autres auteurs (Varinot, 1996; Belfadhel, 1998). Les billes les plus grosses nécessitent des temps de broyage plus longs et ne permettent pas d'obtenir un produit aussi fin qu'avec les billes les plus petites.

Un second comportement, différent du précédent, a déjà été constaté par Belfadhel (1998) et est encore présent dans notre cas : il concerne les billes dont les diamètres sont de 0.8-1 et de 1.25-1.6 mm. Dans ce cas, on constate que pendant les premières minutes la vitesse de réduction de taille est d'autant plus rapide que la taille des billes est importante. Cette tendance est ensuite inversée à un temps de broyage autour de dix minutes.



Ces deux comportements complètement différents montrent que la vitesse de réduction est quelquefois plus rapide avec les grosses billes et d'autres fois avec les plus petites. Ceci dépend vraisemblablement de l'existence d'un diamètre de billes optimal et du rapport de ce diamètre par rapport à celui de la poudre à broyer. Outre le paramètre de taille, la nature des corps broyants et celle du produit différent aussi entre les différents travaux et peuvent être un facteur jouant sur ces comportements.

Le résultat commun aux différents travaux étudiant l'effet du diamètre de billes est que pour des longues durées de broyage, ce sont les billes les plus petites qui produisent un broyage efficace avec une plus grande finesse.

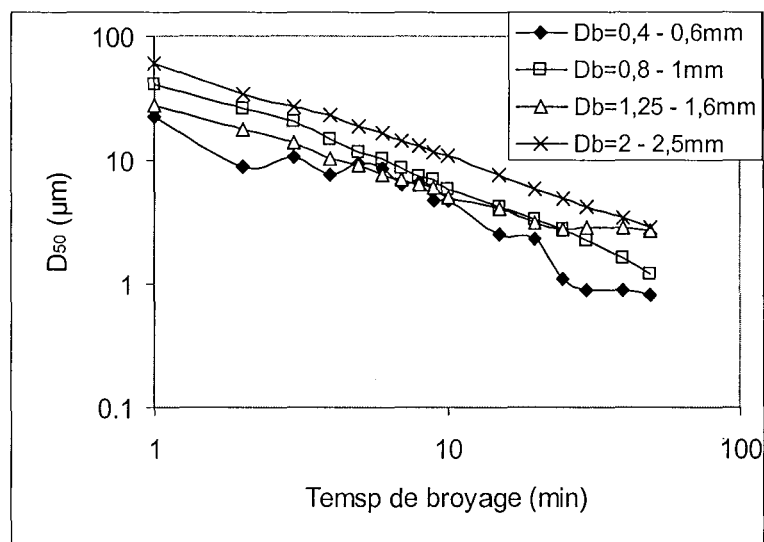


Figure II-6 : Evolution du diamètre moyen ( $D_{50}$ ) en fonction du temps et du diamètre des billes ( $D_b$ ).

L'expérience consistant à utiliser un mélange de billes de taille différentes correspond au broyage 11 du Tableau I-1. La courbe du diamètre médian correspondante (Figure II-7) se situe entre celles correspondantes à 100g et 500g de billes.

Dans ce cas, le phénomène d'agglomération est clairement présent. Il est surtout constaté pendant les vingt premières minutes. Sur cette période, la fréquence des prélèvements des échantillons est élevée. Les fluctuations de la courbe sont dues à l'augmentation de la taille des particules agglomérées formant des grosses particules qui sont aussitôt broyées à l'instant suivant.

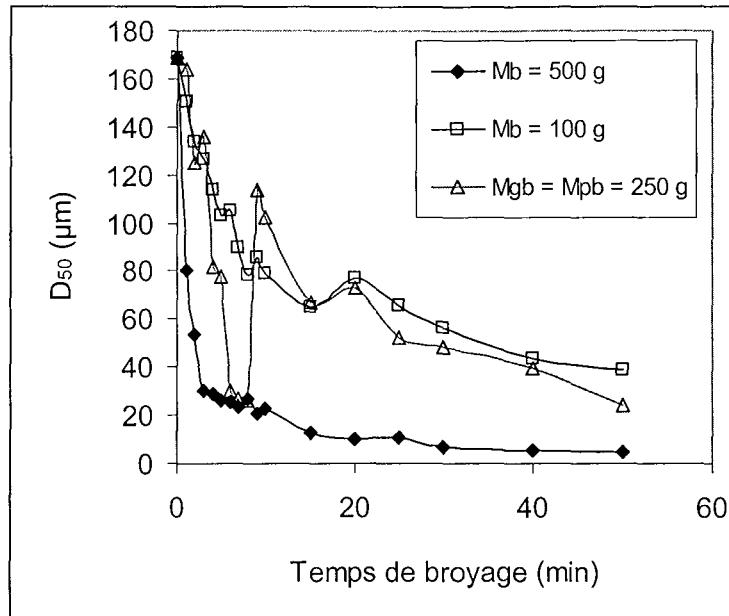


Figure II-7 : Evolution du diamètre moyen ( $D_{50}$ ) en fonction du temps dans le cas de l'étude du mélange en billes.

#### II.4. EFFET DE LA STRUCTURE INITIALE DE L'HYDRARGILLITE

L'étude de la structure des différentes hydrargillites est présentée dans la partie C de ce rapport. Nous avons broyé quatre poudres de structure différente, une radiale (G) et trois mosaïques (L, M et N). Malgré le tamisage les tailles initiales varient dans un intervalle assez large variant de 120 à 180  $\mu\text{m}$ . Les conditions opératoires correspondent aux broyages 5, 7, 8 et 9 du Tableau I-1. L'évolution de la vitesse de réduction de taille est présentée sur la Figure II-8.

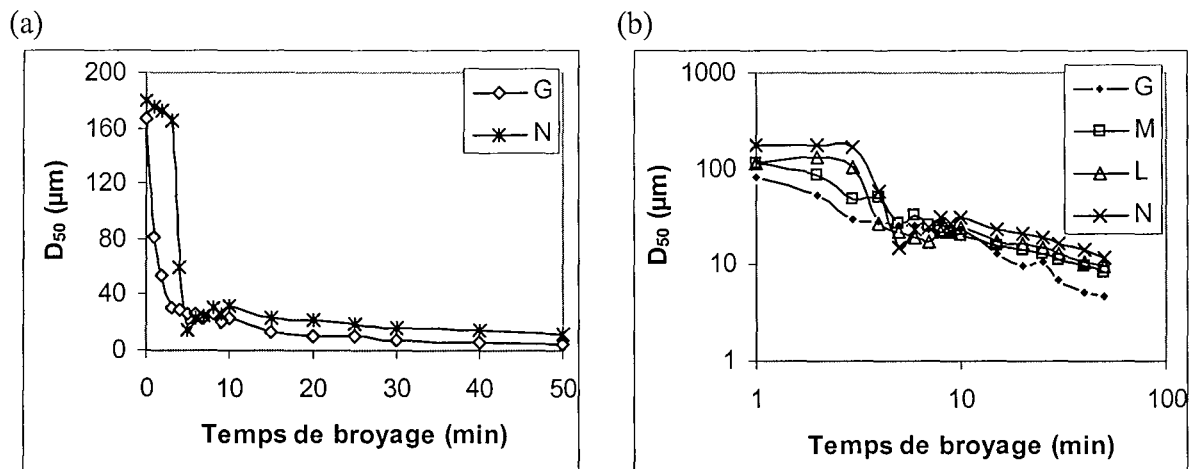


Figure II-8 : Evolution du diamètre moyen ( $D_{50}$ ) en fonction du temps et de la forme initiale de la poudre. (a) G et N. (b) G, L, M et N en coordonnées logarithmiques.

La Figure II-8.a montre de façon très claire qu'une hydrargillite de forme radiale est plus facile à broyer qu'une autre de forme mosaïque. Dans le cas de la poudre N et dans l'intervalle

de temps compris entre 5 et 10 minutes, la granulométrie augmente légèrement traduisant le phénomène de l'agglomération des fines obtenues et qui sont aussitôt broyées au-delà de dix minutes. Les vitesses de réduction de M et L sont comprises entre celles de G et N, et ceci semble dépendre du degré de mosaïcité des poudres.

Il est à noter que les quatre poudres ont le même diamètre dans l'intervalle de temps compris entre 5 et 10 minutes de broyage. Ceci correspond probablement à l'étape d'obtention des cristallites individuelles constituant les particules initiales. Le broyage existant au-delà de dix minutes correspond à la cassure de ces cristallites. Le broyage d'une poudre de type radial conduit à des fragments plus fins que ceux des poudres de type mosaïque avec des temps caractéristiques moins importants (Figure II-9).

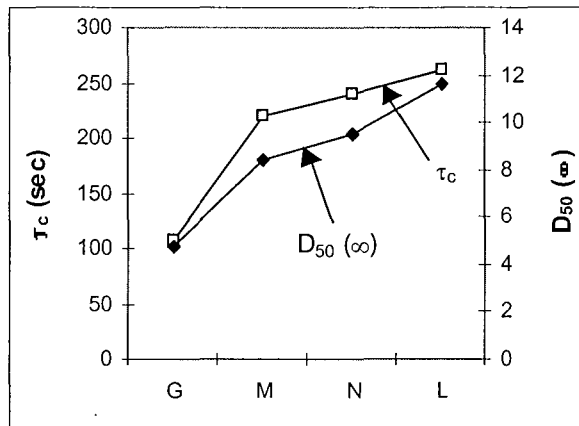


Figure II-9 : Variation de la contante de temps caractéristique ( $\tau_c$ ) et du diamètre moyen limite ( $D_{50}(\infty)$ ) en fonction de la nature de l'hydrargillite.

## II.5. EFFET DE LA NATURE DU PRODUIT

Différents minéraux ont été broyés dans les mêmes conditions opératoires ( $C_m = 23\%$ ,  $M_b = 500g$  et  $D_b = 1.25 - 1.6$  mm).

L'étude de la fragmentation de ces minéraux s'avère complexe, comme il est montré sur la Figure II-10 donnant l'évolution du diamètre moyen au cours du processus de réduction. Les distributions de taille à différents temps de broyage pour quelques minéraux sont bimodales. Dans ce cas, le diamètre moyen  $D_{50}$  ne peut être un paramètre de taille caractéristique pour étudier le broyage.

Des phénomènes de fragmentation complexes sont mis en jeu et ne peuvent être identifiés par les distributions de taille. L'analyse morphologique des fragments obtenus a permis l'identification de ces mécanismes et un début de compréhension des phénomènes régnant dans le broyeur (Partie E).

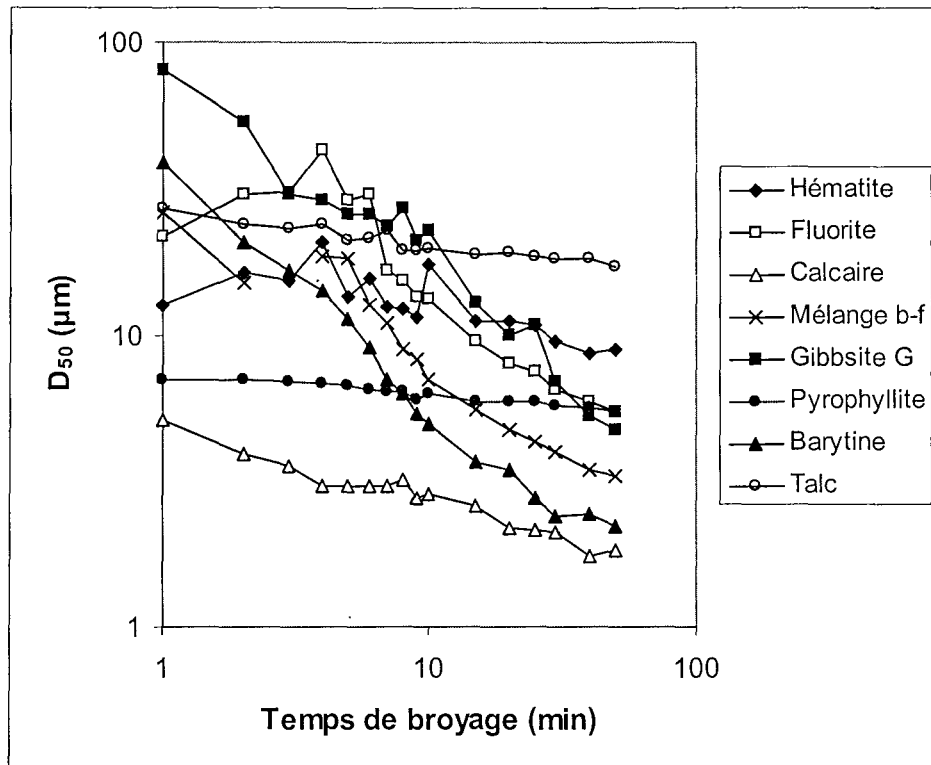


Figure II-10 : Evolution du diamètre moyen ( $D_{50}$ ) en fonction du temps et de la nature du produit en coordonnées logarithmiques.

## II.6. EFFET DU MÉLANGE EN BILLES ET DE LA NATURE DU PRODUIT

Les expériences effectuées étudiant l'effet du mélange en corps broyants sont celles correspondant aux broyages 16, 17 et 18 du Tableau I-1. La masse totale des billes est constante et est de 500g, constituée de proportions égales de petites et grosses billes. Ces expériences sont comparées avec celles utilisant 500g de billes correspondant aux broyages 13, 14 et 15 du Tableau I-1 et sont dites broyage type "simple", comme il est indiqué sur la Figure II-11.

Sur la Figure II-11.a et la Figure II-11.b, il est clair que dans le cas de la pyrophyllite et du talc, le mélange en billes n'a pas un effet majeur sur la réduction en taille des particules, la masse totale en corps broyants étant conservée. La similitude dans les comportements de fragmentation des deux produits peut être due à la similarité de leurs structures cristallines et à leur appartenance à la même famille des phyllosilicates.

Sur la Figure II-11.c, le diamètre moyen en fonction du temps de broyage est représenté dans le cas du broyage de la barytine. Les deux courbes correspondant au broyage dit simple et au broyage utilisant le mélange en billes, se croisent en un point. Ce point d'intersection entre les deux courbes indique qu'à un temps de broyage caractéristique  $t_c$ , autour de 7 minutes, la même finesse du produit peut être obtenue soit avec un broyage simple soit avec un broyage utilisant le mélange en billes.

Pendant les instants précédents ce temps caractéristique  $t_c$ , le mélange en billes donne un produit plus fin. Sachant que les billes les plus petites sont celles qui donnent la meilleure

finesse, on peut alors dire dans ce cas, ce sont les plus petites constituant le mélange en billes qui participent principalement au processus de réduction.

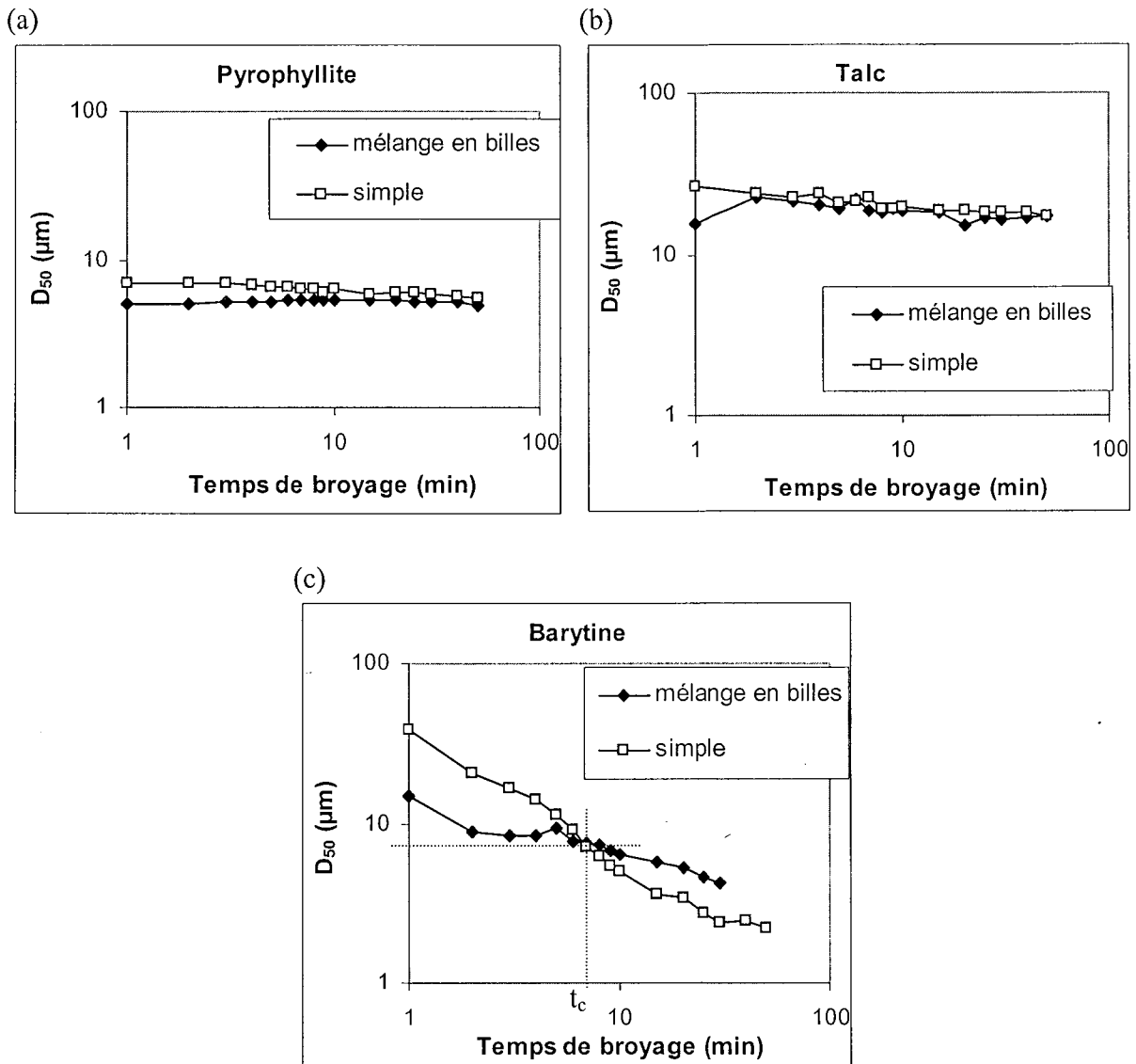


Figure II-11 : Evolution du diamètre moyen ( $D_{50}$ ) en fonction du temps en coordonnées logarithmiques dans le cas de l'étude du mélange en billes. (a) Pyrophyllite, (b) Talc, (c) Barytine.

Au-delà du temps caractéristique  $t_c$ , les courbes sont inversées et le mélange en billes donne moins de finesse. Ce comportement est similaire à celui constaté dans le cas de l'étude de la charge en billes, où la finesse diminue avec la diminution du taux de remplissage en corps broyants. Dans ce cas, ce sont les plus grosses billes qui représentent l'ensemble des corps broyants et jouent un rôle déterminant dans le procédé de broyage.

Les différences des tailles limites confirment l'intervention des plus grosses billes en fin de broyage.

### III. VALIDATION DU MODELE DE KAPUR

La solution approchée de l'équation générale du broyage discontinu proposée par Kapur a été présentée à la première partie (Partie A) :

$$\ln\left(\frac{R_i(t)}{R_i(0)}\right) = K_i^{(1)} t + K_i^{(2)} \frac{t^2}{2!} + K_i^{(3)} \frac{t^3}{3!} + \dots + K_i^{(p)} \frac{t^p}{p!} \quad (\text{I.2.31})$$

$$\text{où } K_i^{(k)} = \sum_{j=1}^{i-1} \left[ (S_{j+1} B_{i,j+1} - S_j B_{i,j}) (K_j^{(1)} - K_i^{(1)})^{k-1} \frac{R_j(0)}{R_i(0)} \right] \quad (\text{I.2.32})$$

Un développement jusqu'à  $p = 1$ , permet d'écrire l'expression (I.2.31) sous la forme suivante :

$$R_i(t) = R_i(0) \cdot \exp(K_i^{(1)} \cdot t) \quad (\text{III.1})$$

Cette expression donne l'évolution de la fraction massique  $R_i(t)$  des particules de taille supérieure à  $x_i$  en fonction du temps de broyage.  $R_i(0)$  est la distribution granulométrique du produit de départ. Elle peut être aussi écrite en fonction de  $F_i(t)$ , où  $F_i(t)$  est la fraction massique des particules de taille inférieure à  $x_i$ .

$$R_i(t) = 100 - F_i(t) \quad (\text{III.2})$$

et

$$R_i(0) = 100 - F_i(0) \quad (\text{III.3})$$

En remplaçant  $R_i(t)$  et  $R_i(0)$  de l'équation (III.1) par leurs expressions des équations (III.2) et (III.3), l'équation (III.1) peut être écrite comme suit :

$$F_i(t) = 100 - (100 - F_i(0)) \cdot \exp(K_i^{(1)} \cdot t) \quad (\text{III.4})$$

Il est possible de tracer les courbes  $F_i(t) = f(t)$  à partir des analyses granulométriques des échantillons prélevés au cours des expériences de broyage (Figure III-1.a). Un lissage de ces courbes par la fonction correspondante à l'équation (III.4) permet de déterminer les valeurs des paramètres  $K_i^{(1)}$  relatifs à chacune des classes considérées.

Pour des conditions opératoires données, ces paramètres  $K_i^{(1)}$  sont seulement fonction de la taille des particules  $x_i$ . Pour chaque taille des particules  $x_i$  une valeur  $K_i^{(1)}$  est obtenue.

Pour une expérience de broyage réalisée, ces valeurs  $K_i^{(1)}$  représentent des valeurs expérimentales ( $K_i^{(1) \text{ exp}}$ ) et peuvent être tracées en fonction de la taille des classes granulométriques (Figure III-1.b).

D'après Varinot (1996), la variation des valeurs de  $K_i^{(1)}$  avec la taille des particules  $x_i$  peut être représentée de façon satisfaisante par la fonction suivante :

$$K_i^{(1)} = \frac{k \cdot x_i^\alpha}{\left(1 + \left(\frac{x_i}{x^*}\right)^\Lambda\right)} \quad (\text{III.5})$$

où  $k$ ,  $\alpha$ ,  $x^*$  et  $\Lambda$  sont des constantes caractéristiques des conditions opératoires, du broyeur et du produit broyé.

Une équation réduite de l'équation (III.5) peut être utilisée et conduit également à des résultats satisfaisants :

$$K_i^{(1)} = k \cdot x_i^\alpha \quad (III.6)$$

Ce mode de calcul a été validé pour les différentes expériences du broyage effectuées. Les expressions analytiques des fonctions de sélection et de broyage caractéristiques des essais de broyage réalisés sont :

$$S_i(x_i) = -K_i^{(1)} \quad (III.7)$$

$$B_{ij}(x_i, x_j) = \frac{K_i^{(1)}}{K_j^{(1)}} \quad (III.8)$$

$x_i$  est la taille des particules obtenues,  $x_j$  est la taille des particules se trouvant dans la classe granulométrique la plus grossière. Sur la Figure III-2, nous présentons les courbes des différentes fonctions de broyage,  $B_{ij}$ , correspondant aux différents broyages réalisés.

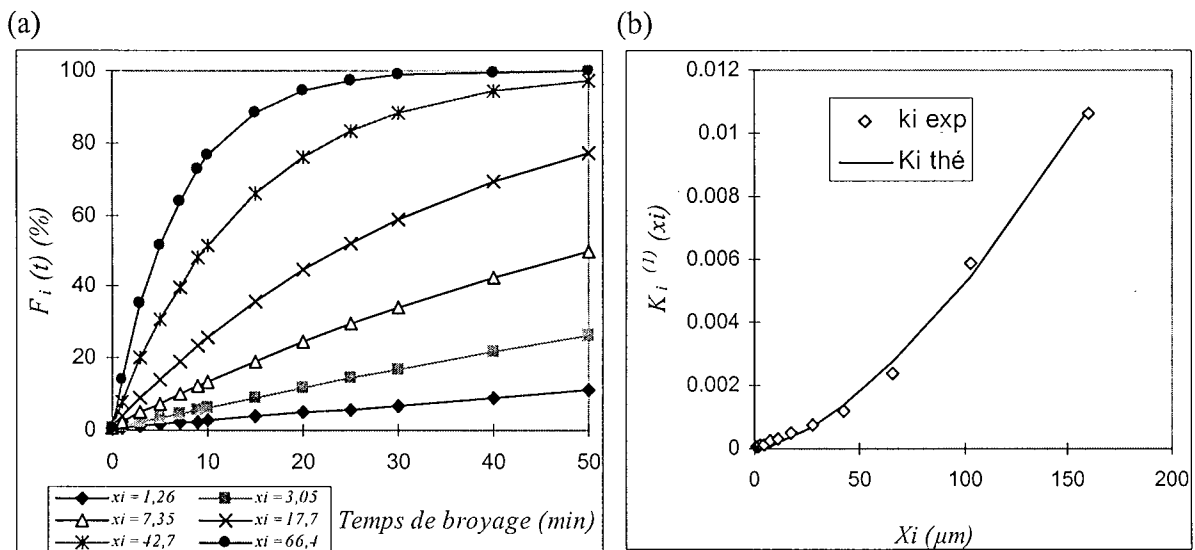


Figure III-1 : (a) Représentation de la fonction  $F_i(t)$  pour différentes classes granulométriques  $x_i$ . (b) Représentation de la fonction  $K_i^{(1)}$  en fonction des classes granulométriques  $x_i$ . Résultats correspondant au broyage 2 (Tableau I-1).

### III.1. INFLUENCE DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES

Menacho (1986) a établi une équation-bilan caractéristique des procédés de broyage discontinus dans lesquels interviennent simultanément deux mécanismes de fragmentation. Il montre qu'en fonction de leurs proportions relatives, les courbes  $B_{ij}$  se déplacent entre deux courbes limites correspondant respectivement à la fracture seule et à l'abrasion seule.

Il n'y a pas de différence significative entre les courbes des fonctions de  $B_{ij}$  dans le cas de la variation de la concentration en solide (Figure III-2.a). Les deux courbes correspondant aux

concentrations,  $C1 = 23 \%$  et  $C2 = 46 \%$ , sont superposées et aucune conclusion ne peut être établie sur la prédominance d'un des mécanismes limitant (Abrasion ou Fracture).

Dans le cas de la variation de la taille des corps broyants, on remarque que plus on diminue la taille des billes plus on favorise l'abrasion par rapport à la fracture (Figure III-2.b). Ceci a été déjà constaté par Varinot (1996). Les deux diamètres des billes utilisés dans ce cas, donnent une tendance vers le phénomène de fracture.

La Figure III-2.c présente l'analyse des fonctions de broyage  $B_{ij}$  dans le cas de la variation de la masse des billes. En présence de corps broyants ( $M_b = 250g, 500g$  et  $1000g$ ) les courbes  $B_{ij}$  sont à peu près superposées. On ne peut pas distinguer les différents mécanismes qui peuvent régner dans le broyeur en changeant le taux de remplissage en billes. Dans ce cas, les deux phénomènes sont présents avec plus de tendance vers la fracture.

La courbe  $B_{ij}$  correspondant au broyage autogène est plus proche du phénomène limitant de la fracture que celui de l'abrasion. Cependant, à partir de l'allure de la courbe du diamètre moyen  $D_{50}$  correspondante (Figure II-4), on peut douter que la légère diminution de la taille pendant 50 minutes de broyage soit due à la rupture. Il est probable que dans ce cas, l'approche des fonctions de broyage ne peut être utilisée.

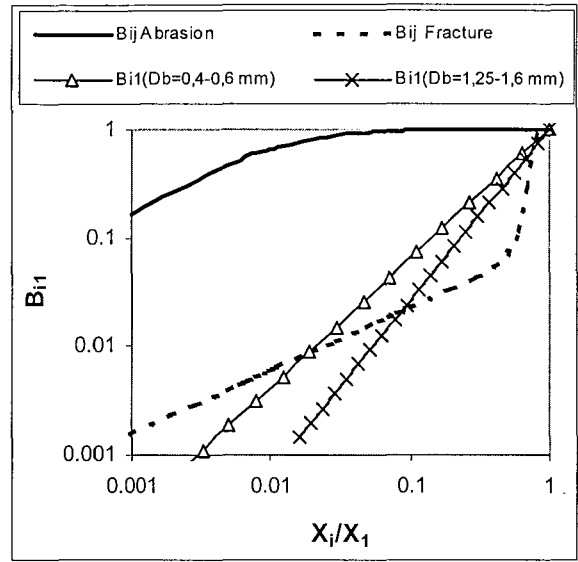
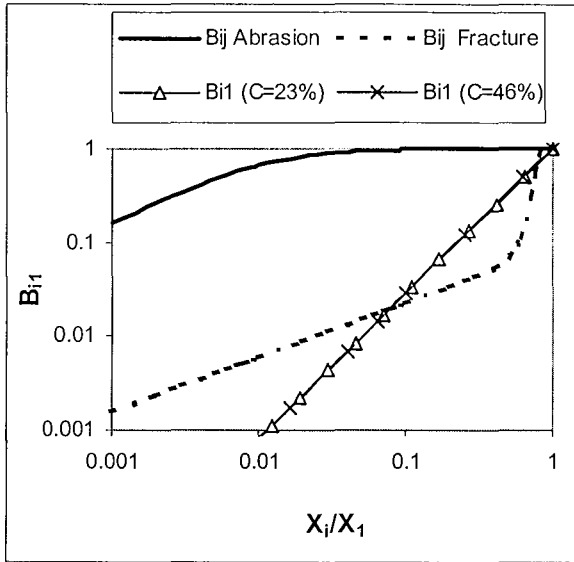
L'analyse des fonctions de broyage  $B_{ij}$  de différentes hydrargillites révèle une tendance vers l'abrasion pour la mosaïque L (Figure III-2.d).

Un broyage par fracture ou par abrasion seule n'existe pas. Les deux mécanismes interviennent simultanément dans des proportions plus ou moins importantes. D'autres phénomènes existent (le clivage et l'écaillage par exemple) et ils ne sont pas représentés par les fonctions de broyage proposées par Menacho, d'où la difficulté d'identifier les différents mécanismes de fragmentation régnant dans un broyeur.

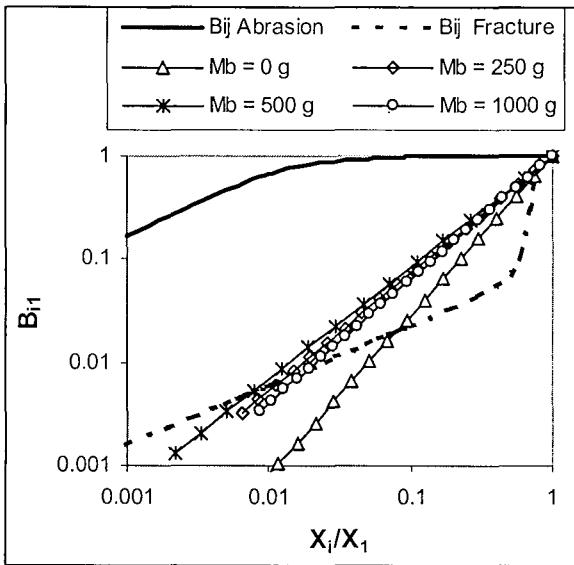
L'analyse de la distribution de taille des fragments n'est souvent pas suffisante pour l'identification de ces mécanismes. La caractérisation de la forme des particules devient nécessaire et peut aider à une meilleure compréhension de ces phénomènes (Partie E).



(a) Influence de la concentration massique  $C_m$  (b) Influence du diamètre des billes  $D_b$



(c) Influence de la charge en billes  $M_b$



(d) Influence de la nature de l'hydrargillite

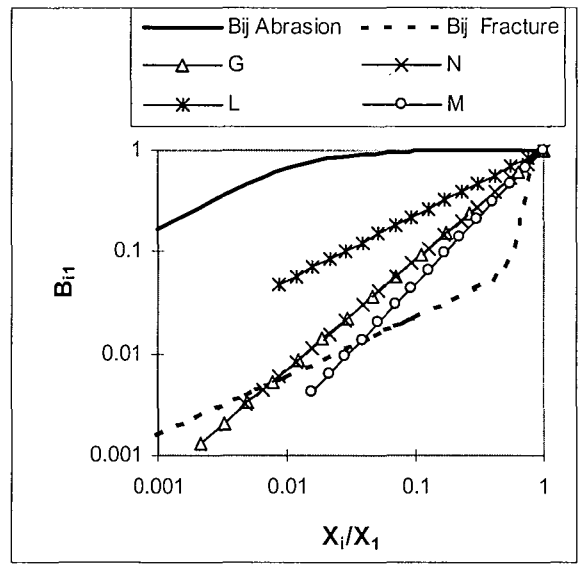


Figure III-2 : Représentation des courbes  $B_{i1} = f(x_i/x_1)$ . (a) Influence de la concentration massique  $C_m$ , (b) Influence du diamètre des billes  $D_b$ , (c) Influence de la charge en billes  $M_b$ , (d) Influence de la nature de l'hydrargillite.

#### IV. VALIDATION DU MODELE DE KWAVE

Le modèle de Kwade présenté dans la Partie A donne les expressions du nombre d'efforts pour produire une particule, SN, et l'intensité de chaque effort, SI.

$$SN \sim \frac{\varphi_b \cdot (1 - \varepsilon)}{(1 - \varphi_b \cdot (1 - \varepsilon)) C_v} \cdot \frac{n \cdot t}{D_b^2} \quad (I.43)$$

$$SI \sim SI_p = D_b^3 \cdot \rho_b \cdot V_t^2 \left( 1 + \frac{El_p}{El_b} \right)^{-1} \quad (I.45)$$

Le taux de remplissage,  $\varphi_b$ , peut être exprimé en fonction de la masse des billes,  $M_b$ , et la concentration volumique,  $C_v$ , en fonction de la concentration massique de la suspension,  $C_m$ . L'équation (I.45) donnant le nombre d'efforts, dans le cas de broyage, peut être écrite en fonction de  $M_b$  et  $C_m$  au lieu de  $\varphi_b$  et  $C_v$  et devient comme suit :

$$SN \sim \frac{M_b \cdot (1 - \varepsilon) \cdot n}{\left[ \rho_b \cdot V_{GC} - (1 - \varepsilon) \cdot M_b \right] \cdot D_b^2} \times \left[ 1 + \left( \frac{1 - C_m}{C_m} \right) \frac{\rho_p}{\rho_e} \right] \times t \quad (\text{exprimée en m}^{-2}) \quad (IV.1)$$

L'énergie spécifique globale est le produit entre le nombre d'efforts et l'intensité de chaque effort,  $SN \times SI$ . On multiplie les équations (IV.1) et (I.47) et l'expression ainsi obtenue (IV.2) est proportionnelle au terme suivant, exprimée en  $Kg \cdot sec^{-2}$  :

$$SN \times SI \sim \frac{D_b \cdot V_t^2 \cdot M_b \cdot (1 - \varepsilon) \cdot n}{\left[ 1 - \left( \frac{1 - \varepsilon}{\rho_b \cdot V_{GC}} \right) \cdot M_b \right] \cdot V_{GC}} \times \left[ 1 + \left( \frac{1 - C_m}{C_m} \right) \cdot \frac{\rho_p}{\rho_e} \right] \times \left( 1 + \frac{El_p}{El_b} \right)^{-1} \times t \quad (IV.2)$$

Nous étudions l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité du broyage. Nous nous sommes intéressés, en particulier, à l'effet de la concentration massique  $C_m$ , de la charge en billes  $M_b$ , du diamètre des billes  $D_b$ , de la forme initiale de la poudre et de la nature du minéral.

La finesse du produit, exprimée par un paramètre de taille, peut être corrélée par le nombre d'efforts ou l'énergie spécifique,  $SN \times SI$ . L'intérêt de l'étude de cette corrélation est de minimiser ou de maîtriser la consommation énergétique en contrôlant l'état du produit obtenu.

Dans le cas de l'étude de la concentration en solide,  $C_m$ , de la charge et du diamètre des billes,  $M_b$  et  $D_b$ , et de la nature de l'hydrargillite, les corps broyants et la poudre à broyer ne changent pas et par conséquent les valeurs de leurs modules d'élasticité sont invariables. L'équation (IV.2) peut être alors écrite sous la forme suivante :

$$SN \times SI \sim \frac{D_b \cdot V_t^2 \cdot M_b \cdot (1 - \varepsilon) \cdot n}{\left[1 - \left(\frac{1 - \varepsilon}{\rho_b \cdot V_{GC}}\right) \cdot M_b\right] \cdot V_{GC}} \times \left[1 + \left(\frac{1 - C_m}{C_m}\right) \cdot \frac{\rho_p}{\rho_e}\right] \times t \quad (IV.3)$$

#### IV.1. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SOLIDE $C_m$

Afin d'étudier l'effet de la concentration en solide, on maintient les autres paramètres constants. Les deux concentrations choisies sont de 23% et 46% correspondant aux broyages 5 et 19, respectivement (Tableau I-1). L'énergie spécifique, dans ces conditions, varie en fonction de la concentration  $C_m$ , selon les deux expressions, théorique et expérimentale, suivantes :

Expression théorique, selon l'équation (IV.3) :

$$SN \times SI \sim \frac{D_b \cdot V_t^2 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot n \cdot M_b}{\left[1 - \left(\frac{1 - \varepsilon}{\rho_b \cdot V_{GC}}\right) M_b\right] \times V_{GC}} \left[1 + \left(\frac{1 - C_m}{C_m}\right) \cdot \frac{\rho_p}{\rho_e}\right] \times t$$

Expression expérimentale, selon nos conditions opératoires :

$$SN \times SI \sim 8959 \left[1 + 2.48 \left(\frac{1 - C_m}{C_m}\right)\right] \times t$$

La viscosité de la suspension augmente avec l'augmentation du nombre de particules présentes dans le broyeur au cours du processus de réduction de taille. Cette augmentation est d'autant plus prononcée que la concentration en solide est élevée.

Deux comportements, à des concentrations différentes, sont observés en étudiant l'évolution du  $D_{50}$  en fonction de l'énergie spécifique (Figure IV-1). Le premier est en accord avec l'étude granulométrique montrant que pour un même temps de broyage et/ou pour la même énergie dépensée, un produit fin est obtenu avec les concentrations les moins élevées. La présence du deuxième comportement est très importante. Elle montre une étape de transition déterminant une énergie optimum.

A des temps de broyage élevés et donc à des valeurs de  $SN \times SI$  élevées, le rapport entre la finesse représentée par le diamètre moyen  $D_{50}$  et l'énergie dépensée ne peut être évalué par cette représentation car à ces temps de broyage, la taille limite est atteinte. Cette dernière est différente dans les deux cas et l'énergie dépensée au-delà du temps caractéristique ne sert plus à la réduction de taille et sera plutôt une énergie perdue.

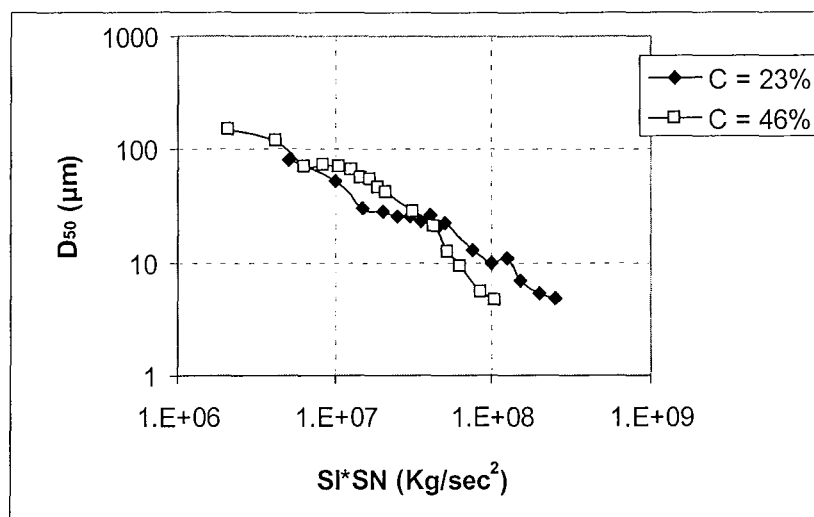


Figure IV-1 : Evolution du diamètre moyen ( $D_{50}$ ) en fonction de l'énergie spécifique pour différentes concentrations en solide,  $C_m$ .

## IV.2. INFLUENCE DE LA CHARGE EN BILLES $M_b$

Les expériences effectuées pour étudier l'effet de la charge en billes sont celles correspondant aux broyages 2, 5, 6 et 12 du Tableau I-1, dans lesquels les masses des billes sont de 1000g, 500g, 250g et 100g respectivement.

Expression théorique, selon l'équation (IV.3) :

$$SN \times SI \sim \frac{D_b \cdot V_t^2 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot n}{V_{GC}} \times \left[ 1 + \left( \frac{1 - C_m}{C_m} \right) \cdot \frac{\rho_p}{\rho_e} \right] \left[ \frac{M_b}{1 - \left( \frac{1 - \varepsilon}{\rho_b \cdot V_{GC}} \right) \cdot M_b} \right] \times t$$

Expression expérimentale, selon nos conditions opératoires :

$$SN \times SI \sim 129,1 \times 10^3 \times \frac{M_b}{[1 - 0,415 M_b]} \times t$$

L'intensité de contrainte, SI, est proportionnelle à l'énergie cinétique des corps broyants. Donc, plus qu'il y a des billes, plus l'intensité de la contrainte est importante et plus l'énergie consommée est importante (Figure IV-2).

L'évolution du diamètre moyen  $D_{50}$  en fonction de l'énergie spécifique pour les quatre masses des billes est représentée sur la Figure IV-3. Plus la masse des billes est importante plus la consommation énergétique est élevée et le produit est plus fin.

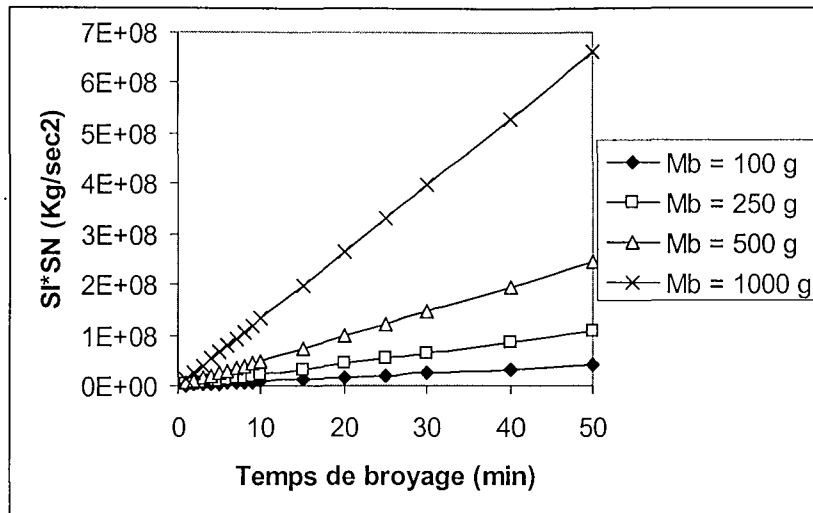
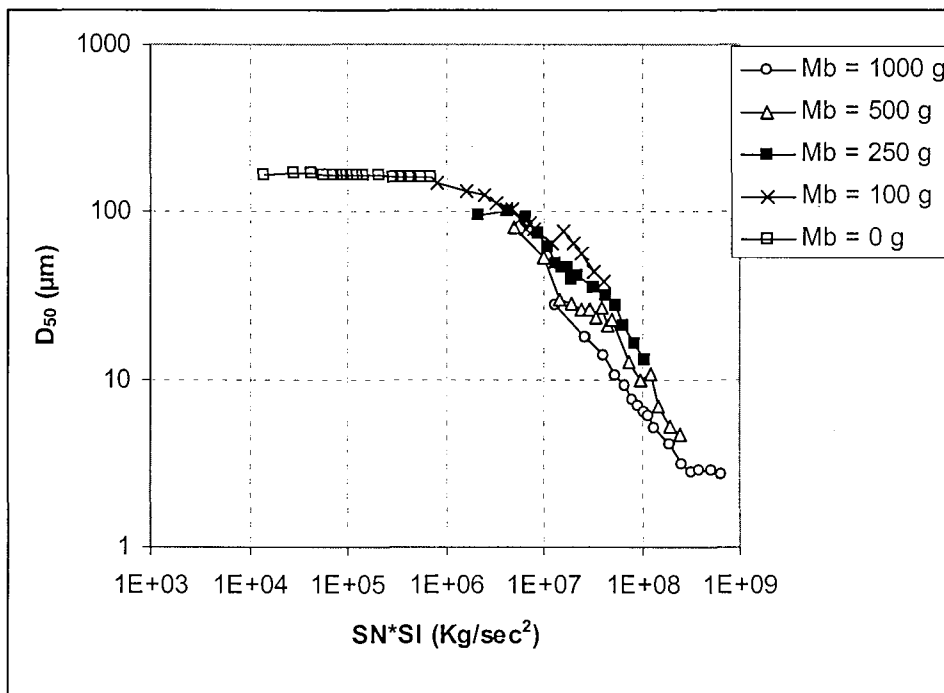


Figure IV-2 : Evolution de l'énergie spécifique en fonction de la charge en corps broyants.


 Figure IV-3 : Evolution du diamètre moyen ( $D_{50}$ ) en fonction de l'énergie spécifique pour différentes charges en corps broyants,  $M_b$ .

Le broyage autogène ne peut être étudié par la corrélation (IV.2). Cette dernière s'annule en remplaçant la masse du corps broyant par un zéro et donne alors une énergie nulle bien qu'elle existe. Afin d'évaluer l'énergie spécifique du broyage autogène, nous considérons que la poudre à broyer représente le produit et le corps broyant en même temps. On remplace la masse, la densité, le diamètre et le module d'élasticité des billes par ceux de la poudre et l'équation (IV.2) peut être écrite sous la forme suivante :

$$SN \times SI \sim \frac{1}{2} \frac{D_p \cdot V_t^2 \cdot M_p \cdot (1-\varepsilon) \cdot n}{\left[1 - \left(\frac{1-\varepsilon}{\rho_p \cdot V_{GC}}\right) \cdot M_p\right] \cdot V_{GC}} \times \left[1 + \left(\frac{1-C_m}{C_m}\right) \cdot \frac{\rho_p}{\rho_e}\right] \times t \quad (IV.4)$$

L'équation déduite (IV.4) est valable seulement dans le cas du broyage autogène. Elle est utilisée et représentée sur la Figure IV-3 donnant l'évolution du diamètre médian  $D_{50}$  en fonction de l'énergie spécifique. Il est évident que, le broyage autogène est celui qui consomme le moins d'énergie. Le procédé de broyage proprement dit est quasi inexistant dans ce cas.

### IV.3. INFLUENCE DU DIAMETRE DES BILLES $D_b$

Les expériences effectuées pour étudier l'effet du diamètre des billes sont celles correspondant aux broyages 1, 20, 2 et 21, tel que les diamètres sont de 0.4-0.6mm, 0.8-1.0mm, 1.25-1.60mm et 2.0-2.5mm, respectivement.

Expression théorique, selon l'équation (IV.3) :

$$SN \times SI \sim \frac{V_t^2 \cdot (1-\varepsilon) \cdot n \cdot M_b}{\left[1 - \left(\frac{1-\varepsilon}{\rho_b \cdot V_{GC}}\right) M_b\right] \times V_{GC}} \left[1 + \left(\frac{1-C_m}{C_m}\right) \cdot \frac{\rho_p}{\rho_e}\right] \cdot D_b \times t$$

Expression expérimentale, selon nos conditions opératoires :

$$SN \times SI \sim 158447622 D_b \times t$$

Il est évident, d'après l'équation (IV.3) donnant la variation de l'énergie spécifique en fonction du diamètre des billes, que plus le diamètre est important plus la consommation énergétique est élevée.

L'évolution de la finesse du produit  $D_{50}$  en fonction de l'énergie spécifique est représentée sur la Figure IV-4. Plus la taille des billes augmente, plus la consommation énergétique est importante et moins le produit est fin.

Les billes de plus faible diamètre sont alors les plus efficaces et sont celles qui consomment le moins d'énergie. Mais elles ont un rapport  $D_b/D_p$  le plus faible et le plus éloigné du rapport optimal.

Les billes de taille intermédiaires ( $D_b = 0.8-1.0\text{mm}$  et  $1.25-1.6\text{mm}$ ) donnent la même finesse et la même énergie spécifique. Mais des différences sont observées pour des temps de broyage longs liées à des valeurs de tailles limites différentes.

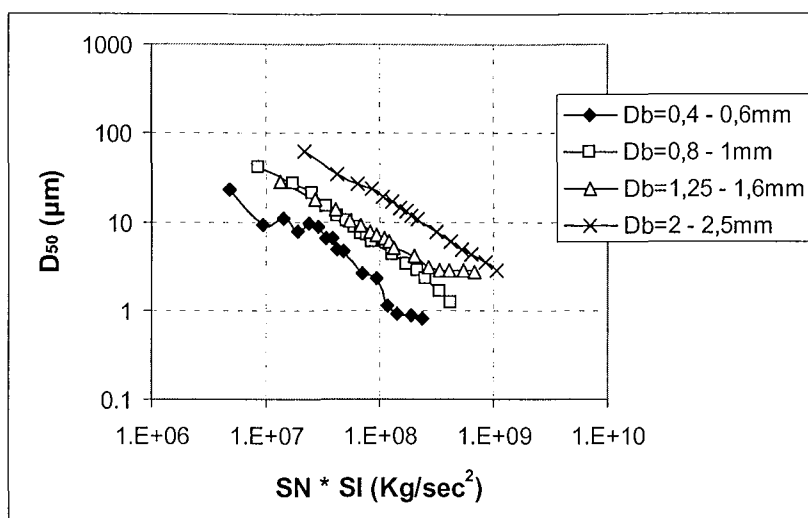


Figure IV-4 : Evolution du diamètre moyen ( $D_{50}$ ) en fonction de l'énergie spécifique pour différents diamètres de billes,  $D_b$ .

#### IV.4. INFLUENCE DE LA NATURE DE L'HYDRARGILLITE

Les expériences effectuées pour étudier l'effet de la nature de l'hydrargillite sont celles correspondant aux broyages 5, 7, 8 et 9, tel que les noms des poudres sont G, N, L et M, respectivement.

Expression théorique, selon l'équation (IV.2) :

$$SN \times SI \sim \frac{D_b \cdot V_t^2 \cdot M_b \cdot (1 - \varepsilon) \cdot n}{\left[ 1 - \left( \frac{1 - \varepsilon}{\rho_b \cdot V_{GC}} \right) \cdot M_b \right] \cdot V_{GC}} \times \left[ 1 + \left( \frac{1 - C_m}{C_m} \right) \cdot \frac{\rho_p}{\rho_e} \right] \times \left( 1 + \frac{El_p}{El_b} \right)^{-1} \times t$$

En l'absence de données précises nous supposons que les quatre poudres ont la même valeur du module d'élasticité. La différence de la structure des particules ne peut pas avoir un grand effet sur la variation de la limite d'élasticité. Dans ce cas, l'énergie spécifique devient proportionnelle au terme suivant, équation (IV.2) :

$$SN \times SI \sim \frac{D_b \cdot V_t^2 \cdot M_b \cdot (1 - \varepsilon) \cdot n}{\left[ 1 - \left( \frac{1 - \varepsilon}{\rho_b \cdot V_{GC}} \right) \cdot M_b \right] \cdot V_{GC}} \times \left[ 1 + \left( \frac{1 - C_m}{C_m} \right) \cdot \frac{\rho_p}{\rho_e} \right] \times t$$

Tous les paramètres étant constant, l'énergie spécifique évolue donc en fonction du temps de broyage. Étudier la finesse du produit en fonction de l'énergie spécifique (Figure IV-5) revient donc à étudier la granulométrie, plus précisément l'évolution de  $D_{50}$  en fonction du temps de broyage.

Les résultats sont en accord avec ceux trouvés par Lecoq (1997): la poudre de forme radiale nécessite moins d'énergie pour être cassée que celle de forme mosaïque. Pour la même énergie

dépendée, un produit moins fin est obtenu avec les poudres types mosaïques (agglomérats de petits cristaux).

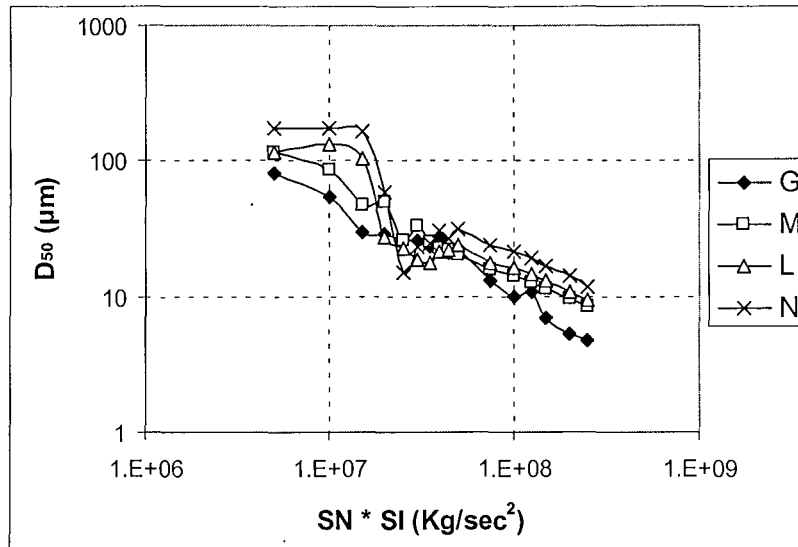


Figure IV-5 : Evolution du diamètre moyen ( $D_{50}$ ) en fonction de l'énergie spécifique pour différentes formes de poudre.

#### IV.5. INFLUENCE DE LA NATURE DU MINÉRAL

Le calcul de l'énergie spécifique, dans le cas du broyage des minéraux, nécessite la connaissance des masses volumiques et les modules d'élasticité de chaque produit. Les expressions théorique et expérimentale sont les suivantes :

Expression théorique, selon l'équation (IV.2) :

$$SN \times SI \sim \frac{D_b \cdot V_t^2 \cdot M_b \cdot (1 - \varepsilon) \cdot n}{\left[ 1 - \left( \frac{1 - \varepsilon}{\rho_b \cdot V_{GC}} \right) \cdot M_b \right] \cdot V_{GC}} \times \left[ 1 + \left( \frac{1 - C_m}{C_m} \right) \cdot \frac{\rho_p}{\rho_e} \right] \times \left( 1 + \frac{EI_p}{EI_b} \right)^{-1} \times t$$

Expression expérimentale, selon nos conditions opératoires :

$$SN \times SI \sim 8959 \left( 1 + 3.35 \rho_p \right) \times \left( 1 + \frac{EI_p}{EI_b} \right)^{-1} \times t$$

Le module d'élasticité des poudres pourrait être obtenu par la microscopie acoustique. C'est une méthode non destructive utilisant les ultrasons et qui est en train de se développer. Nous présentons en annexe 7 cette méthode et des applications sur la poudre de l'hydrargillite G, la poudre d'alumine A et les corps broyants  $ZrO_2$ .

La connaissance des modules de Young des différents minéraux est nécessaire afin d'évaluer l'énergie spécifique au cours de leur fragmentation. Malheureusement, ceci n'a pas pu être réalisé à cause de la difficulté d'appliquer cette nouvelle méthode dans le cas de l'étude d'une



poudre de type mosaïque (voir annexe 7). Il s'agit d'autre part d'une méthode de visualisation assez lente.

## V. CONCLUSION

Les expériences de broyage en voie humide sont effectuées en mode discontinu sur plusieurs types de produits. Il s'agit de différents minéraux et d'hydrargillites de différentes structures. L'hydrargillite G de type radial est utilisée dans le cas des études sur la variation des paramètres opératoires.

Il semble que le rapport optimal de la taille des billes à la taille des grains soit inférieur à 20 dans le cas de l'hydrargillite radiale car un phénomène de brisure des corps broyants a été observé pour un rapport d'environ 14. Cependant, bien que les corps broyants aient été obtenus auprès du même fournisseur, qui nous a assuré de leur qualité ( $ZrO_2$  de dureté 7), il n'est pas absolument certain que les billes de diamètres, 0.8-1 mm et 2-2.25 mm, soient de nature identique à celles de diamètres, 0.4-0.6 mm et 1.25-1.60 mm.

L'application du modèle de Kapur dans le cas de la variation de la concentration en solide n'apporte pas de conclusions sur la prédominance d'un mécanisme de fragmentation. Dans le cas de la variation de la taille des billes, les résultats de la littérature sont confirmés par le fait que l'abrasion est favorisée par la diminution de la taille des corps broyants. Ce modèle n'est pas sensible à la variation du taux de remplissage en billes. Les courbes  $B_{ij}$  correspondant à des masses de billes différentes sont à peu près surperposées excepté celle relative au broyage autogène. Dans ce dernier cas, des résultats contradictoires entre l'analyse granulométrique et l'approche des fonctions de broyage montrent que ce modèle ne peut sans doute pas dans ce cas être appliqué. La poudre type mosaïque L révèle une tendance vers l'abrasion. Nous verrons dans la partie E que ce mécanisme est réellement présent mais d'autres phénomènes interviennent aussi à des temps de broyage différents. L'abrasion ou la fracture sont deux mécanismes qui peuvent être détectés par l'approche des fonctions de broyage  $B_{ij}$ . Les autres mécanismes restent cachés et non identifiés.

L'intérêt de l'utilisation d'un modèle énergétique est la maîtrise de la consommation d'énergie en fonction de l'évolution de la finesse du produit. L'utilisation du modèle de Kwade a nécessité la prise en compte de certaines considérations au niveau du module d'élasticité des poudres. Cependant, le module d'élasticité est généralement déterminé pour des produits se trouvant à l'état massif. En ce qui concerne les poudres, les travaux de recherches sont encore en cours. De plus, ce modèle ne permet pas l'obtention de l'énergie spécifique réelle. Il s'agit seulement d'un terme de proportionnalité.



**PARTIE E**

**CARACTERISATION DE LA FORME DES  
FRAGMENTS ET DE LA TEXTURE DES CORPS  
BROYANTS**





# TABLE DES MATIERES

I.	VALIDATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE D'IMAGES.....	150
II.	IDENTIFICATION DES MECANISMES DE FRAGMENTATION .....	154
II.1.	INFLUENCE DES CONDITIONS OPÉRATOIRES SUR LE BROYAGE DE L'HYDRARGILLITE 157	
II.1.1.	<i>Effet de la concentration</i> .....	157
II.1.2.	<i>Effet du taux de remplissage en billes</i> .....	158
II.1.3.	<i>Effet du diamètre des billes</i> .....	160
II.1.4.	<i>Effet de la nature de l'hydrargillite</i> .....	162
II.2.	BROYAGE DES AUTRES MINÉRAUX .....	164
II.2.1.	<i>Nature du produit</i> .....	164
II.2.1.1.	Etude granulométrique.....	164
II.2.1.2.	Etude morphologique.....	167
II.2.2.	<i>Mélange en billes</i> .....	171
III.	USURE DES CORPS BROYANTS .....	174
III.1.	PREPARATION DES ECHANTILLONS .....	174
III.2.	ACQUISITION ET TRAITEMENT DES IMAGES .....	175
III.3.	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	176
III.3.1.	<i>Représentativité des résultats</i> .....	176
III.3.2.	<i>Choix du pas de décalage</i> .....	177
III.3.3.	<i>Evolution des signatures texturales suivant les broyages</i> .....	179
III.3.3.1.	Billes 0.4-0.6 mm .....	179
III.3.3.2.	Billes 0.8-1.0 mm .....	180
III.3.3.3.	Billes 2.0-2.5 mm .....	181
III.3.3.4.	Analyse statistique.....	182
IV.	CONCLUSION .....	185



Dans cette partie, nous commençons par vérifier la validité de la méthode d'analyse d'images pour l'étude d'expériences de broyage: pour deux expériences effectuées dans les mêmes conditions opératoires, nous étudions la reproductibilité en suivant l'évolution des paramètres de forme en fonction du temps.

L'analyse granulométrique, présentée dans la partie D, ne nous a pas permis la détermination complète des mécanismes de fragmentation. Nous proposons une méthode complémentaire à la précédente et basée sur l'évolution de sept paramètres caractérisant la morphologie des fragments.

Dans le souci du contrôle de la contamination et de la pollution du produit broyé, une méthode permettant le suivi de l'usure des corps broyants a été développée. Cette méthode, basée sur la caractérisation de la texture visuelle des billes observées au microscope électronique à balayage, a été testée sur plusieurs broyages utilisant des diamètres de billes différents.

## I. VALIDATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE D'IMAGES

Il est nécessaire d'étudier la validité de la méthode d'analyse par rapport au procédé étudié. Cette étape ne peut jamais être négligée. Deux expériences ont été effectuées dans les mêmes conditions opératoires et sont notées broyage 5 et broyage 10 (Tableau I-1, Partie D).

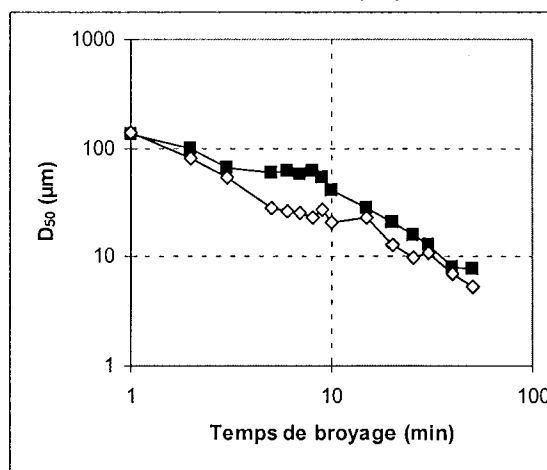


Figure I-1 : Evolution du diamètre moyen  $D_{50}$  en fonction du temps de broyage en coordonnées logarithmique. (◇) broyage 5, (■) broyage 10.

La Figure I-1 donne le tracé du diamètre moyen fourni par le granulomètre laser ( $D_{50}$ ) en fonction du temps pour les deux expériences en coordonnées logarithmiques. Les deux courbes suivent la même évolution et quelques fluctuations existent entre cinq et dix minutes de broyage: ceci peut être dû à des erreurs provenant de l'expérimentation.

Nous traçons l'évolution de la moyenne et de l'écart-type de chaque paramètre morphologique pour les deux expériences réalisées (Figure I-2). Les graphiques des écarts-types se trouvent

en annexe 8. Nous remarquons que l'évolution de ces descripteurs au cours du temps est similaire dans les deux cas. La méthode semble être qualitativement reproductible.

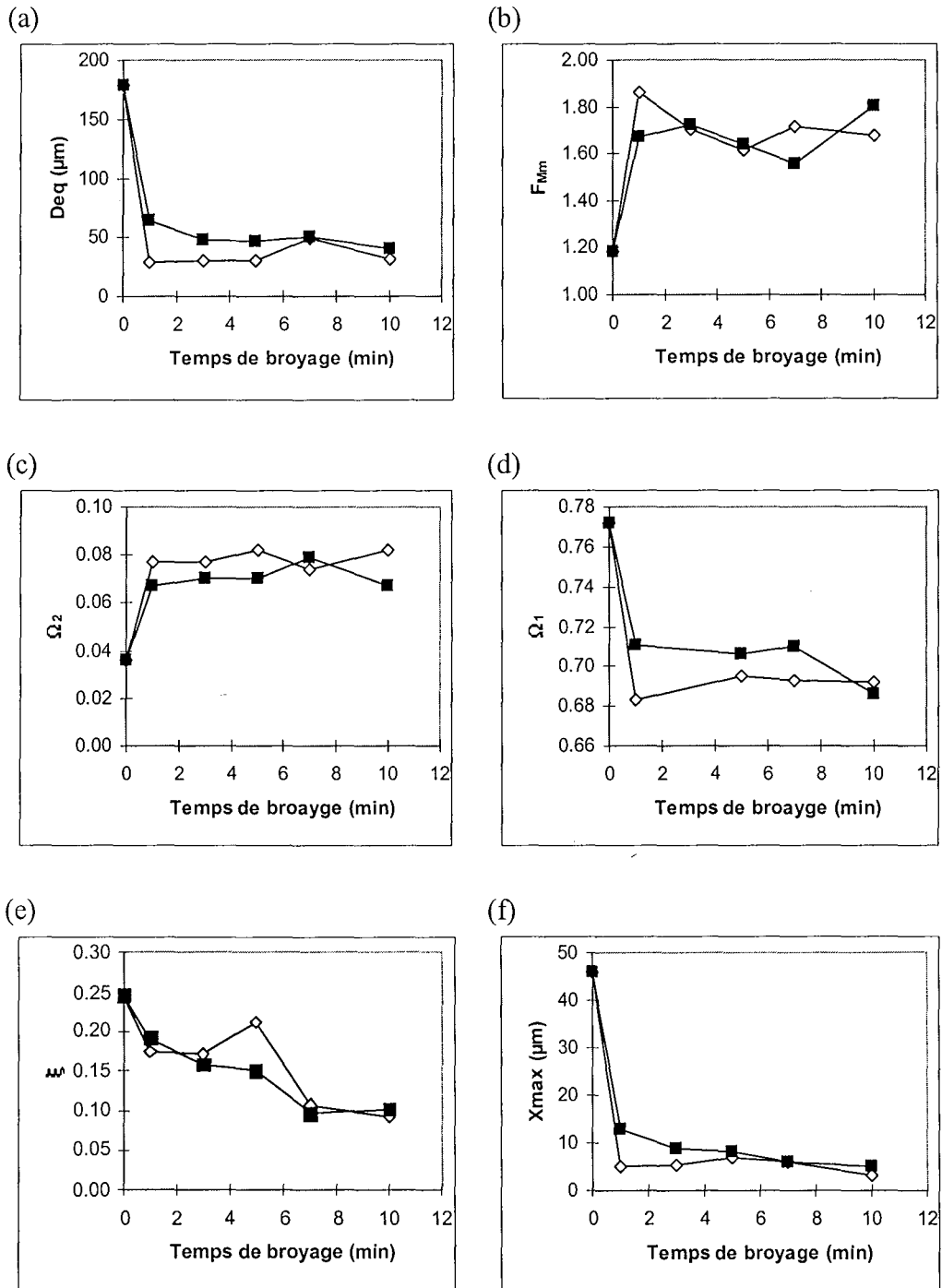


Figure I-2 : Evolution des moyennes des paramètres morphologiques en fonction du temps de broyage. ( $\diamond$ ) broyage 5, ( $\blacksquare$ ) broyage 10. (a)  $Deq$ , (b)  $F_{Mm}$ , (c)  $\Omega_2$ , (d)  $\Omega_1$ , (e)  $\xi$ , (f)  $X_{max}$ .

Nous utilisons les tests statistiques pour comparer les distributions, les moyennes et les écarts-types afin de vérifier la reproductibilité de façon quantitative. Les tableaux suivants donnent les valeurs du facteur  $\alpha$  des facteurs de forme les plus importants ( $F_{Mm}$ ,  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ ,  $\xi$ ) en fonction du temps de broyage.



Tableau I-1 : Valeurs du paramètre  $\alpha$  des trois tests des différents descripteurs morphologiques à différents temps de broyage.

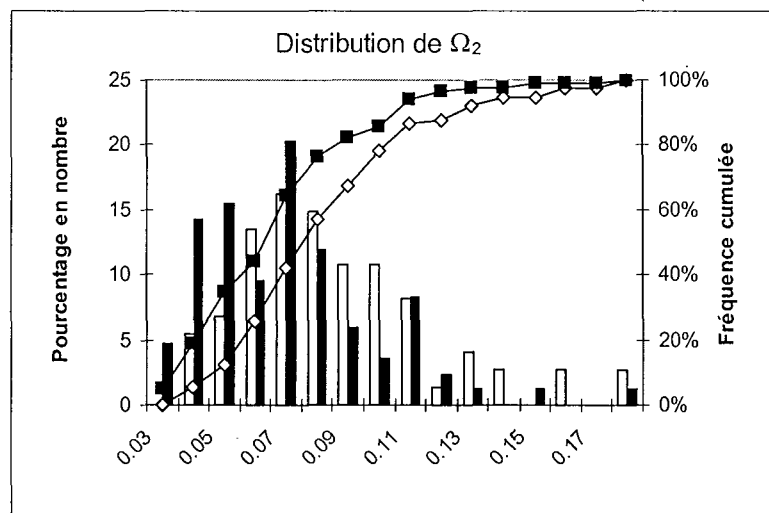
	$\alpha$ %		
	Test U	Test F	Test t
$F_{Mm}$	2.5	<i>0.024</i>	5
$\Omega_1$	0.52	25	2
$\Omega_2$	1.7	13	8
$\xi$	13	46	52

	$\alpha$ %		
	Test U	Test F	Test t
$F_{Mm}$	30	27	80
$\Omega_1$	33	29	47
$\Omega_2$	3	15	16
$\xi$	36	5	51

	$\alpha$ %		
	Test U	Test F	Test t
$F_{Mm}$	1	0.12	1.3
$\Omega_1$	6	0.51	7
$\Omega_2$	14	47	28
$\xi$	19	35	38

	$\alpha$ %		
	Test U	Test F	Test t
$F_{Mm}$	5	22	13
$\Omega_1$	38	47	62
$\Omega_2$	<i>0.046</i>	40	0.44
$\xi$	17	19	49

Le seuil est fixé à 1%. Nous avons mis en caractères gras italique les facteurs  $\alpha$  dont les valeurs sont inférieures au seuil critique  $\alpha_2$ . On constate qu'à dix minutes de broyage, la valeur  $\alpha$  pour  $\Omega_2$  est égale à 0.046. Cette valeur n'est pas loin de la valeur du seuil critique  $\alpha_2$  ( $\alpha_2 = 0.05$ ). Nous traçons la distribution de ce facteur de forme  $\Omega_2$  pour les deux expériences (Figure I-3). Nous ne remarquons pas une grande différence entre les histogrammes de distributions des deux échantillons.


 Figure I-3 : Histogramme des pourcentages en nombre et des pourcentages cumulés du paramètre  $\Omega_2$  à t = 10 minutes de broyage. ( $\diamond$ ) broyage 5, ( $\blacksquare$ ) broyage 10.

Nous proposons aussi un exemple de comparaison entre deux distributions de la simplicité après sept minutes de broyage (Figure I-4). On constate que les deux échantillons suivent la même distribution.

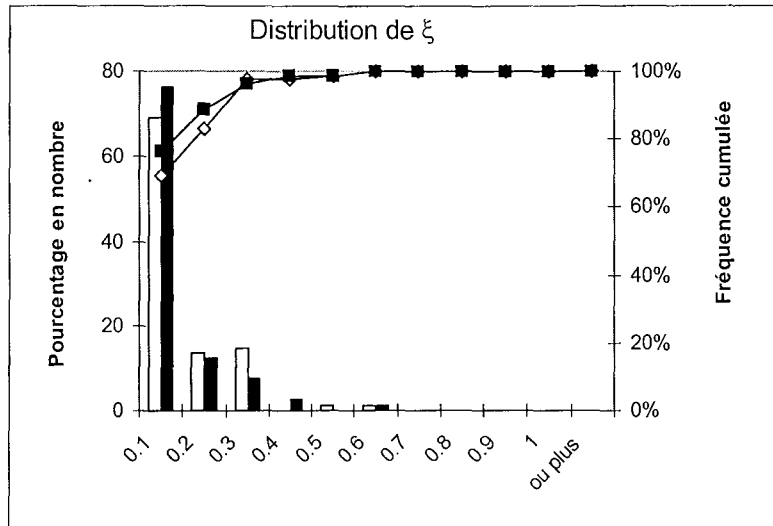


Figure I-4 : Histogramme des fréquences et des pourcentages cumulés du facteur simplicité " $\xi$ " à  $t = 7$  min. ( $\diamond$ ) broyage 5, ( $\blacksquare$ ) broyage 10.

L'impression générale montre une bonne reproductibilité confirmée par les tests statistiques, qui indique une bonne similarité entre les distributions des descripteurs de forme à chaque temps de broyage.

## II. IDENTIFICATION DES MECANISMES DE FRAGMENTATION

Plusieurs modes de fragmentation existent : l'abrasion, la fracture, le clivage et l'écaillage. D'après Kelley et Spottiswood (1982) et Menacho (1986), ces mécanismes peuvent être identifiés à partir de la distribution de taille résultante. Celle-ci est insuffisante pour l'identification complète et la compréhension des différents phénomènes régnant dans la chambre du broyeur. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la caractérisation morphologique en utilisant un jeu de sept paramètres de forme au lieu du seul facteur de taille. Cette identification est alors basée sur l'évolution des facteurs de forme au cours du processus de réduction de taille.

Considérons une particule de forme presque sphérique comme celle de l'hydrargillite. Le broyage ou la cassure de cette particule en des fragments de volume ou surface projetée similaire produit principalement un changement dans l'allongement, la circularité et la compacité ( $F_{Mm}$ ,  $C$  et  $\Omega_1$ ) des particules, alors que les descripteurs relatifs à la concavité ( $IC$ ,  $\Omega_2$ ) varient peu (cas n°1 du Tableau II-1).

Dans le cas de l'écaillage, où la particule mère conserve une grande partie de sa taille initiale, différentes situations peuvent se présenter (cas n°2 du Tableau II-1) : les descripteurs de concavités relatives de la plus grosse particule augmentent et cette augmentation dépend de la taille de la particule écaillée. La robustesse a tendance à diminuer mais l'allongement  $F_{Mm}$  reste à peu près invariable. La circularité augmente et cette augmentation est due à l'augmentation de la rugosité de la particule.

Selon l'angle de vue de la particule et la position initiale de la particule écaillée par rapport à celle de la particule mère, l'écaillage peut être indétectable si les descripteurs macroscopiques seuls sont considérés. Cependant si le fragment est arraché de la face visible de la particule en produisant des dépressions, ceci laisse des traces de nouvelles arrêtes sur la surface de la particule et elle devient alors moins simple du point de vue tri-dimensionnel.

Une autre situation est l'abrasion (cas n°3 du Tableau II-1): quand de très petits fragments sont arrachés de la surface de la particule mère, la taille et les descripteurs de forme restent inchangés, à l'exception du facteur de simplicité  $\xi$  : l'abrasion atténue la visibilité des côtés des facettes et la surface des particules devient alors plus lisse.

Le facteur de simplicité indique l'état de surface des particules et permet de caractériser de façon particulière l'abrasion et l'écaillage. Son augmentation avec aucune diminution de la taille traduit l'abrasion de la surface de la particule. Si cette augmentation est accompagnée d'une réduction de taille, le clivage peut être suspecté (production de fragments lamellaires). Sa diminution est due à la création de nouvelles surfaces sur les particules écaillées (Figure II-1).

Cette analyse est essentiellement valide durant les premiers instants du broyage. Durant le procédé de réduction de taille, la particule fille va être elle-même broyée et l'analyse globale des différents phénomènes devient plus difficile. Cependant, quand la réduction de taille est importante, de fortes valeurs de la simplicité caractérisent l'état de surface de petits fragments sans facettes, c'est-à-dire des plaquettes.

Dans un procédé de broyage, il est presque impossible qu'il y ait un seul mécanisme de fragmentation: au moins deux phénomènes agissent simultanément. Outre la fracture, l'abrasion et l'écaillage, le phénomène de clivage peut intervenir. Ce dernier est aussi fonction de la nature de la poudre à broyer et des plans de clivage présents dans le matériau.

Pour des temps de broyage longs, de fortes augmentations des paramètres de simplicité et de circularité montrent l'agglomération des fragments. Si en parallèle, les diamètres moyens fluctuent, ceci s'explique par une agglomération suivie d'une désagglomération des fines produites.

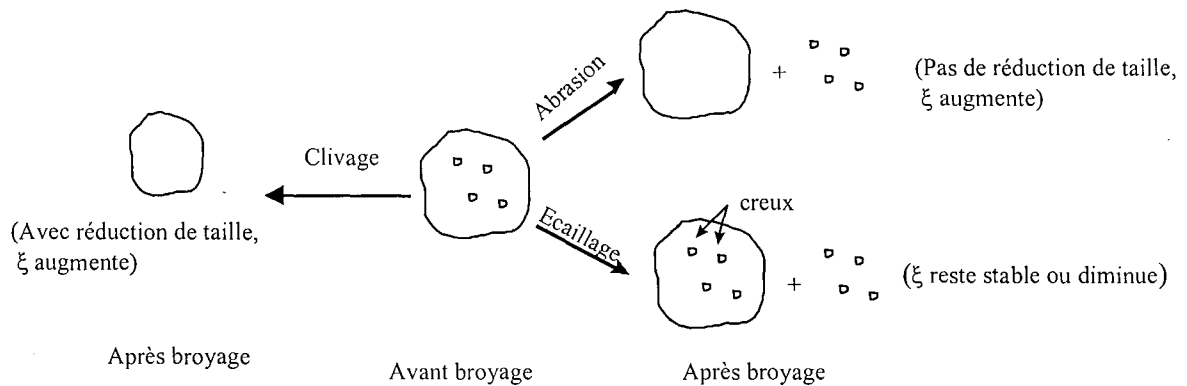
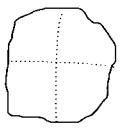
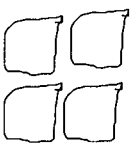
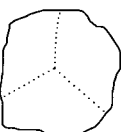

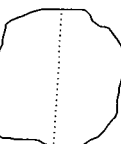
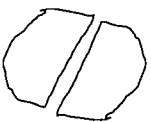
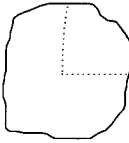



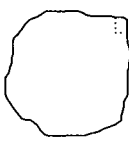
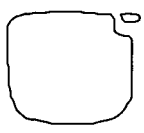


Figure II-1 : Schématisation de l'abrasion, de l'écaillage et du clivage selon le facteur de simplicité  $\xi$ .

Tableau II-1 : Evolution des facteurs de forme selon le mécanisme de fragmentation.

	Particule initiale	Particule cassée	Evolution des facteurs de forme	Mécanisme
Cas n°1			$F_{Mm} \nearrow$ $C \nearrow$	Fracture
			$\Omega_1 \rightarrow$ $IC \sim \text{cst}$ $\Omega_2 \sim \text{cst}$	
				
Cas n°2			$\Omega_2, IC \text{ et } C \nearrow$ $\Omega_1 \rightarrow$ $F_{Mm} \sim \text{cst}$	Ecaillage
			$\Omega_2, IC \text{ et } C \nearrow$ un peu $\Omega_1 \rightarrow$ un peu $F_{Mm} \nearrow$ un peu $\xi \rightarrow$	
Cas n°3			$F_{Mm} \sim \text{cst}$ $C \nearrow$ $\xi \nearrow$	Abrasion

## II.1. INFLUENCE DES CONDITIONS OPÉRATOIRES SUR LE BROYAGE DE L'HYDRARGILLITE

### II.1.1. Effet de la concentration

Les données de l'étude morphologique sont obtenues par analyse de 80 particules par échantillon. Pour des concentrations de suspension différentes ( $C = 23\%$  et  $C = 46\%$ ), la forme des fragments est similaire à cinq minutes de broyage (Tableau II-2). Le diamètre équivalent est un facteur caractéristique de la taille: il est plus important à fortes concentrations. Ceci est en accord avec les résultats de l'analyse granulométrique; plus la concentration est élevée moins le produit est fin (voir §II.1, Partie D).

Tableau II-2 : Valeurs des facteurs de forme de la poudre non broyée (à  $t=0$  min) et des expériences effectuées à concentrations différentes à  $t=5$  min, écart-type en italique.

Descripteurs	$C = 23\%$	$C = 46\%$	Poudre initiale
Deq ( $\mu\text{m}$ )	46 ( <i>15</i> )	62 ( <i>31</i> )	178 ( <i>23</i> )
C	1.48 ( <i>0.17</i> )	1.50 ( <i>0.29</i> )	1.16 ( <i>0.08</i> )
$F_{Mm}$	1.64 ( <i>0.45</i> )	1.76 ( <i>0.51</i> )	1.18 ( <i>0.11</i> )
IC	0.05 ( <i>0.03</i> )	0.06 ( <i>0.04</i> )	0.02 ( <i>0.02</i> )
$\Omega_1$	0.71 ( <i>0.07</i> )	0.69 ( <i>0.08</i> )	0.77 ( <i>0.04</i> )
$\Omega_2$	0.07 ( <i>0.03</i> )	0.07 ( <i>0.03</i> )	0.04 ( <i>0.02</i> )
$\xi$	0.15 ( <i>0.10</i> )	0.12 ( <i>0.12</i> )	0.25 ( <i>0.15</i> )
$X_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )	8.0 ( <i>5.3</i> )	7.7 ( <i>7.0</i> )	45.8 ( <i>22.2</i> )

L'évolution des paramètres de forme de ces deux expériences est présentée en annexe 9. Les fragments sont plus allongés que les particules initiales (allongement important et robustesse faible), plus rugueux (forte circularité et faible simplicité), avec des concavités peu marquées (IC et  $\Omega_2$  relativement faibles). C'est la combinaison de la fracture, qui transforme les particules initialement rondes en des fragments allongés, et de l'écaillage qui crée quelques nouvelles petites facettes par arrachement de petits fragments. Dans le cas de l'abrasion (définie ici comme étant l'arrachement de fragments plus petits que ceux de l'écaillage), la simplicité doit augmenter caractérisant l'abrasion de la surface des particules qui devient plus lisse (fortes valeurs de simplicité). Ceci n'est pas le cas observé sur la Figure II-2 qui montre les trajectoires de la simplicité en fonction du côté du plus grand carré pour les deux expériences. Une faible différence entre les deux trajectoires est observée entre 1 et 5 minutes de broyage. Avec  $C = 46\%$ , la faible simplicité pendant cette période semble indiquer un écaillage plus intense qu'avec la concentration la plus faible. Selon l'étude basée sur les fonctions de broyage  $B_{ij}$  (§III.1, Partie D) aucune conclusion n'a pu être faite sur la prédominance d'un mécanisme de fragmentation à concentrations de suspension variables.

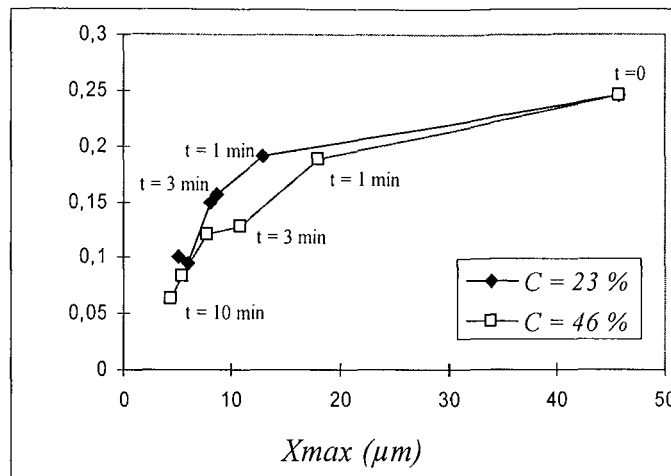


Figure II-2 : Trajectoires de  $\xi$  en fonction de  $X_{max}$  à concentrations de suspension variables.

### II.1.2. Effet du taux de remplissage en billes

Le modèle de Kapur est incapable de décrire les phénomènes de fragmentation dans le cas de la variation de la masse des billes (§III.1., Partie D). L'évolution des paramètres de forme (annexe 9) permet d'expliquer l'intervention de ces phénomènes dans le broyeur.

Dans le cas de l'utilisation de 1000g de billes, l'allongement augmente fortement à la première minute indiquant la présence d'un intense mécanisme de fracture. Au-delà de cet instant (1 min) les fragments deviennent moins allongés (cassure des fragments allongés). Ils sont cependant relativement plus allongés que les particules initiales.

L'allongement des fragments diminue avec la diminution de la masse des billes dans le broyeur. Il y a alors de moins en moins de fracture quand il y a moins de corps broyants.

Le paramètre de robustesse  $\Omega_1$  évolue de la même façon que celui de l'allongement  $F_{Mm}$ . De façon similaire, la circularité  $C$  et les concavités relatives ( $IC$  et  $\Omega_2$ ) suivent aussi la même évolution. Les rugosités et les concavités sont présentes avec l'augmentation de la masse des billes confirmée par la diminution de la simplicité  $\xi$ . Ceci représente l'arrachement de fragments sur la surface des particules traduisant le phénomène d'écaillage. La Figure II-3.b présente deux particules types obtenues à 1 min avec  $M_b = 250g$  : à cet instant, la charge est un mélange de fragments et de particules abrasées. Au même moment, avec  $M_b = 500g$  seulement des fragments sont observés (Figure II-3.c).

En absence de corps broyants, la simplicité augmente montrant l'abrasion de la surface des particules, en désaccord avec le résultat donné par les fonctions de broyage  $B_{ij}$  (Partie D). Ceci est confirmé par la Figure II-3.a qui présente une particule type obtenue par le broyage autogène : une fois comparée à son état initial, l'abrasion des bords devient claire. La simplicité augmente de 0,25 à 0,35 pendant les premières dix minutes, indiquant la diminution de la complexité du réseau des facettes.

Afin de comparer la morphologie des fragments, l'analyse peut être faite en considérant les fragments échantillonnés au même temps de broyage ou au même taux de réduction. L'analyse statistique faite sur les échantillons des expériences  $M_b = 250g$  et  $M_b = 500g$ , correspondant à 7 min et 10 min de broyage (Tableau II-3) indique que les descripteurs bi-dimensionnels ne sont pas significativement différents mais que la simplicité et  $X_{max}$  sont

différents. Ce résultat est aussi obtenu avec les autres temps de broyage. La Figure II-4 présente la variation de la simplicité et de  $X_{max}$  pour ces deux expériences. Pour  $M_b = 500g$ , les phénomènes de fracture et d'écaillage sont clairement présents, alors que pour  $M_b = 250g$ , le phénomène d'abrasion se rajoute aux autres mécanismes déjà existants confirmé par le changement de la trajectoire du paramètre  $\xi$ .

L'analyse en fonction du taux de réduction de taille a été faite sur des échantillons à  $D_{50} \approx 50 \mu m$ , qui correspond à  $D_{50}/(D_{50})_{t=0} \approx 30\%$ . Les descripteurs de forme ne sont pas, dans ce cas, significativement différents.

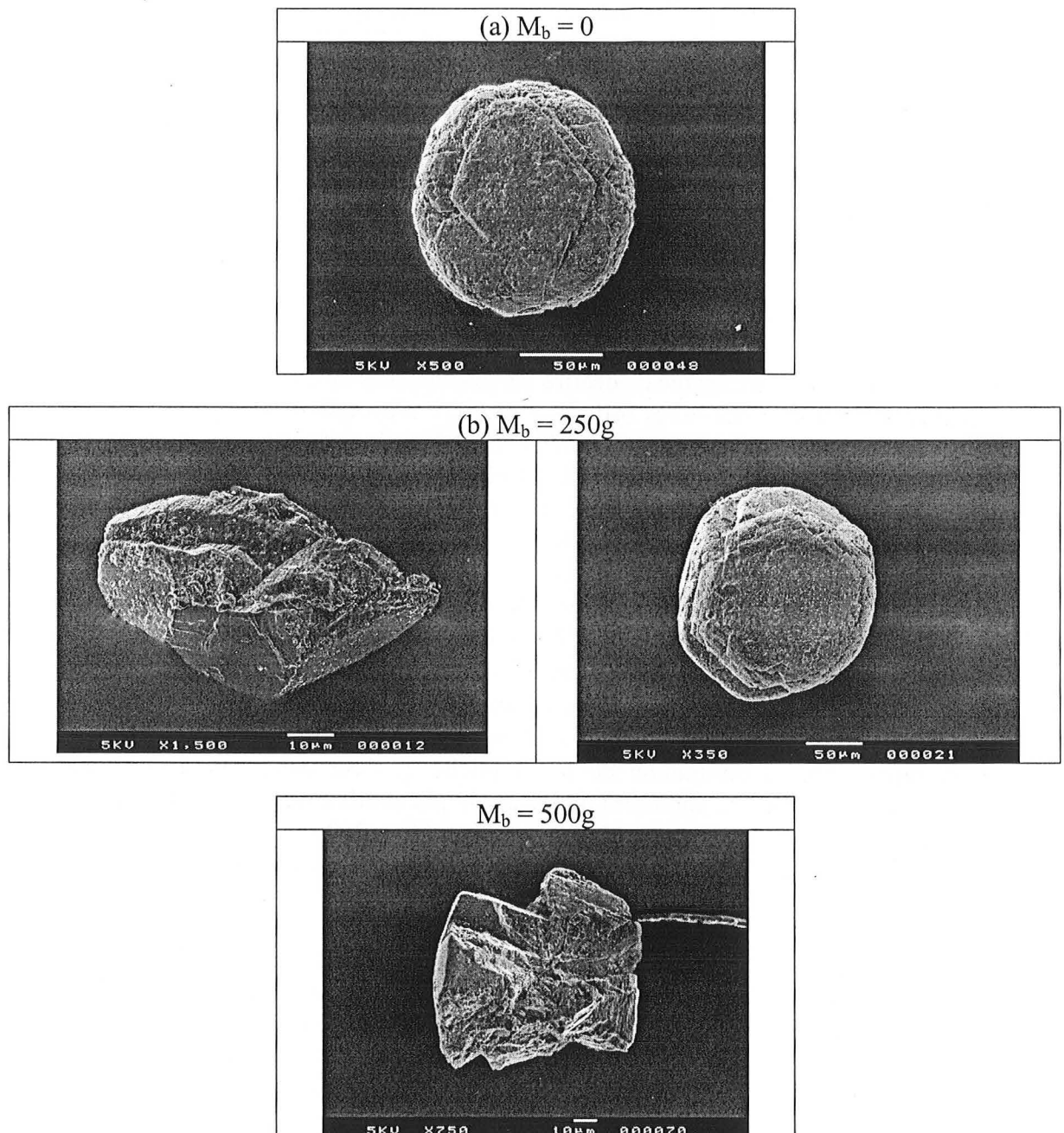
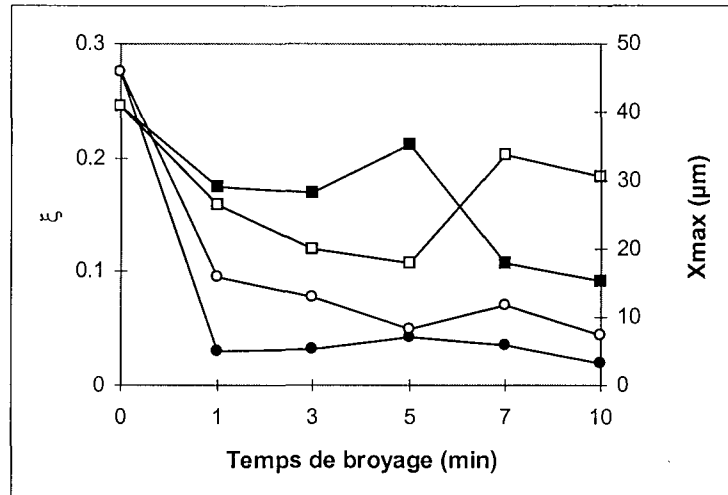


Figure II-3 : Images de particules type après 1 minute de broyage.



Tableau II-3 : Données de comparaison entre deux expériences;  $M_b = 250\text{g}$  et  $M_b = 500\text{g}$ .

Tableau a : t = 7 min				Tableau b : t = 10 min			
	$\alpha$ %				$\alpha$ %		
	Test U	Test F	Test t		Test U	Test F	Test t
$F_{Mm}$	16	2.78	19.09	$F_{Mm}$	28	7.34	43.43
$\Omega_1$	44	30.77	84.25	$\Omega_1$	24	17.71	71.73
$\Omega_2$	21	16.70	27.58	$\Omega_2$	0.043	7.5	0.05
$\xi$	$92.10^{-7}$	$8.10^{-5}$	$0.00058$	$\xi$	$35.10^{-9}$	$0.1705$	$11.10^{-5}$
$X_{max}$	$59.10^{-9}$	$0.00075$	$10^{-5}$	$X_{max}$	0	0	0


 Figure II-4 : Variation de  $\xi$  (■, □) et  $X_{max}$  (●, ○) durant le broyage; (■, ●)  $M_b = 500\text{g}$  et (□, ○)  $M_b = 250\text{g}$ .

### II.1.3. Effet du diamètre des billes

Quand les particules sont examinées du point de vue de leur morphologie, l'analyse statistique sur les distributions des descripteurs de forme indique des différences sur  $F_{Mm}$ ,  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ ,  $\xi$  et  $X_{max}$ . Ceci est confirmé sur la Figure II-5. Les billes de diamètres  $D_b = 1.25-1.6$  mm produisent rapidement des fragments qui sont plus allongés et plus concaves que ceux obtenus par les billes les plus petites, exprimant la forte intervention du phénomène de fracture dans ce cas. La diminution de  $X_{max}$  dans les quatre expériences est liée à la diminution de taille des particules. Cependant la simplicité diminue rapidement pendant les premiers instants pour les plus petites ( $D_b = 0.4-0.6$  mm et  $0.8-1.0$  mm) indiquant la complexité du réseau des facettes, c'est-à-dire l'augmentation du nombre de facettes, due à l'arrachement de petits fragments par écaillage. Il y a donc prédominance de fracture avec les billes les plus larges ( $D_b = 1.25-1.6$  mm) et d'écaillage avec les plus petites ( $D_b = 0.4-0.6$  mm et  $0.8-1.0$  mm). Les résultats sont en accord avec ceux obtenus par analyse des fonctions de broyage, bien qu'il s'agisse plutôt d'écaillage que d'abrasion (petits fragments arrachés). Des résultats similaires ont été obtenus par Varinot (1996) dans le cas du broyage du carbone dans le même broyeur.

Les plus petites billes de diamètres proches ( $D_b = 0.4-0.6$  mm et  $D_b = 0.8-1.0$  mm) donne à peu près le même résultat au niveau de l'allongement, de la robustesse, de la simplicité et du côté du grand carré ( $F_{Mm}$ ,  $\Omega_1$ ,  $\xi$  et  $X_{max}$ ) et un résultat différent au niveau de la rugosité et des concavités relatives ( $C$ ,  $IC$  et  $\Omega_2$ ). Les graphiques correspondant à l'évolution de ces

paramètres se trouvent en annexe 9. D'après les trajectoires des courbes, l'écaillage existe de façon plus intense en utilisant des billes de 0.8-1.0 mm de diamètres que celles de 0.4-0.6 mm de diamètre.

Les plus petites et les plus grosses billes ( $D_b = 0.4-0.6$  mm et  $D_b = 2.0-2.5$  mm) donnent de fragments de faibles rugosités et concavités relatives ( $C$ ,  $IC$  et  $\Omega_2$ ). Les trajectoires de ces derniers paramètres sont similaires dans ce cas. Cependant, les billes de diamètres intermédiaires ( $D_b = 0.8-1.0$  mm et  $D_b = 1.25-1.6$  mm) donnent des fragments plus rugueux et plus concaves.

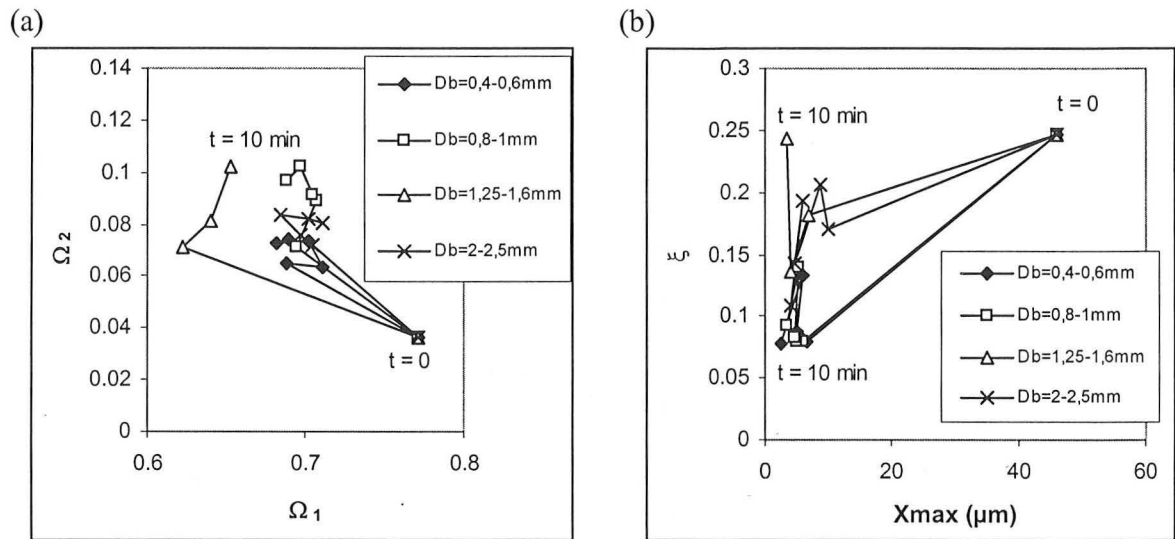
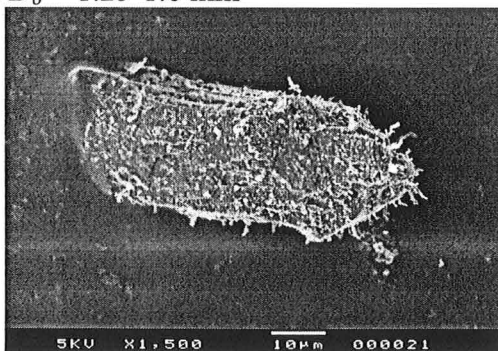


Figure II-5 : (a) Représentation de  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$ . (b) Représentation de  $\xi = f(X_{max})$ .

La Figure II-5.b montre clairement la distinction entre les résultats des petites et grosses billes. La simplicité diminue moins rapidement en présence des plus grosses et a tendance à augmenter après quelques minutes de broyage montrant la formation de lamelle.

Les billes les plus grosses ( $D_b = 2.0-2.5$  mm) ont été cassées au cours du processus de broyage (Figure II-7). Cette cassure était clairement observée à l'œil nu sans utilisation du microscope. L'abrasion et la cassure des billes peuvent conduire à la contamination du produit final. Pour cela, une étude sur l'usure des corps broyants de différents diamètres a été effectuée (voir §III).

(a)  $D_b = 1.25-1.6$  mm



(b)  $D_b = 2.0-2.5$  mm

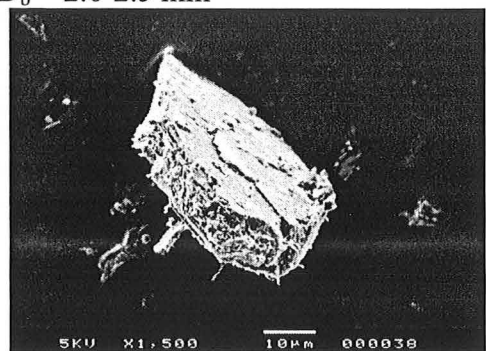


Figure II-6 : Images de quelques particules après 3 minutes de broyage. (a)  $D_b = 1.25-1.6$  mm et (b)  $D_b = 2.0-2.5$  mm.

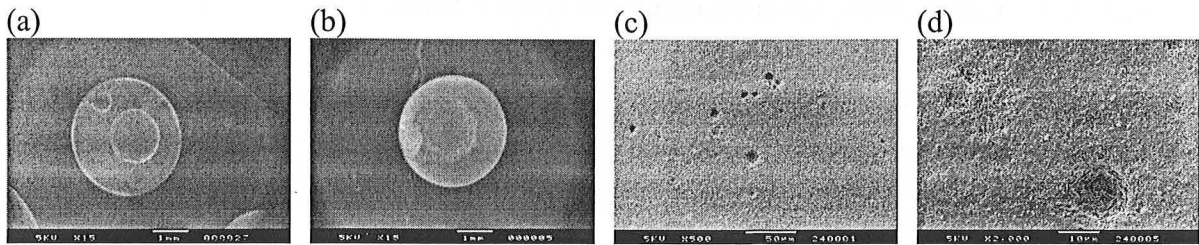


Figure II-7 : Images d'une bille abîmée à différents grossissements.  $D_b = 2.0-2.5$  mm.

#### II.1.4. Effet de la nature de l'hydrargillite

Le Tableau II-4 présente les valeurs des descripteurs morphologiques obtenues dans le cas du broyage des quatre hydrargillites à  $t = 3$  min. Initialement, les particules mosaïques sont un peu plus allongées que les particules radiales. L'augmentation du paramètre d'allongement au cours du processus de réduction est plus faible dans le cas des particules mosaïques que dans celui des particules radiales qui sont plus faciles à broyer. La fracture est un mécanisme prédominant dans le cas de broyage d'une poudre type radiale. Pour N et M, la simplicité après trois minutes est légèrement plus faible qu'à l'instant initial. On peut supposer la présence d'un léger écaillage. Pour L, la simplicité augmente pendant les premiers instants. La réduction de taille n'est pas observée pendant l'intervalle de temps considéré (Figure II-8, §II.4. Partie D). Le phénomène d'abrasion est notable. La variation de la simplicité en fonction du temps est présentée sur la Figure II-8. Elle diminue rapidement pour G, lentement pour N et commence par augmenter pour M et L avant de décroître. L'analyse statistique des échantillons L et M à 3 et 10 minutes de broyage indique qu'il n'y a pas de différence significative sur les descripteurs de silhouette alors qu'elle est très significative pour la simplicité (Tableau II-5).

L'évolution des courbes correspondantes aux paramètres des concavités relatives ( $\Omega_2$  et IC) présentées en annexe 9, montre que l'écaillage est présent dans le cas de broyage de toutes les poudres (radiales ou mosaïques). Ceci est indiqué par l'augmentation de ces paramètres suivant la création de nouvelles surfaces due à l'arrachement des fragments. La trajectoire de la courbe de la simplicité confirme la présence de ce mécanisme et indique son existence en terme de proportions relatives. Il est plus intense dans le cas de broyage des poudres mosaïques.

On peut conclure que les hydrargillites mosaïques sont plus difficiles à briser que les hydrargillites radiales. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Lecoq (1997) avec le test d'impact. Pour la poudre type mosaïque (L), le phénomène d'abrasion est initialement présent suivi de l'écaillage et de la cassure. Il se peut qu'un comportement similaire affecte l'hydrargillite radiale mais techniquement il est difficile de prendre des échantillons avant 1 min afin de vérifier cette hypothèse.

Tableau II-4 : Comparaison de la morphologie après 3 minutes de broyage. Écart-type en italique.

Descripteurs	G (radiale)	N (mosaïque)	M (mosaïque)	L (mosaïque)
C	2.00 (0.5)	1.34 (0.16)	1.42 (0.16)	1.45 (0.21)
$F_{Mm}$	1.70 (0.48)	0.38 (0.26)	1.36 (0.20)	1.35 (0.21)
$\Omega_1$	0.69 (0.07)	0.74 (0.06)	0.74 (0.05)	0.74 (0.05)
$\Omega_2$	0.07 (0.03)	0.04 (0.03)	0.07 (0.03)	0.08 (0.03)
$\xi$	0.17 (0.14)	0.16 (0.12)	0.11 (0.11)	0.15 (0.18)
Xmax	5.4 (4.3)	17.4 (11.6)	9.2 (8.4)	12.4 (12.8)
$(\xi)_{t=0}$	0.25	0.18	0.12	0.1
$(Xmax)_{t=0}$	27	27	17	17

Tableau II-5 : Données de comparaison entre les poudres L et M.

	$\alpha$ %		
	Test U	Test F	Test t
$F_{Mm}$	28	35	73
$\Omega_1$	21	49	52
$\Omega_2$	10	13	30
$\xi$	1.3	<b>0.00022</b>	6
Xmax	8	<b>0.01247</b>	6

	$\alpha$ %		
	Test U	Test F	Test t
$F_{Mm}$	6	<b>0.0033</b>	2.4
$\Omega_1$	31	9	25
$\Omega_2$	1.7	27	4
$\xi$	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0.00016</b>
Xmax	1.3	1.9	2.8

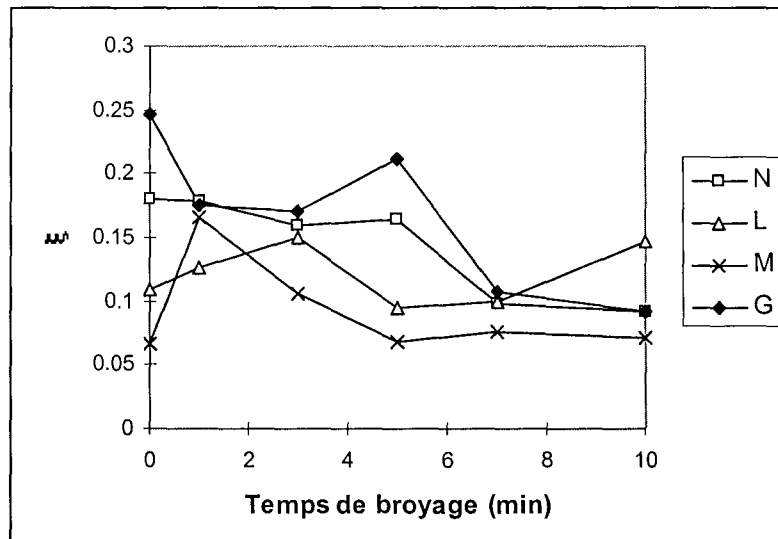


Figure II-8 : Trajectoires de  $\xi = f(t)$  pour les quatre poudres.

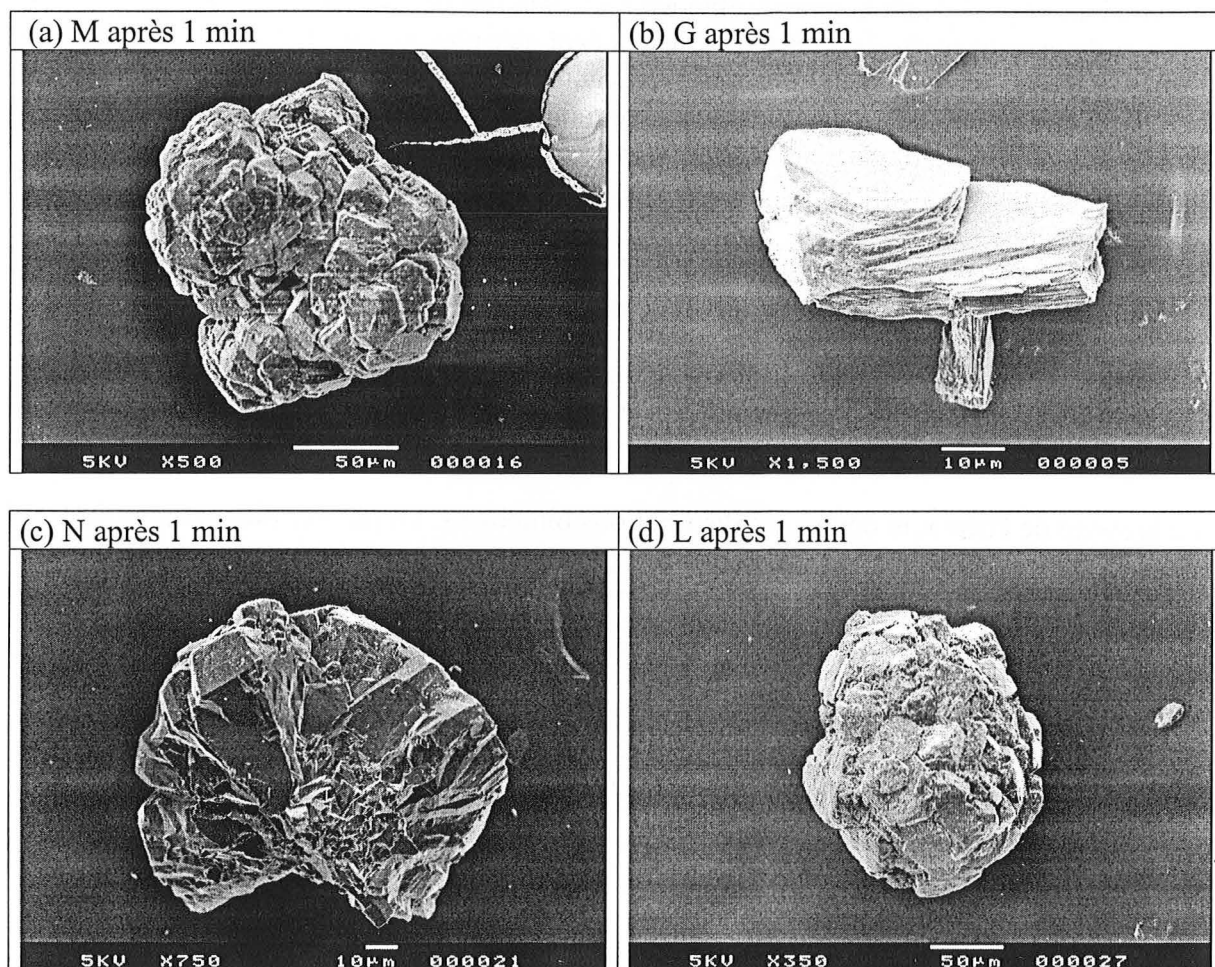


Figure II-9 : Images de quelques particules après 1 minute de broyage. (a) M, (b) G, (c) N et (d) L.

## II.2. BROYAGE DES AUTRES MINÉRAUX

### II.2.1. Nature du produit

#### II.2.1.1. Etude granulométrique

L'étude par le granulomètre laser des distributions de taille des fragments résultant du broyage des différents minéraux (§II.5, Partie D) montre la complexité d'une telle étude. Pour cela, nous présentons ci-dessous (Figure II-10) les évolutions des distributions granulométriques en fonction du diamètre des particules. Ces distributions peuvent être comparées à celles de Kelley et Spottiswood (1982) présentées dans la partie A (§I.1.4).

Pour le talc (Figure II-10.a), les distributions de taille obtenues sont étalées: elles sont constituées de fragments relativement petits par rapport aux particules initiales. Selon la représentation de Kelley et Spottiswood, le mécanisme de fracture est alors présent. Le même résultat est obtenu en examinant les courbes donnant les fonctions de broyage  $B_{ij}$  (Figure II-11).

La distribution initiale de la pyrophyllite est bimodale (Figure II-10.b). Elle est constituée de fines et de grosses particules. Le pic correspondant aux plus grosses disparaît rapidement au cours du processus de réduction de taille donnant naissance à un deuxième pic représentant une distribution unimodale. Les fragments sont alors constitués de fines particules. Dans ce cas, le mécanisme de fragmentation peut être une fracture destructive. Le résultat donné par les fonctions de broyage  $B_{ij}$  (Figure II-11) montre une tendance vers la fracture.

Les distributions granulométriques de la barytine (Figure II-10.c) diffèrent en fonction du temps de broyage. Elles se décalent de la droite vers la gauche donc des plus grosses tailles vers les plus petites. Selon les distributions de Kelley et Spottiswood, ceci représente un clivage qui devient une fracture en fonction du temps. La courbe des fonctions de broyage  $B_{ij}$  (Figure II-11) correspondant à ce matériau a une position intermédiaire entre la fracture et l'abrasion avec plus de tendance vers la fracture.

Le broyage de l'hématite donne des distributions bimodales. Le pic des plus grosses disparaît en fonction du temps donnant naissance aux plus petites. Aux premiers instants de broyage, l'abrasion semble être alors présente. Elle se transforme en un mécanisme de fracture au cours du temps. La courbe  $B_{ij}$  correspondante donne une tendance vers la fracture (Figure II-11).

Comme dans le cas des hydrargillites, l'analyse de la distribution de taille des fragments n'est souvent pas suffisante pour l'identification complète des phénomènes de fragmentation. La caractérisation morphologique devient aussi nécessaire et complémentaire pour l'étude de ce type de phénomène.

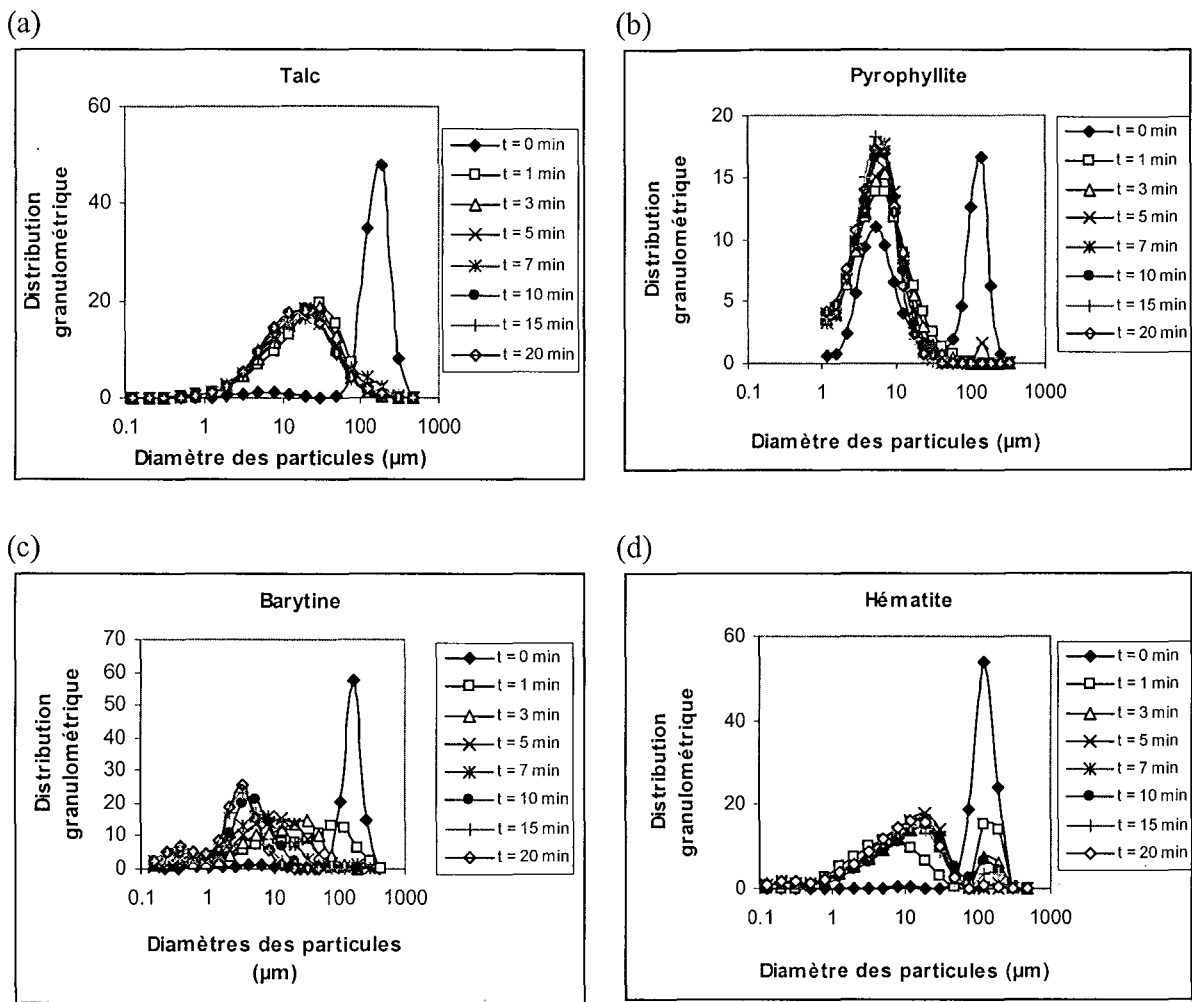


Figure II-10 : Distributions granulométriques obtenus après broyage. (a) Talc, (b) Pyrophyllite, (c) Barytine, (d) Hématite.

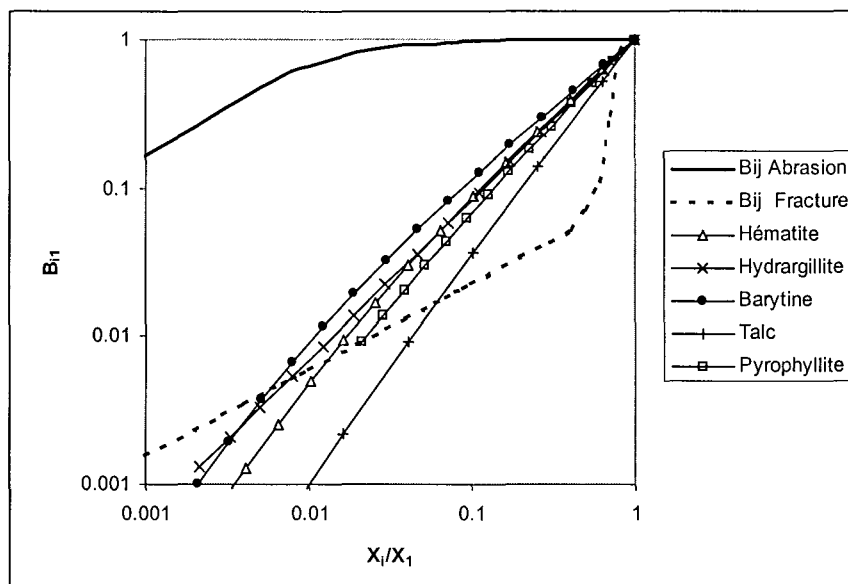


Figure II-11 : Fonctions de broyage  $B_{ij}$  correspondantes aux différents minéraux.

## II.2.1.2. Etude morphologique

La Figure II-12 présente l'évolution des descripteurs morphologiques durant le processus de réduction de taille de la pyrophyllite, le talc, la barytine et l'hématite.

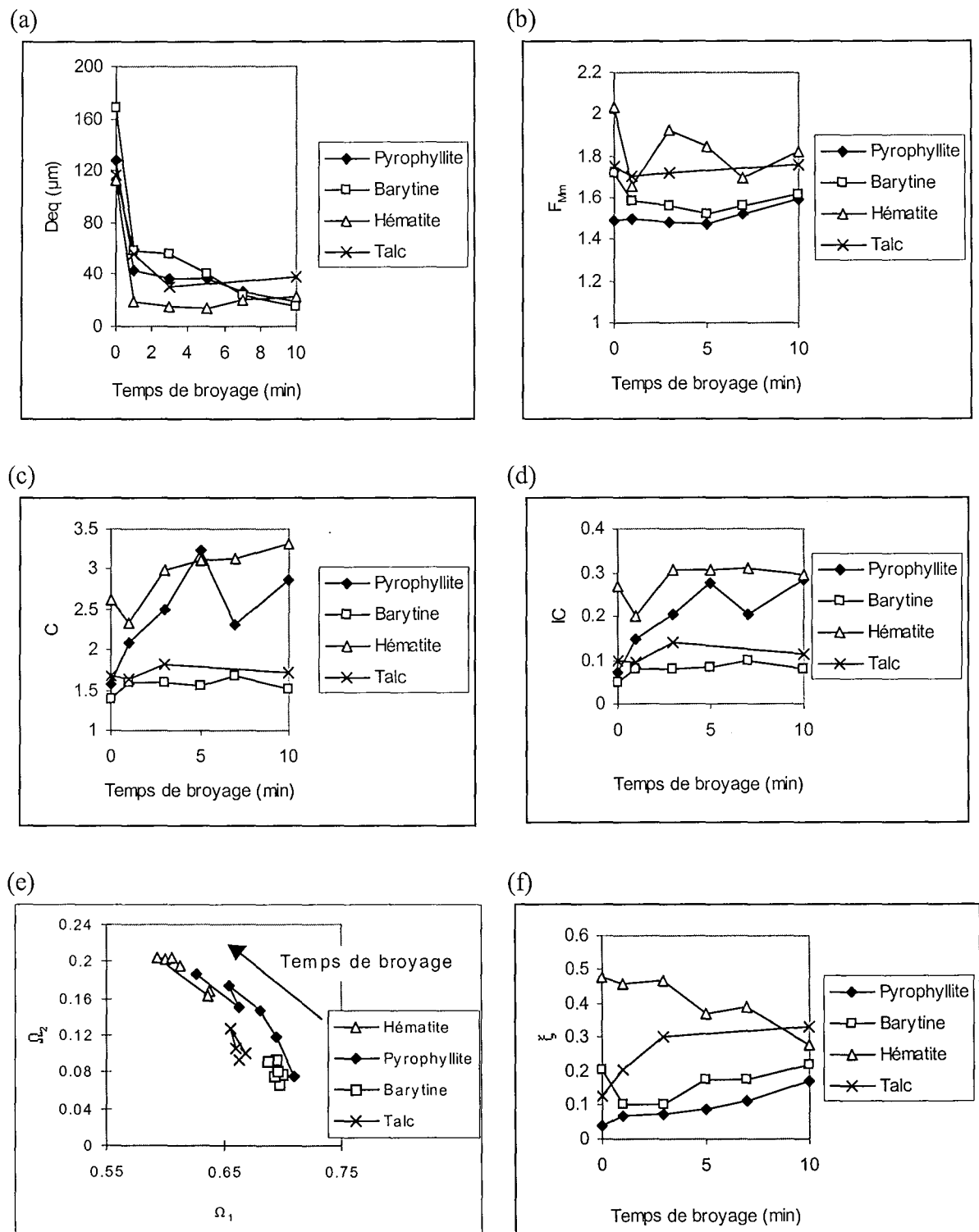


Figure II-12 : Evolution des paramètres morphologiques au cours de la fragmentation des minéraux. (a)  $Deq$ , (b)  $F_{Mm}$ , (c)  $C$ , (d)  $IC$ , (e)  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$ , (f)  $\xi$ .



La forme macroscopique (c'est-à-dire bi-dimensionnelle) des fragments du talc et de la barytine ne change pas au cours du broyage qui est cependant un processus rapide comme il est montré sur la Figure II-12.a. Pour la barytine, une faible augmentation de l'indice de concavité indique l'écaillage, aussi confirmé par la diminution de la simplicité pendant les premiers instants, suivi d'une augmentation traduisant la formation de plaquettes (Figure II-12).

La barytine a un excellent clivage selon le plan 001 et un bon clivage selon le plan 210. La diminution de la simplicité pendant les premiers instants, est un écaillage selon le plan de clivage 210 (arrachement de morceaux sur la surface des particules par des forces de traction et de flexion). L'augmentation de ce paramètre à 5 min de broyage indique un clivage selon le plan 001 favorisée par des forces de cisaillement (Figure II-13 et Figure II-14).

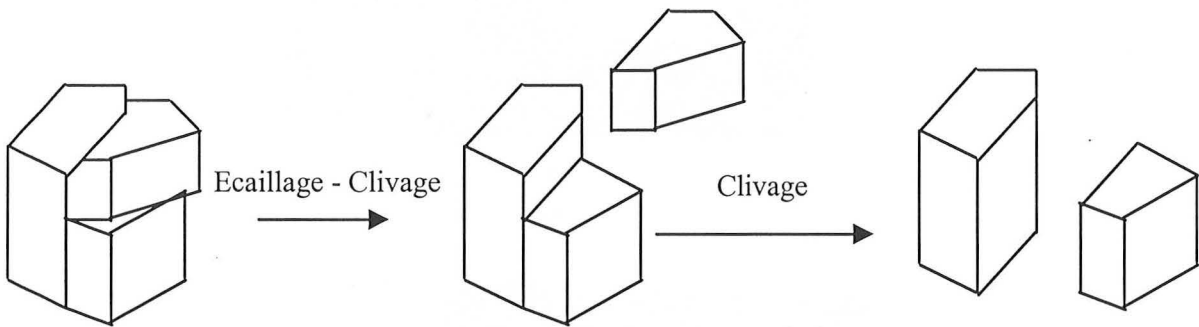


Figure II-13 : Schématisation du processus de fragmentation de la barytine.

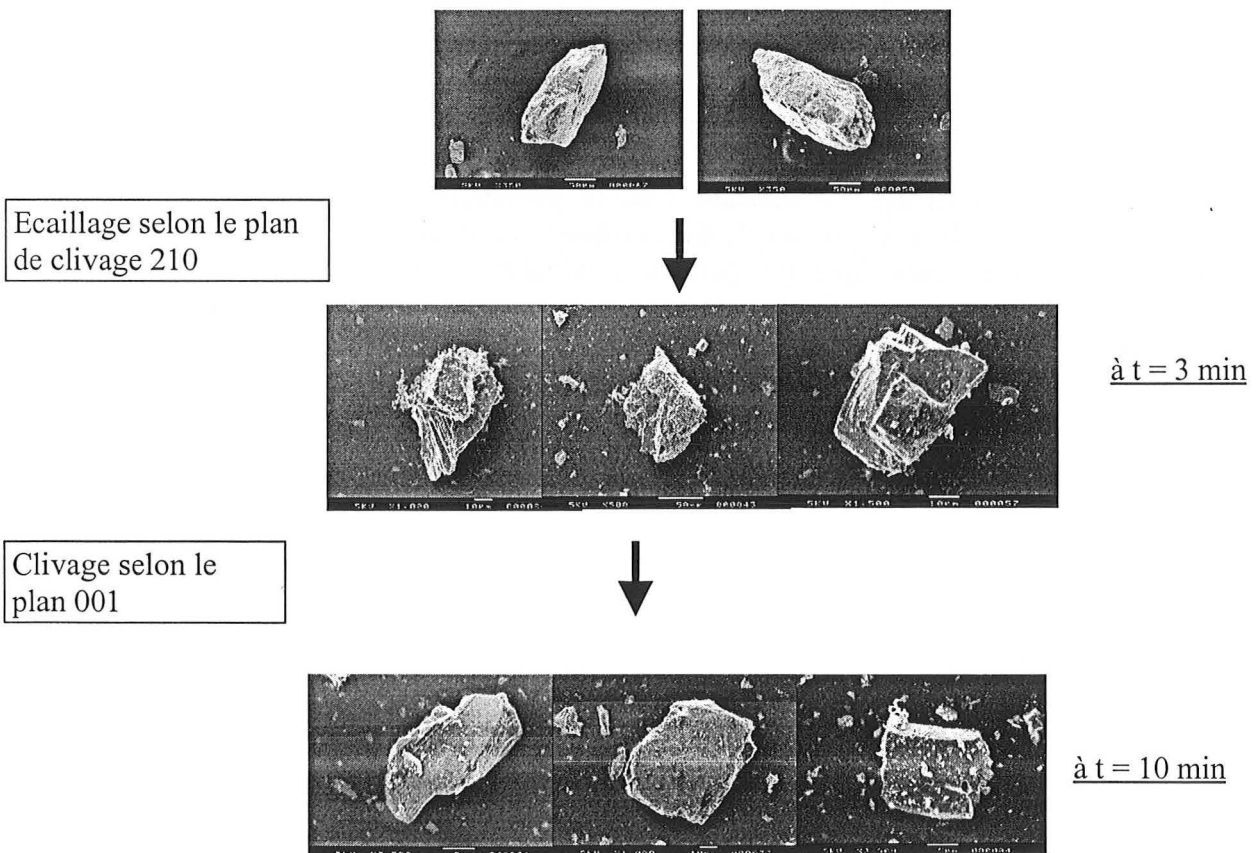


Figure II-14 : Images de quelques particules de la barytine avant et après broyage.

Pour le talc, la forte augmentation de la simplicité indique une facilité de formation des plaquettes sans arrêtes (clivage selon le plan 001). Le talc est initialement sous forme de tablettes suivant un système cristallin monoclinique, son clivage est parfait selon le plan 001. La simplicité est un facteur qui varie fortement (Figure II-12). La rupture est alors favorisée selon le plan de cisaillement correspondant au plan de clivage. Ceci est un mécanisme de clivage selon le plan 001 (Figure II-17). Le talc conserve sa structure bidimensionnelle, sous forme de tablettes, raison pour laquelle l'allongement  $F_{Mm}$  ne varie pas (Figure II-15). Un écaillage est aussi présent, visible par l'augmentation de la circularité et de l'indice de concavité.

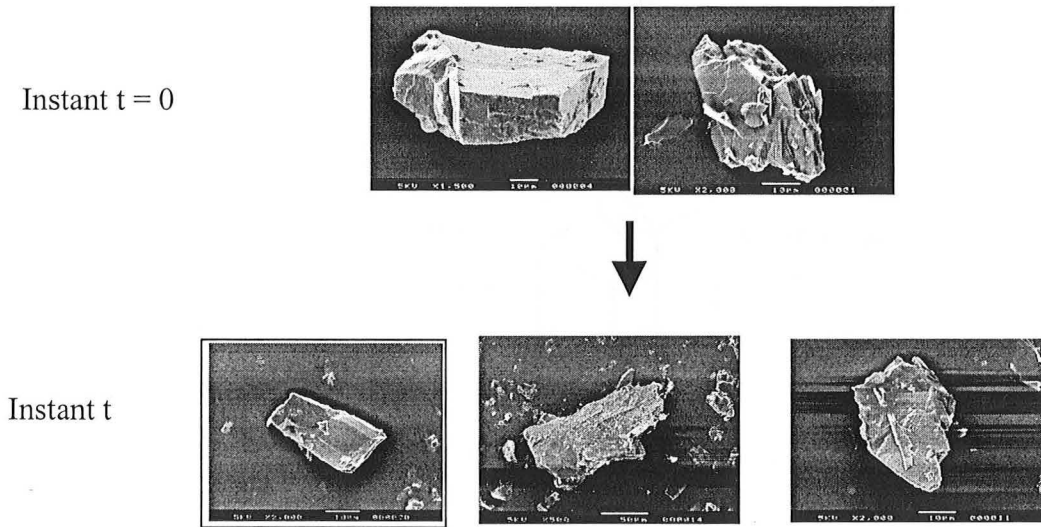


Figure II-15 : Images de quelques particules du talc avant et après broyage.

Un comportement similaire est constaté avec la pyrophyllite sauf que celle-ci est plus complexe du fait qu'elle a été pré-broyée dans un broyeur à mâchoire. Les particules produites ont le même allongement que les particules initiales et des concavités relatives très importantes. L'écaillage et le clivage sont donc deux phénomènes présents dans le cas de la pyrophyllite (Figure II-16) et de larges fragments sont arrachés.

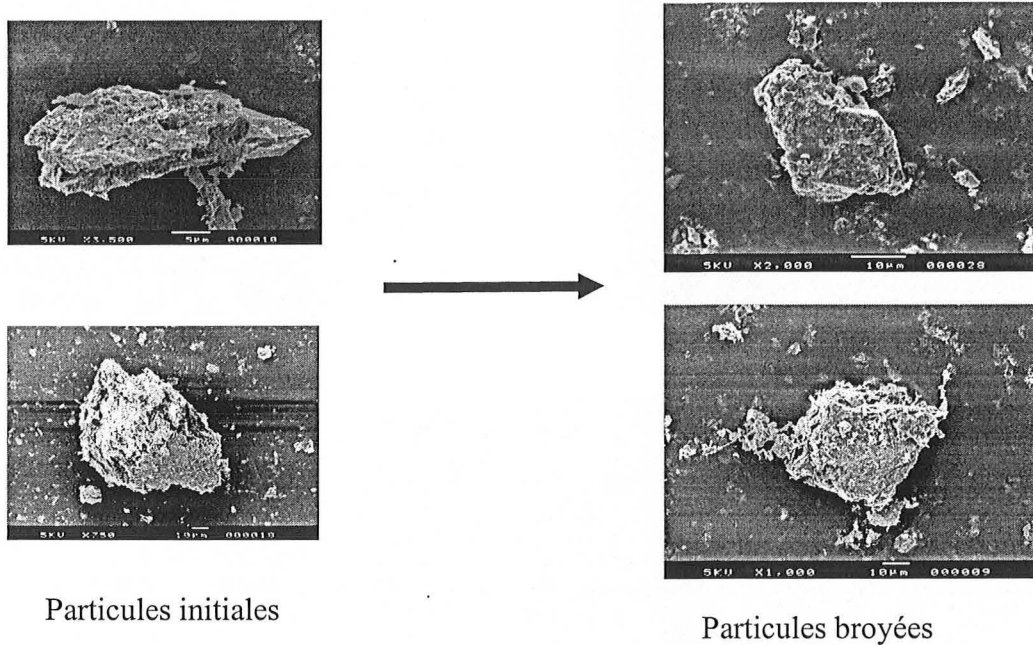


Figure II-16 : Images des particules de la pyrophyllite avant et après broyage.

Le talc et la pyrophyllite appartiennent à la même famille des phyllosilicates. Ils ont un clivage parfait selon le plan 001. Ils se présentent donc sous forme de feuillets. Le plan de cisaillement est favorisé par la structure cristalline d'où la production des plaquettes (Figure II-17).

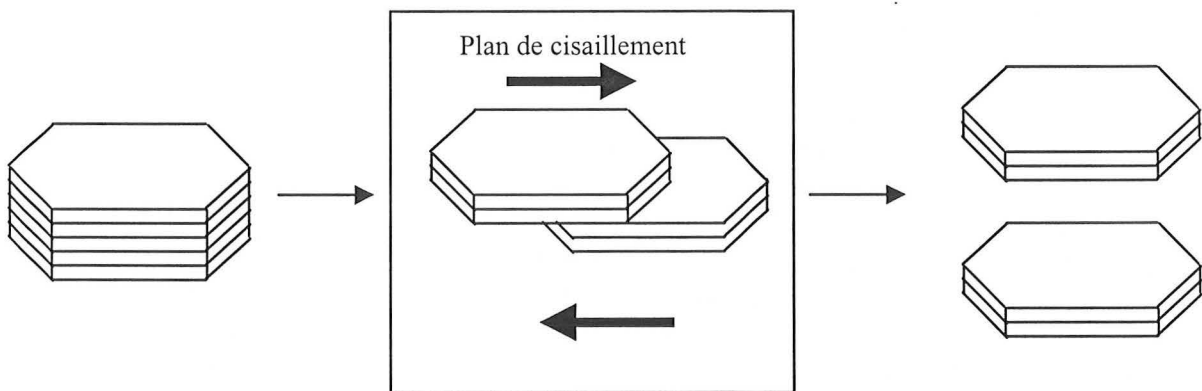


Figure II-17 : Schématisation du processus de fragmentation du talc et de la pyrophyllite.

Pour l'hématite, l'arrachement des morceaux sur la surface des particules est confirmé par l'augmentation de la plus grande concavité et la circularité ( $\Omega_2$  et C) et la diminution de la simplicité  $\xi$ . L'écaillage est alors présent. Les images (Figure II-18) montrent que quelques fines particules sont déposées sur la surface des fragments. Ceci peut aussi contribuer à la diminution de la simplicité.

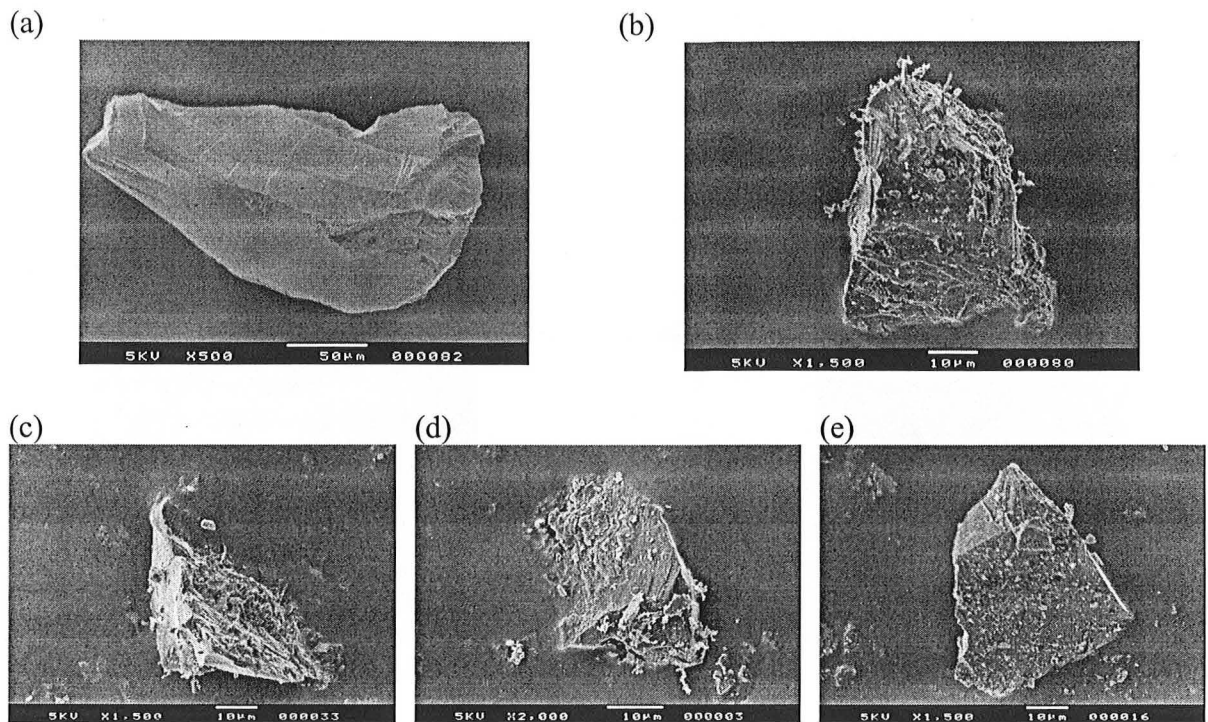


Figure II-18 : Images de quelques particules de pyrophyllite. (a) particule initiale, (b) particule après 7 minutes de broyage, (c, d, e) particules après 10 minutes de broyage.

### II.2.2. Mélange en billes

En ce qui concerne le mélange en billes, l'évolution des paramètres de forme en fonction du temps de broyage est présentée en annexe 10. Quatre produits ont été broyés dans ces conditions: l'hydrargillite G, la pyrophyllite, la barytine et le talc.

Il a été montré dans la partie D (§II.6) que la granulométrie ne change pas dans le cas du broyage du talc et de la pyrophyllite. Par contre, la morphologie diffère.

Pour le talc, elle diffère au niveau de l'état de surface montré par l'évolution du paramètre de la simplicité. On a montré l'importance du phénomène de clivage dans le cas du broyage simple du talc (§II.2.1.2., Partie E). Celui-ci est aussi présent en mélangeant les billes. Dans ce cas, l'évolution des paramètres macroscopiques est semblable au cas du broyage simple (annexe 10) et la simplicité ( $\xi$ ) augmente (Figure II-19.a). Cette augmentation est moins importante que dans le cas du broyage simple. Le mécanisme de clivage est alors moins intense. Par contre on remarque une circularité et un indice de concavité plus élevés dans le cas du mélange de billes : cela signifie que le phénomène d'écaillage est plus intense.

Pour la pyrophyllite, écaillage et clivage sont présents dans le cas du broyage simple (§II.2.1.2., Partie E). Les concavités relatives ( $\Omega_2$ , IC et C) augmentent faiblement dans le cas du mélange en billes. La simplicité et l'allongement ( $\xi$  et  $F_{Mm}$ ) ne varient pas (annexe 10). L'écaillage est alors présent en plus faible proportion que dans l'autre cas (Figure II-19.b). La diminution de la masse des grosses billes peut être la cause de la diminution de l'intensité de l'écaillage.

Pour la barytine, un écaillage suivi d'un clivage sont présents dans le cas d'un broyage simple. Les concavités relatives ( $\Omega_2$ , C et IC) évoluent de la même façon dans les deux cas. L'allongement diminue au cours de la première minute de la fragmentation et puis il reste stable (annexe 10). L'augmentation de la simplicité pendant les premiers instants (Figure II-19.c) ne peut exprimer le mécanisme de l'abrasion, tel qu'on l'a rencontré avec certaines hydrargillites mosaïques, car les paramètres macroscopiques varient en fonction du temps. En effet, la taille des particules a déjà fortement diminué par rapport à la valeur initiale. Il s'agit plus vraisemblablement de clivage. Par contre, sa diminution observée à partir de 3 minutes de broyage est en accord avec l'évolution des autres facteurs montrant la présence du phénomène d'écaillage.

Pour l'hydrargillite G, la fracture et l'écaillage sont présents dans le cas du broyage simple (§II.1.1., Partie E). Les paramètres de forme évoluent de la même façon dans les deux cas (annexe 10) à l'exception de  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$ . La Figure II-19.d montre que l'évolution de ces deux derniers paramètres est moins importante dans le cas du mélange en billes. L'écaillage et la fracture sont alors toujours présents mais en plus faible proportion. L'agglomération observée au cours de l'étude granulométrique (§II.3, Partie D) peut être indiquée par la diminution de la simplicité.

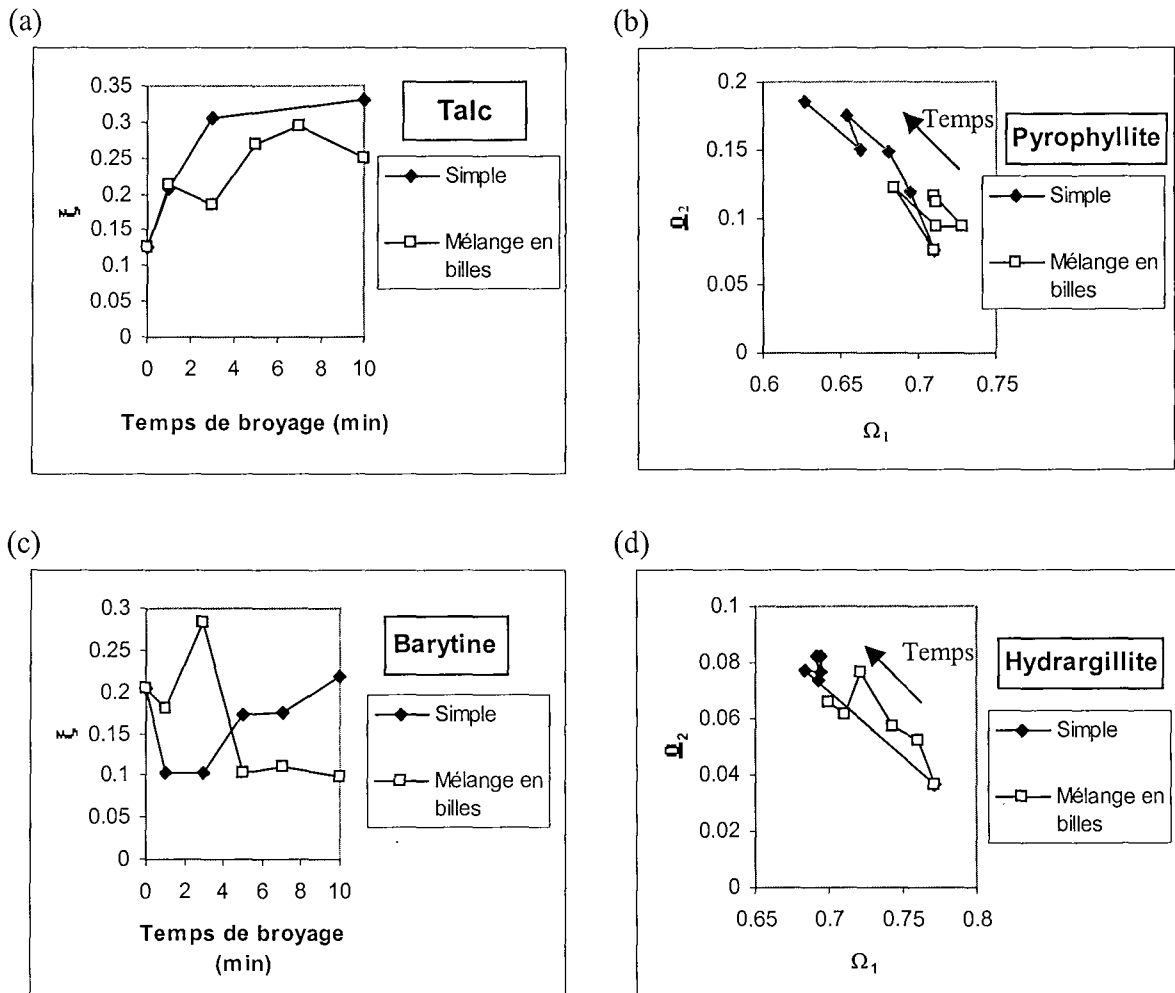


Figure II-19 : (a) évolution de  $\xi = f(t)$  pour le talc, (b) évolution de  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  pour la pyrophyllite, (c) évolution de  $\xi = f(t)$  pour la barytine, (d) évolution de  $\Omega_2 = f(\Omega_1)$  pour l'hydrargillite.

### III. USURE DES CORPS BROYANTS

Lorsqu'un broyage est réalisé, il se produit, à court terme, une fragmentation du solide à broyer et, à plus long terme, une usure des corps broyants. Cette usure est inévitable et entraîne deux sortes de problèmes; une pollution du produit et un surcoût d'exploitation dû au remplacement régulier des corps broyants. Nous proposons de mettre au point une technique permettant de suivre l'usure des corps broyants. Ce suivi d'usure est réalisé par analyse d'images en se basant sur la caractérisation de la texture visuelle des billes et en utilisant la matrice de dépendance spatiale des niveaux de gris, appelée aussi SGLDM, présentée dans la partie B (§III.2.4). Nous testons cette méthode et en fonction des résultats nous conclurons si celle-ci peut être applicable et envisageable dans des études ultérieures.

Trois diamètres de billes ont été utilisés pour réaliser des broyages de l'hydrargillite G. Dans tous les cas la concentration massique de la poudre à broyer était de 23% et la masse des billes de 500g. La durée de tous les broyages réalisés a été maintenue constante (50 minutes). Les billes ont subi trois broyages successifs, par diamètre de billes constant, et ont été analysées après chaque test. Des prélèvements consistant en des échantillons de 30 billes ont été métallisés avant d'être observés au microscope électronique à balayage. Une série d'images à sept grossissements a été effectuée par bille.

Les corps broyants utilisés sont des billes de dioxyde de zirconium de modèle SEPR, fournis par la société IMPANDEX. La structure de ces billes permet une grande résistance aux chocs et une dureté élevée (dureté de Mohs = 7). Les trois tailles de billes utilisées pour cette étude sont : 0.4-0.6 mm - 0.8-1.0 mm - 2.0-2.5 mm. Pour simplifier les appellations de billes, nous avons opté pour le système suivant :

Les tailles de billes sont représentées par une lettre, "a" pour les billes 0.4-0.6 mm, "b" pour les billes 0.8-1.0 mm et "d" pour les billes 2.0-2.5 mm. L'état des billes est représenté par un chiffre allant de 0 à 3 et correspondant au nombre de broyages subis par la bille. Ainsi une bille SEPRb2 est une bille de modèle SEPR de taille 0.8-1.0 mm et ayant subi deux broyages.

#### III.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Pour être observables au microscope électronique à balayage, les billes doivent subir une certaine préparation. Elles doivent être parfaitement sèches et métallisées. A cet effet, elles ont été séchées dans une étuve à 60°C après avoir été lavées à l'eau. L'étape de la métallisation, qui a pourtant été d'une grande simplicité avec les poudres à broyer, est paradoxalement celle qui a posé le plus de problèmes avec les billes. Un dépôt d'or de quelques nanomètres d'épaisseur n'est pas suffisant pour l'observation des billes. Le problème réside dans la forme sphérique des corps broyants. Les spécialistes s'accordent à dire que la sphère est l'échantillon le plus compliqué à préparer en microscopie électronique. La sphère ne présente aucune surface susceptible de subir une métallisation acceptable. Il est alors difficile d'avoir des images correctes.

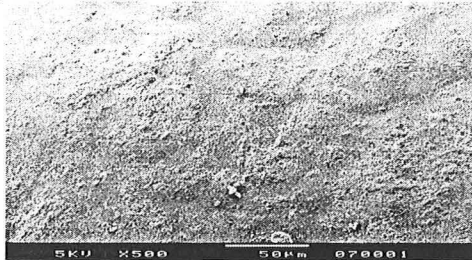
Pour cette raison, nous avons dû avoir recours à un prétraitement au carbone. Ce traitement consiste à vaporiser du carbone sur l'échantillon. Puis une métallisation à l'or est tout de même indispensable après ce prétraitement. De meilleurs résultats ont été obtenus grâce à cette méthode.



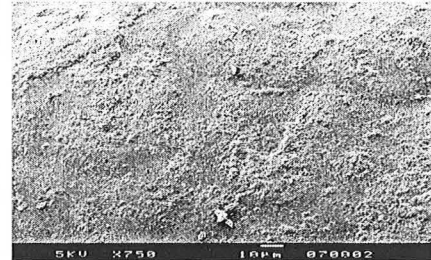
### III.2. ACQUISITION ET TRAITEMENT DES IMAGES

Nous traitons pour chaque état de billes (0 broyage, 1 broyage, 2 broyages, 3 broyages) un échantillon de 30 individus chacun visualisé sous sept grossissements différents (500, 750, 1000, 1500, 2000, 3500, 5000). La Figure III-1 présente un exemple de série de grossissement pour une bille SEPRd1. Contrairement au traitement d'images nécessaire pour la caractérisation de la forme des fragments, l'analyse texturale des billes est faite directement sur les images en niveaux de gris.

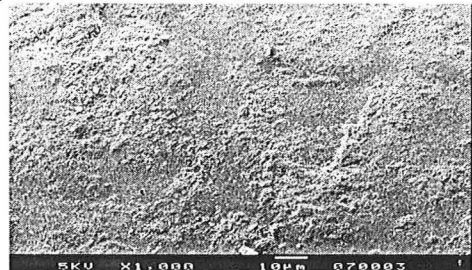
(a) grossissement de 500



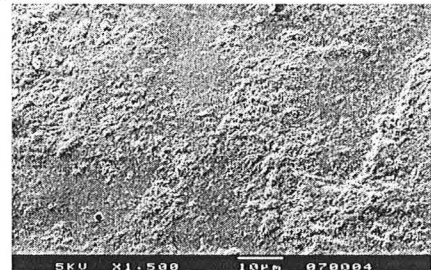
(b) grossissement de 750



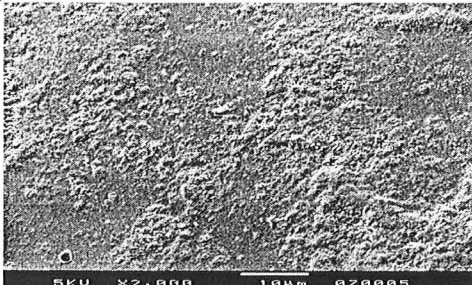
(c) grossissement de 1000



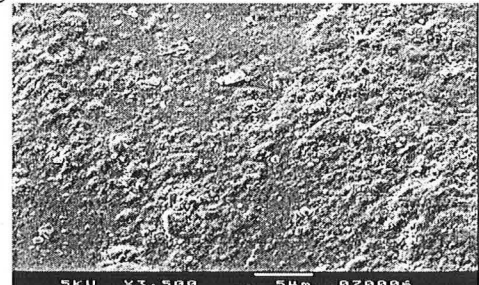
(d) grossissement de 1500



(e) grossissement de 2000



(f) grossissement de 3500



(g) grossissement de 5000

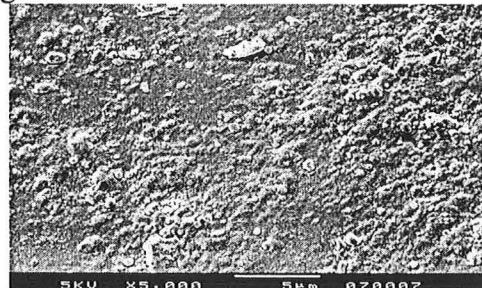


Figure III-1 : Exemple de série de grossissement pour une bille SEPRd1.



Les descripteurs de la matrice de co-occurrence sont calculés pour chaque grandissement. La description de la texture n'est pas indépendante de celui-ci. Il faut donc comparer les signatures texturales de chaque échantillon: une signature texturale est l'évolution d'un descripteur de la matrice de co-occurrence (Pmax, Energie, Entropie, Inertie) en fonction du grossissement et ce pour un objet quelconque (Figure III-2).

En comparant des signatures texturales on simplifie déjà beaucoup l'analyse des résultats. Mais celle-ci reste encore complexe de part le grand nombre de paramètres qui entrent en jeu (diamètre de billes, nombre de broyages, grossissement, descripteur). L'analyse en composantes principales permettra une analyse plus simple des résultats.

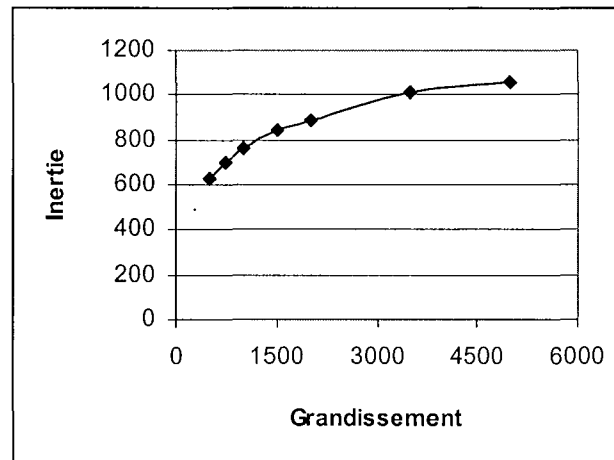


Figure III-2 : Variation de l'inertie de la texture en fonction du grandissement (Billes SEPRa1).

### III.3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### III.3.1. Représentativité des résultats

Nous avons choisi de traiter 30 billes par échantillon, avant de commencer les manipulations de broyage et de préparation des échantillons. Ce choix ne s'est pas complètement fait au hasard puisque l'on sait bien que, dans le domaine des statistiques mathématiques, le nombre 30 est un nombre important (§III.3., Partie B). En effet, si la distribution de la variable ne suit pas une loi normale, l'effectif de chaque échantillon doit être au moins égal à 30 afin de pouvoir utiliser les lois statistiques. C'est cette idée qui est à l'origine de ce choix. Mais on ne pouvait en rester là sans avoir vérifié la représentativité de nos résultats en fonction du nombre choisi. Nous observons l'évolution des quatre descripteurs en fonction du nombre de billes pour une taille de billes, un grossissement et un pas de décalage  $d$  donnés (Figure III-3). On constate une nette stabilisation des moyennes et des écarts-types lorsque l'on arrive à 20.

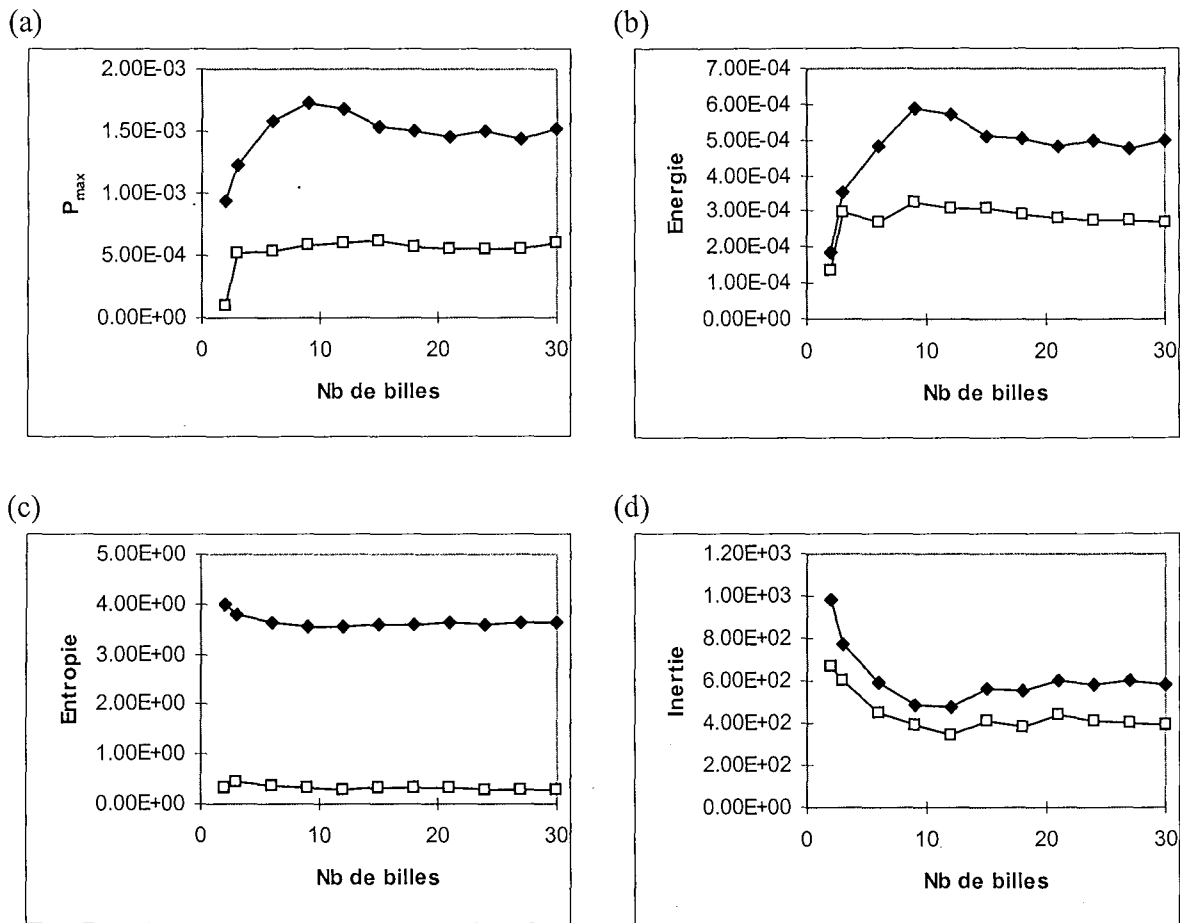


Figure III-3 : Evolution des descripteurs en fonction du nombre de billes. (a)  $P_{\max}$ , (b) Energie, (c) Entropie, (d) Inertie. (♦) Moyenne, (□) Ecart-type. (Billes SEPRb0 au grandissement  $\times 1000$ ).

### III.3.2. Choix du pas de décalage

Les valeurs prises par les descripteurs dépendent de la valeur de  $d$ . Nous avons utilisé deux pas de décalage différents  $d = 2$  et  $d = 5$ . Nous comparons donc les résultats pour un diamètre de billes constant. Cette comparaison est faite entre les billes neuves (Figure III-4) et les billes ayant subi trois broyages (Figure III-5) afin de regarder l'effet du broyage sur le pas de décalage.

On constate pour chaque graphique que les valeurs prises par les descripteurs sont différentes mais l'évolution de la signature texturale est la même. En outre on remarque que plus le grandissement est important, plus la différence de valeur entre  $d = 2$  et  $d = 5$  est grande. On peut expliquer ça par le fait que lorsque l'on augmente le grossissement, on fait apparaître des zones plus grandes ayant des niveaux de gris proches. Le broyage n'a pas d'effet sur le pas de décalage. Pour la suite de l'étude, le pas de décalage  $d = 5$  a été choisi. Ce choix a été motivé par le fait qu'un pas de 5 est moins sensible au bruit pour les faibles grandissements qu'un pas de 2.

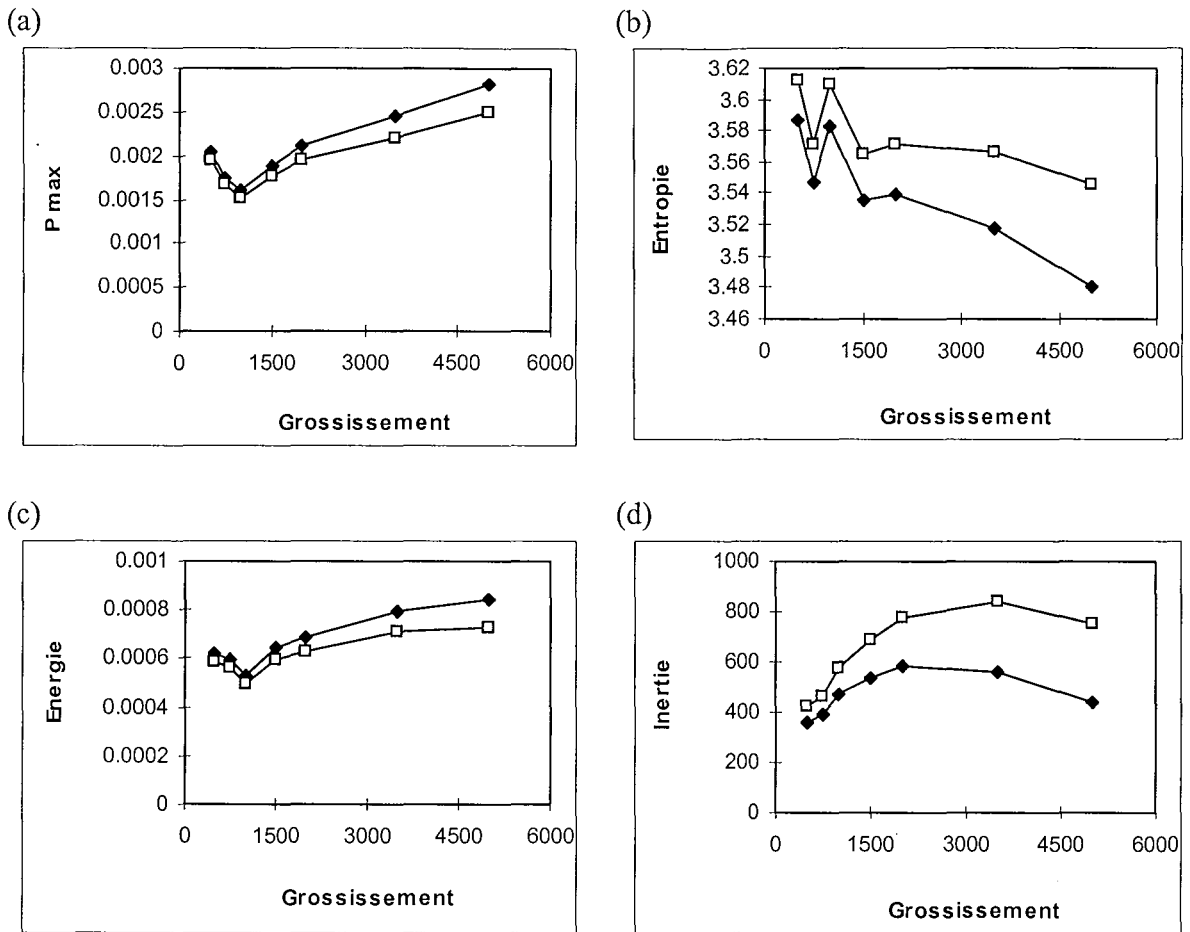


Figure III-4 : Evolution des descripteurs en fonction du pas de décalage. Cas des billes neuves SEPRb0. (a)  $P_{max}$ , (b) Entropie, (c) Energie, (d) Inertie. (♦)  $d = 2$ , (□)  $d = 5$ .

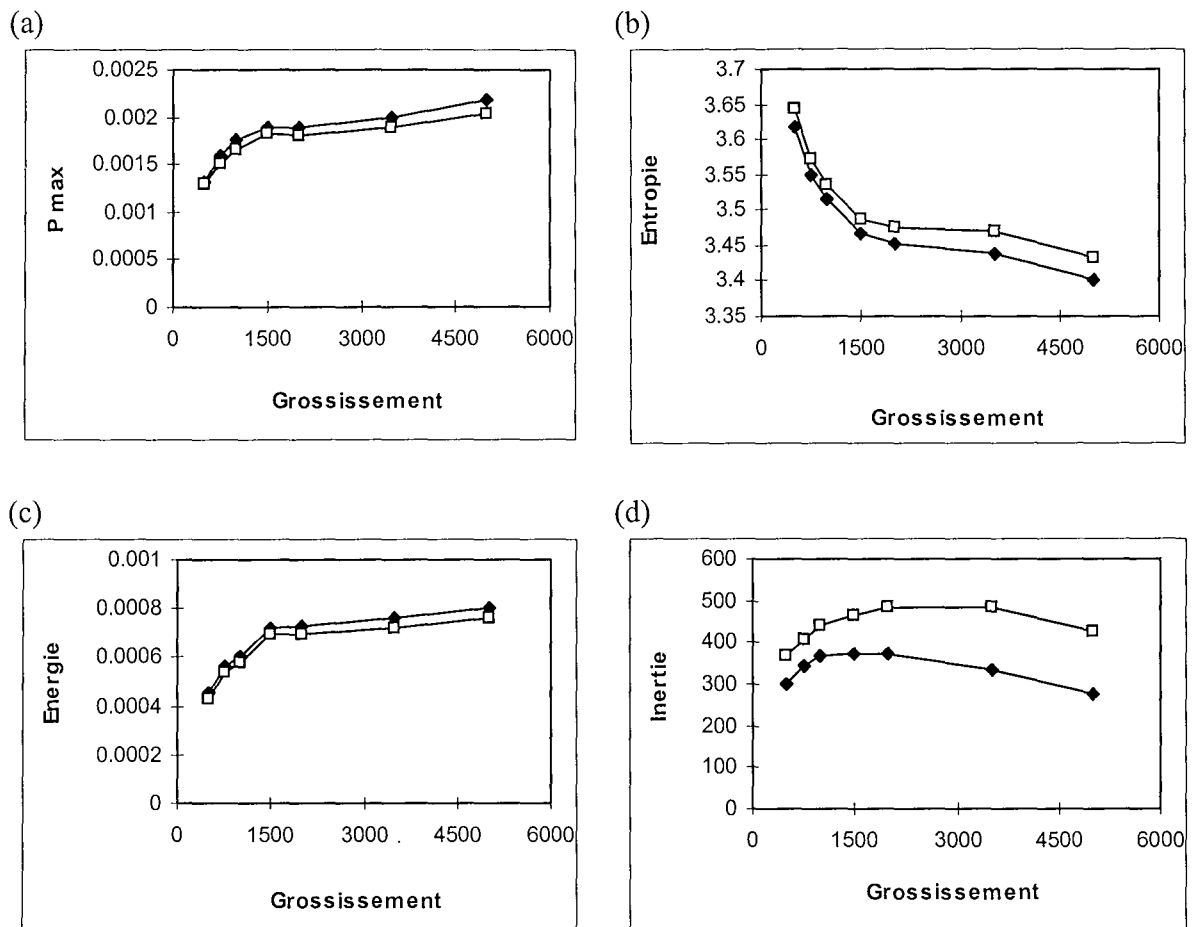


Figure III-5 : Evolution des descripteurs en fonction du pas de décalage. Cas des billes SEPRb3 ayant subi trois broyages. (a)  $P_{max}$ , (b) Entropie, (c) Energie, (d) Inertie. (♦)  $d = 2$ , (□)  $d = 5$ .

### III.3.3. Evolution des signatures texturales suivant les broyages

L'évolution des signatures texturales des quatre descripteurs en fonction du nombre de broyages pour chaque diamètre de billes doit pouvoir permettre de suivre l'usure des corps broyants au cours de la fragmentation.

#### III.3.3.1. Billes 0.4-0.6 mm

Si l'on observe les quatre descripteurs, pour cette taille de billes (Figure III-6), on remarque une très nette évolution entre les billes neuves et les billes ayant subi un broyage, puis un retour pour deux et trois broyages à l'état initial. Lorsqu'une bille neuve, dont on peut supposer la surface presque lisse, subit un broyage, sa surface change de manière considérable pour devenir rugueuse suite à l'érosion. Ensuite durant le deuxième et le troisième broyage, la bille s'use à nouveau et les aspérités qui étaient apparues subissent elles aussi à leur tour une érosion. Donc la surface qui était rugueuse tend à redevenir plus lisse. Cette idée n'est bien sûr qu'une interprétation et en aucun cas une certitude, mais on peut quand même dire que par cette méthode d'analyse d'images on constate une évolution de la texture de la surface des billes au cours des différents broyages.

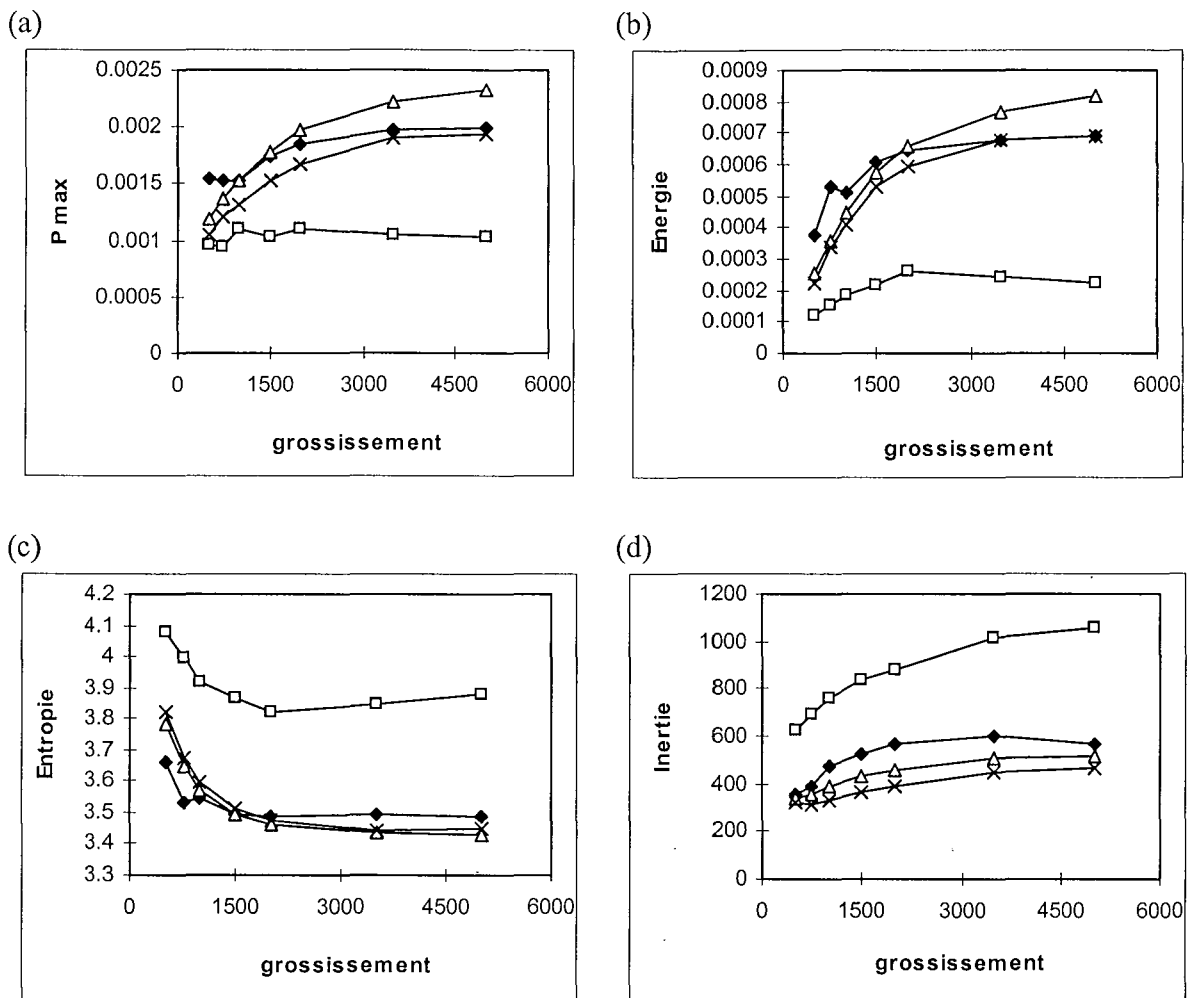


Figure III-6 : Evolution des signatures texturales pour les billes SEPR a. (a)  $P_{\max}$ , (b) Energie, (c) Entropie, (d) Inertie. (♦) 0 broyage, (□) 1 broyage, (Δ) 2 broyages, (×) 3 broyages.

### III.3.3.2. Billes 0.8-1.0 mm

Lorsque l'on observe, pour les billes "b", l'évolution des descripteurs en fonction du nombre de broyages (Figure III-7), on constate une différence par rapport aux billes plus petites. En effet l'évolution se fait de la même manière entre zéro broyage et un broyage mais elle semble se poursuivre entre un broyage et deux broyages. Puis comme dans le cas des billes précédentes un retour se produit et l'état au bout de trois broyages se trouve à un niveau plus proche à l'état initial. Il faut bien avoir conscience que cette interprétation ne veut pas dire que les billes, après trois broyages sont moins usées, que les billes neuves. Il faut seulement comprendre qu'une évolution de la texture a lieu et que cette évolution ne conserve pas le même rythme au cours de l'usure. Cette différence entre les deux tailles de billes comparées pour le moment peut s'expliquer par des forces de frottement différentes en fonction de la grosseur de la bille.

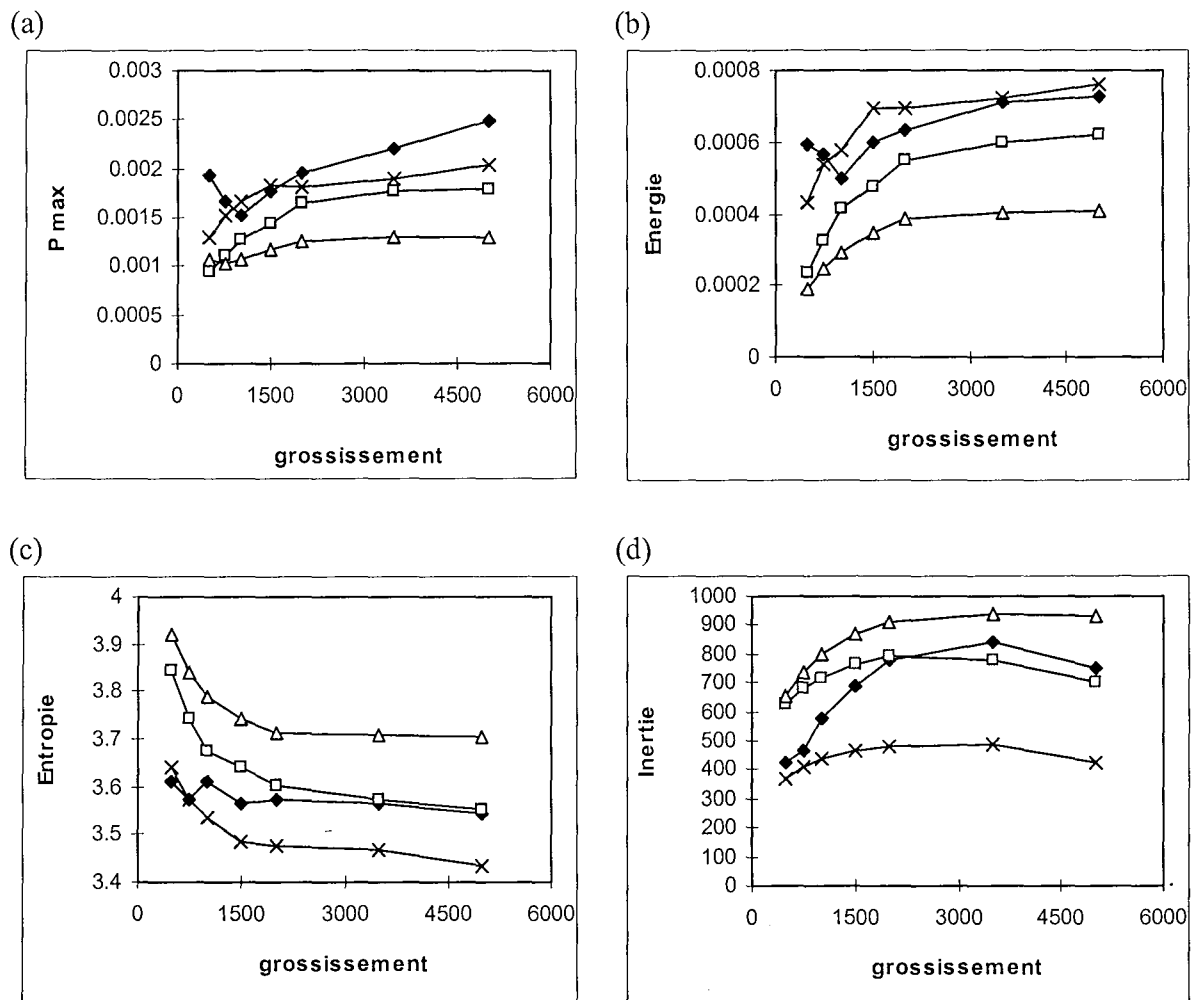


Figure III-7 : Evolution des signatures texturales pour les billes SEPR b. (a)  $P_{max}$ , (b) Energie, (c) Entropie, (d) Inertie. (♦) 0 broyage, (□) 1 broyage, (Δ) 2 broyages, (×) 3 broyages.

### III.3.3.3. Billes 2.0-2.5 mm

Cette taille de billes présente une nouvelle forme d'évolution de l'usure au cours des broyages (Figure III-8). Si l'on veut exploiter ces graphiques correctement il vaut mieux utiliser les points pour les grossissements supérieurs à 2000 car les autres sont beaucoup trop proches et leur interprétation serait confuse. Comme pour les autres billes, on constate un changement au bout d'un broyage. Puis l'état de surface tend à se rapprocher de l'état initial après deux broyages pour enfin s'en éloigner radicalement après trois broyages.

On peut comme, pour le cas des billes précédentes, apporter une explication à ces phénomènes en faisant intervenir les forces en jeu lors du broyage. Dans un broyeur, la réduction de taille des particules est due à l'action de forces comme la compression, le cisaillement, la torsion, la flexion ou encore l'attrition. Or si ces forces agissent sur les particules elles agissent également sur les corps broyants. Donc, la taille des billes influe sur la répartition des forces et surtout sur leurs actions au cours de l'usure.

On peut dire qu'un suivi de l'usure est possible par cette méthode et que si cette usure ne se produit pas de façon aussi simple que l'on aurait pu l'imaginer, elle est tout de même décelable.

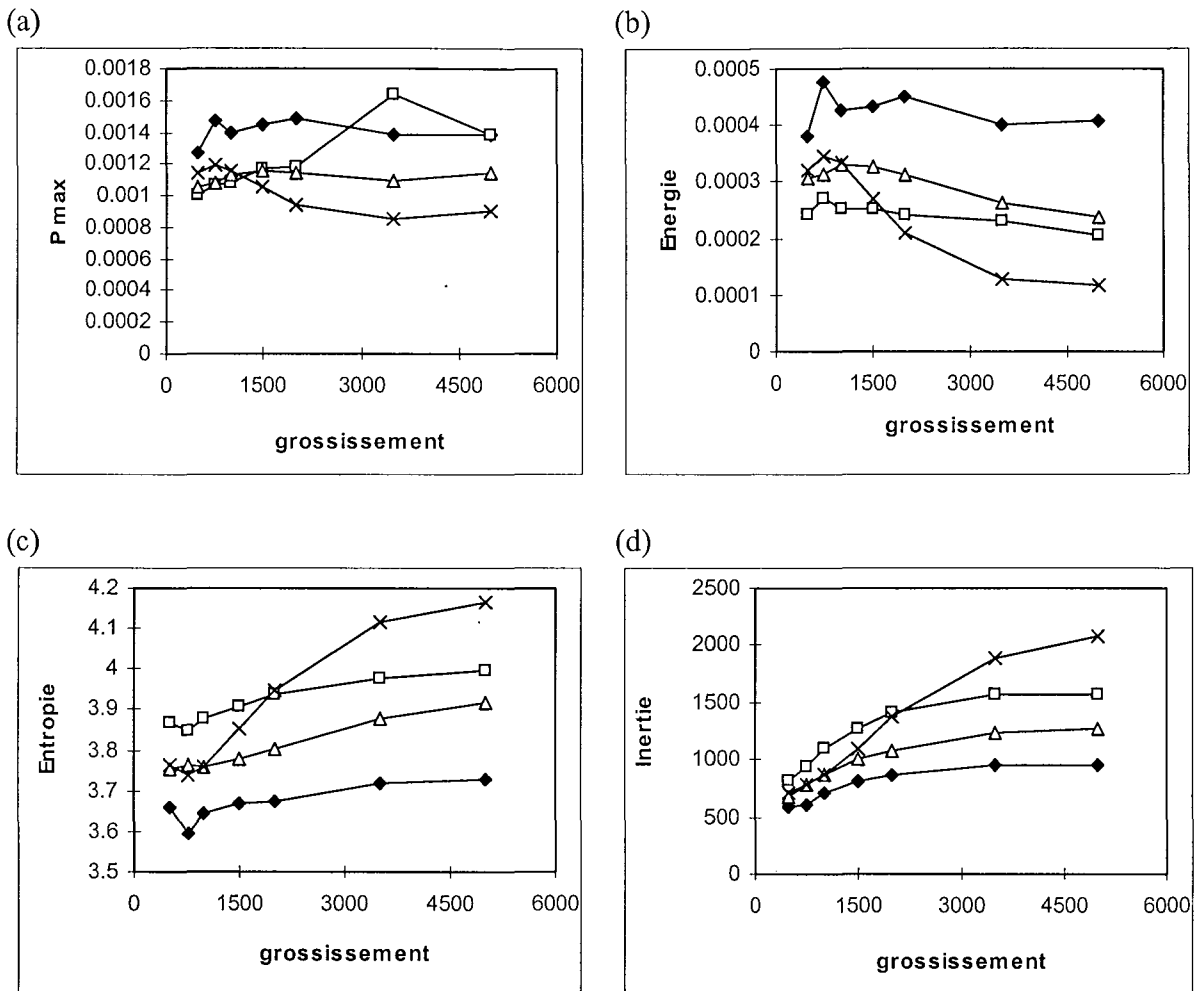


Figure III-8 : Evolution des signatures texturales pour les billes SEPR d. (a)  $P_{\max}$ , (b) Energie, (c) Entropie, (d) Inertie. (♦) 0 broyage, (□) 1 broyage, (Δ) 2 broyages, (×) 3 broyages.

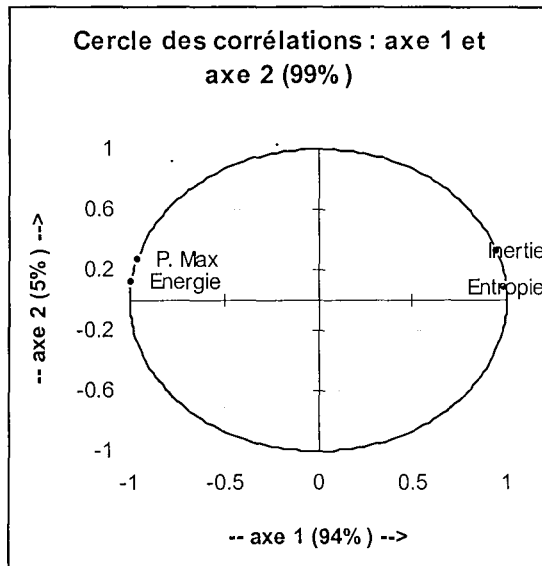
#### III.3.3.4. Analyse statistique

Nous appliquons l'analyse en composantes principales aux grossissements 2000 et 3500 et nous présentons sur la Figure III-9 la dispersion des quatre descripteurs dans le plan des deux premières composantes principales.

Sur la Figure III-9.a correspondant au grossissement 2000,  $P_{\max}$  et Energie sont proches l'un de l'autre de même que Inertie et Entropie. Cela signifie que  $P_{\max}$  apporte une information semblable à celle apportée par l'énergie. Le même constat peut être fait pour l'inertie et l'entropie.

La Figure III-9.b n'est pas très différente de la Figure III-9.a.  $P_{\max}$  s'est légèrement éloigné d'Energie ce qui signifie qu'ils n'apportent plus tout à fait la même information. L'effet du grossissement se fait donc plus particulièrement sur  $P_{\max}$ .

(a) grossissement 2000



(b) grossissement 3500

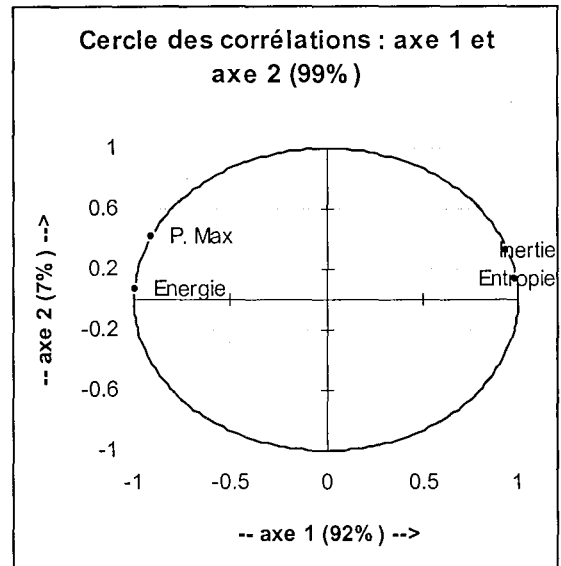


Figure III-9 : Représentation des variables (descripteurs) dans le plan des deux premières composantes principales. (a) grossissement 2000, (b) grossissement 3500.

Devant le peu de différences entre ces deux grossissements, nous faisons l'analyse des individus pour le grossissement 2000 (Figure III-10). Les individus sont les billes avant et après chaque broyage. Cette figure est intéressante, car elle permet de manière assez simple et claire de condenser une grande quantité d'informations. On voit ainsi l'évolution suivant le nombre de broyages des trois tailles de billes utilisées. Nous nous intéressons à la position des individus dans l'espace des deux premières composantes principales pour chaque diamètre de billes afin de suivre leur usure.

Pour les billes de diamètre "a", cette analyse paraît intéressante car elle donne une information supplémentaire par rapport à la précédente (§III.3.3.1). On remarque en effet une évolution importante entre les SEPRa0 et les SEPRa1 ainsi qu'un retour pour les SEPRa2 vers l'état initial, mais cette fois-ci les SEPRa3 s'éloignent à nouveau dans une direction différente des SEPRa1. Ceci confirme le résultat précédent à savoir qu'une usure apparaît au bout d'un broyage pour diminuer au bout de deux broyages. La nouveauté est la mise en évidence de la poursuite de l'usure après trois broyages. On peut supposer que la bille ayant subi l'érosion de sa couche extérieure voit son comportement changer face à l'érosion. La bille va peut-être s'user en devenant moins rugueuse.

Pour les billes de diamètre "b", une information supplémentaire par rapport à la précédente (§III.3.3.2.) est donnée par l'analyse en composantes principales. Une évolution régulière entre les billes SEPRb0, SEPRb1 et SEPRb2 est présente et déjà constatée dans le paragraphe précédent. Mais cette fois-ci les positions de SEPRb0 et SEPRb3 sont éloignées indiquant que l'état des billes neuves est différent par rapport à celui des billes qui ont subi trois broyages. Ceci n'était pas clair sur l'analyse des moyennes.

Pour les billes de diamètre supérieur "d", l'analyse en composantes principales n'apporte pas d'informations supplémentaires. Elle ne fait que confirmer l'idée émise précédemment: on voit bien l'usure apparaître entre SEPRd0 et SEPRd1, puis changer d'aspect pour SEPRd2. Enfin la



surface des billes SEPRd3 est à nouveau usée de la même manière qu'entre SEPRd0 et SEPRd1.

Cette méthode a permis de suivre qualitativement l'usure des corps broyants utilisés au cours de trois broyages successifs. Par contre, la quantification est encore délicate car la relation descripteur-texture n'est pas bijective.

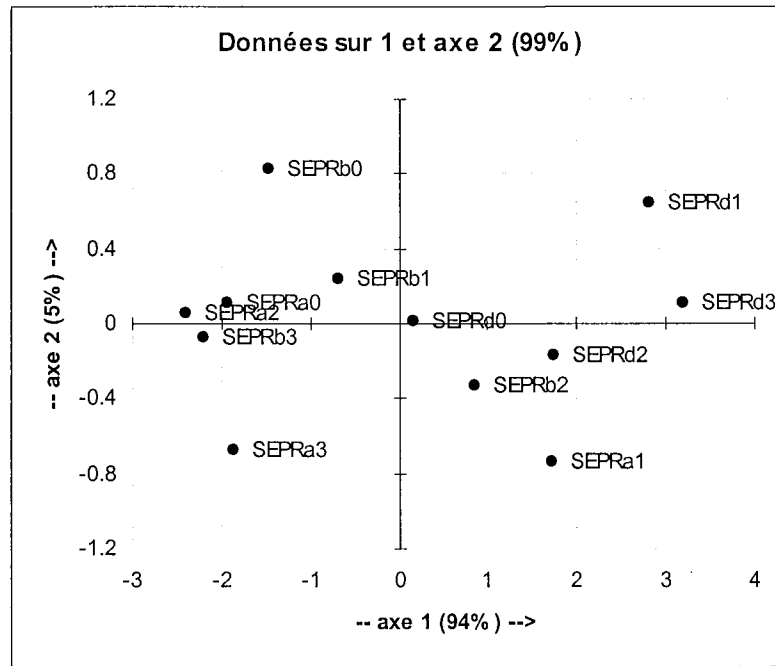


Figure III-10 : Représentation des individus de l'ACP.

## IV. CONCLUSION

Dans cette partie, après avoir vérifié la validité de la méthode, nous avons essayé de mettre en évidence à partir de la morphologie des fragments les mécanismes de fragmentation en fonction des conditions opératoires.

Dans le cas de la variation de la concentration, l'analyse granulométrique n'a pu montrer la prédominance d'un mécanisme de fragmentation, alors que l'analyse morphologique a montré qu'un écaillage plus intense est présent à faible concentration.

Dans le cas de la variation de la masse des billes, un intense mécanisme de fracture est présent en utilisant 1000 g de billes. Ceci a déjà été montré dans la littérature par d'autres approches. L'évolution de l'allongement a montré que l'intensité d'intervention de ce mécanisme diminue avec la diminution du taux de remplissage. Donc, la présence des billes augmente le choc particule-bille ce qui augmente la probabilité de cassure de la particule. Ce dernier phénomène est absent dans le cas du broyage autogène, d'où une tendance vers l'abrasion confirmée par le paramètre caractérisant la morphologie pseudo-tridimensionnelle (simplicité). Dans le cas d'utilisation des masses intermédiaires (250 et 500 g), l'écaillage est aussi présent dans des proportions différentes. Au fur et à mesure que la masse diminue, le produit est de moins en moins constitué de fragments et de plus en plus de particules abrasées. Cela traduit le passage d'un phénomène de fracture à une abrasion en passant par un écaillage. En ce qui concerne l'effet du diamètre des billes, il y a une prédominance de fracture avec les billes les plus grosses et d'écaillage avec les plus petites. Ceci a été discuté de façon plus détaillée en montrant les différents degrés d'intervention de ces mécanismes selon le diamètre utilisé.

La fracture est un mécanisme prédominant dans le cas de broyage d'une poudre type radiale: ceci montre qu'elle est la plus aisée à briser. Ce résultat est conforme à ce qui a déjà été obtenu par analyse granulométrique.

L'étude de la fragmentation des différents minéraux dans les mêmes conditions opératoires a montré que les mécanismes de fragmentation sont fonction de la nature du produit et de sa structure cristalline. De plus, ces phénomènes varient au cours du processus de réduction de taille.

L'analyse de l'état de surface de trois diamètres de billes ayant subi trois broyages successifs a été effectuée. Cette analyse, ne permet certes pas une quantification absolue de l'usure des corps broyants mais permet la mise en évidence et le suivi de cette usure quand elle existe.

# **CONCLUSION GENERALE**





## CONCLUSION GENERALE

Le broyage est une opération importante en technologie des poudres. Malgré de nombreux travaux en ce domaine, des progrès sont encore possibles qu'il s'agisse d'améliorer le fonctionnement des appareils existants ou de concevoir de nouveaux systèmes plus performants. Les points à améliorer concernent la réduction de la consommation d'énergie et l'obtention de poudres possédant des propriétés définies, en particulier en terme de distribution de taille et de forme. Dans ce but il est nécessaire de mieux connaître les phénomènes se produisant dans les chambres de broyage. Il est apparu souhaitable de compléter l'approche classique reposant sur l'étude des cinétiques granulométriques par une prise en compte des cinétiques morphologiques établies grâce à l'analyse d'images des fragments.

La morphologie des particules est caractérisée à partir d'un ensemble de sept paramètres: six pour la morphologie bi-dimensionnelle (caractérisation de la forme de la silhouette de la particule sur le plan image) et un pour la morphologie pseudo tri-dimensionnelle (caractérisation du relief de la particule observée par microscopie électronique à balayage). Les distributions de ces descripteurs sont prises en compte afin de caractériser les populations de particules. En complément des outils statistiques (tests de comparaison, analyse en composantes principales) ont été utilisés pour une meilleure précision et une interprétation plus fine des résultats.

Des expériences de broyage de différents matériaux possédant une morphologie initiale contrôlée (hydrargillites obtenues par cristallisation) ou non (barytine, calcaire, talc, hématite, fluorine, issus de roches naturelles) ont été conduites dans un broyeur à billes agité dans différentes conditions opératoires (concentration en solide, diamètre et taux de remplissage en corps broyants, nature du produit à broyer).

Une étude préalable des particules avant broyage a été réalisée. Dans le cas des hydrargillites, la caractérisation de la morphologie externe a permis de classer les particules suivant leur degré de mosaïcité. Grâce à une nouvelle méthode alliant la microscopie optique et un filtre polarisant l'homogénéité interne des grains a été quantifiée: cette méthode semble prometteuse mais peut être améliorée par la mise en œuvre d'un matériel mieux adapté. Dans

le même ordre d'idées on a tenté de relier la structure ainsi caractérisée des particules à des propriétés mises en évidence par d'autres méthodes: la broyabilité par test d'impact et les distributions de taille de pores (par porosimétrie au mercure).

Les résultats expérimentaux des broyages ont d'abord été analysés du point de vue des cinétiques granulométriques et ont été confrontés avec ceux de la littérature. Pour obtenir un produit fin la concentration de la suspension doit être faible, le taux de remplissage en corps broyants élevé et le diamètre de ceux-ci doit être faible. Une hydrargillite de structure radiale est plus aisée à broyer qu'une hydrargillite de structure mosaïque, ce qui est conforme aux résultats obtenus par test d'impact. Pour des conditions opératoires identiques la nature minérale des particules initiales influe sur la finesse du produit obtenu. Par contre l'analyse des phénomènes de réduction de taille à partir des évolutions des distributions granulométriques a montré ses limites: à partir des fonctions de broyage il est souvent difficile de déterminer si la fracture ou l'abrasion est prépondérante ou si les autres phénomènes possibles (clivage, écaillage, agglomération) sont présents. Cela met en relief l'importance de l'étude de la forme des fragments.

En parallèle le modèle énergétique proposé par Kwade a été testé. Cependant, ce modèle nécessite la connaissance du module d'élasticité des produits, ce qui n'est pas facile à obtenir pour des poudres. La détermination de ce dernier a été tentée par une méthode basée sur la microscopie acoustique. Malheureusement, la forme des grains, notamment dans le cas des hydrargillites de structure mosaïque, ne rend pas la tâche facile pour une méthode qui, bien que prometteuse, n'a pas encore totalement fait ses preuves dans le domaine des solides divisés.

Dans une opération de broyage la prédominance d'un mécanisme de fragmentation dépend des conditions opératoires et peut évoluer au cours du temps. La méthode proposée basée sur un examen de l'évolution des paramètres de forme en complément de celui des distributions granulométriques a aidé à une meilleure compréhension de ces mécanismes. L'introduction d'un jeu de sept paramètres de forme a montré la complexité des phénomènes en fonction de la nature des produits à broyer et des conditions opératoires du procédé. On a pu proposer quelques règles pour l'identification de ces phénomènes:

- L'augmentation des paramètres de concavité est synonyme d'écaillage par arrachement de fragments plus ou moins importants.



- La circularité est à la fois un indice de rugosité et d'allongement. Comparée à d'autres indices d'allongement comme la robustesse elle permettra une discrimination entre abrasion et fracture.
- L'augmentation du facteur de simplicité de la structure tri-dimensionnelle signifie que la surface des particules devient plus lisse par abrasion s'il n'y a pas de réduction notable de la taille ou par clivage s'il s'agit de petits fragments. Sa diminution s'explique par des fragments arrachés de la surface, en laissant des traces d'arêtes, par de l'écaillage, ou pour des temps de broyage longs, par de l'agglomération.

L'explication des phénomènes est plus délicate pour les matériaux issus de roches naturelles que pour les hydrargillites: cela est dû au fait que les roches nécessitent un pré-conditionnement et possèdent donc une histoire complexe qui influe sur la forme des grains initiaux. Les hydrargillites sont obtenues par cristallisation et ont des structures définies par les conditions opératoires du procédé de fabrication.

Si la maîtrise des mécanismes de fragmentation peut aider au contrôle de la qualité du produit final, la pollution possible par des fragments de corps broyants doit aussi être envisagée. Une méthode basée sur l'analyse de la surface des billes observées par microscopie électronique à balayage a été développée dans ce but. Cette méthode ne permet certes qu'une appréciation qualitative de l'usure mais elle montre l'évolution de l'état de la surface.

Ce travail constitue une première étape dans la prise en compte d'informations morphologiques pour une meilleure compréhension des phénomènes se produisant dans des chambres de broyage de produits minéraux. Il permet de formuler des perspectives de développement:

**Du point de vue technique:**

- Les problèmes rencontrés lors de la détermination du module d'élasticité méritent d'être étudiés d'une manière plus approfondie. Ceci permettra l'utilisation de modèles énergétiques comme celui de Kwade de façon complète, sans négliger ce paramètre.
- La visualisation de la structure interne des particules reste un problème important car il est difficile de prédire leur devenir par une connaissance limitée à celle de la surface apparente. On a commencé à développer une méthode dans le cas spécifique des hydrargillites. Outre son amélioration dans ce cas, on pourrait envisager son extension à d'autres solides par un choix adéquat du liquide d'immersion.

- L'étude sur la quantification de l'usure des corps broyants ouvre des perspectives intéressantes. Bien que les descripteurs de texture visuelle n'aient pas un sens physique très évident, leurs évolutions sont synonymes d'une évolution de l'état de surface. Cette approche peut être généralisée à d'autres solides subissant des phénomènes d'usure (grains de catalyseur par exemple).

**D'un point de vue plus théorique:**

- Est-il possible d'établir des relations entre les caractéristiques morphologiques et des propriétés autres des particules, comme leur aptitude à la broyabilité ou la distribution des diamètres de pores. Cela améliorerait les possibilités de prédiction du comportement des grains en fonction des conditions opératoires.
- On dispose dans la littérature de modèles tentant de prédire la taille du produit final. On a montré dans ce travail l'importance de la morphologie dans la description des phénomènes. A l'inverse, ces phénomènes vont induire des formes de particules. Il serait judicieux d'essayer maintenant d'ajouter aux modèles une dimension supplémentaire permettant de prévoir la forme des fragments à un instant donné, en fonction des conditions opératoires et de la nature du produit.



---

# REFERENCES





## REFERENCES

- Attal J., Microscopie acoustique, Techniques de l'ingénieur 12, Traité Mesures et Contrôle R 4, p R 1 402-1/ R 1 402-10, 1996.
- Austin L.G., Klimpel R.R., The theory of grinding, Ind. Eng. Chem., 56, 18-29, 1964.
- Austin L.G., A review: Introduction to the mathematical description of grinding as a rate process, Powder Technology, 5, 1-17, 1971/72. D'après Prasher C.L., 1987.
- Austin L. G., Some topics for research on fine grinding, IFPRI Annual meeting, Harrogate, 1992.
- Becker M., Kwade A. and Schwedes J., Aufbereitungstechnik 38 (8), 430, 1997.
- Belaroui K., Caractérisation de la morphologie des particules d'hydrargillite broyées en voie humide par analyse d'images, Diplôme d'Etudes Approfondies, LSGC, ENSIC, INPL, Nancy, 1996.
- Belfadhel H., Frances C., Modelling fine grinding in a stirred bead mill, Proceeding of the XX IMPC-Aachen, 21-26 September, 91-100, 1997.
- Belfadhel H., Approche expérimentale et modélisation du broyage fin et ultra-fin de solides en voie humide dans un broyeur à billes agité, Thèse de doctorat INPT, 1998.
- Berthiaux H., Rapport bibliographique dans le cadre de l'ARC broyage, LSGC-Nancy, 1991.
- Berthiaux H., Modélisation du broyage fin dans un broyeur à jets d'air et à lit fluidisé, Thèse de doctorat INPL, 1994.
- Bertrand L. et Roubault M., L'emploi du microscope polarisant, Caractères optiques des minéraux des roches taillés en lames minces. Leur détermination, LAMARRE J. éditeur, Paris, 1936.
- Böhm J., Niclassen H., Z. Anorg. Allg. Chem. 132, 1, 1923.
- Bond F.C., The third theory of comminution, Min. Eng. Trans. AIME, 193, 484-494, 1952.
- Bowen P., Dirksen J.A., Humphrey-Baker R., Jelinek L., An approach to improve the accuracy of sub-micron particle size distribution measurement using the Horiba CAPA-700, Powder Technology, 74, 67-71, 1993.
- Bowen P., Hérard C., Humphry-Baker R., Sato E., Accurate submicron particle size measurement of alumina and quartz powders using a cuvette photocentrifuge, Powder Technology, 81, 235-240, 1994.

- Bowen P., Humphry-Baker R., Eriksson P. A., Hérard C., Submicron particle size distribution (PSD) measurement using the Horiba CAPA-700 and preliminary studies on the PSD measurement of anisotropic particles, The 5<sup>th</sup> world congress of chemical engineering, Volume VI, 518-523, July 14-18, San Diego, California, USA, 1996.
- Briggs A., Monographs on the physics and chemistry of materials, Acoustic Microscopy, Oxford Science Publications, Clarendon Press, Oxford, 1992.
- Broadbent S.R., Callcott T.G., A matrix analysis of processes involving particle assemblies, Phil. Trans. Royal Soc., 249, 99-123, 1956. D'après Lynch, 1977.
- Bunge F., Dissertation, Braunschweig, 1992.
- Castel B., Les alumines et leur applications, Edition Nathan Communication, 1990.
- Charles R.J., Energy-size reduction relationships in comminution, Trans. AIME, 208, 80-88, 1957.
- Coster M. et Chermant J.L., Précis d'analyse d'images, Les Presses du CNRS, 2 ed., Paris, 1992.
- Deleuil M., Qu'est ce qu'une poudre, Stage de perfectionnement « Solides divisés », Mars 1998.
- Dorlot J.M., Baïlon J.P., Masounave J., Des matériaux, Éditions de l'école Polytechnique de Montréal, 1986.
- Einax J.W., Zwanziger H.W., Geib S., Chemometrics in environmental analysis, VCH, 1997.
- Epstein B., Logarithmico-normal distribution in breakage of solids, Ind. Eng. Chem., 40, 2289-2291, 1948.
- Font-Altaba M., L'encyclopédie en couleur de la Minéralogie, 1960.
- Fricke R., Z Anorg. Allg. Chem. 175 (1928) 249 ;179, 287, 1929.
- Gao M.W. and Forssberg E., The influence of slurry rheology on ultrafine grinding in a stirred ball mill, XVIII International Mineral Processing Congress, Sydney, Australia, 237-244, 1993.
- Gao M., Forssberg E., Prediction of product size distribution for a stirred ball mill, Powder Technology, 84, 101-106, 1995.
- Gaudin A.M. and Meloy T.P., Model and a comminution distribution equation for single fracture, Trans. AM. Inst. Mining Met. Eng., 223, 40-50, 1962.
- Gedeon T. G., Acta Geol. Acad. Sci. Hung., 4, 95, 1956.
- Ginsberg H., Wefers K., Aluminium und Magnesium, vol. 15, Die Metallischen Rohstoffe, Enke Verlag, Stuttgart 1971.

Gonzalez R.C., Wintz P., Digital Image Processing, 2nd Edition, Addison-Wesley, Reading, USA, 1987.

Gorhan D. A., Salman A. D. et Kharaz A. H., Particle Impact Studies at the Open University, IFPRI Annual Meeting, Brighton U. K., 29 juin- 3juillet, 1998.

Guigon P., Lecoq O., Pons M.N., Vivier H., Dodds J., Berthiaux H., Chamayou A., An experimental study of fragmentation by high velocity impacts on a target and by air jet milling, IFPRI - Final Report, FRR 27-06, Novembre 1998.

Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 66<sup>Th</sup> Edition, 85-86.

Haralick R.M., Shanmugam K., Dinstein I., IEEE Trans Syst. Man. Cybern, SMC-3, 610-613, 1973.

Holmes J.A, A contribution to the study of comminution: a modified form of Kick's law, Trans. Inst. Chem. Engrs., (35) 125-156, 1957.

Hudson L.K., Misra C., Wefers K., Aluminum Oxide, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A1: Abrasives to Aluminum Oxide, 557-594, 1985.

Hukki R.T., Trans A.I.M.E., 211, 581, 1958.

Hukki R.T., Trans A.I.M.E., 220, 403, 1961.

Hukki R.T., Trans A.I.M.E., 223, 403, 1962.

Inaba K., Matsumoto K., J. Soc. Powder Technol., Jpn. 32, 722, 1995.

Jah de Jong, Achievements in size reduction , IFPRI Annual Meeting, Brighton U. K., 29 juin- 3 juillet, 1998.

Kapur P.C., Agrawal P. K., Approximate solutions to the discretized batch grinding equation, Chem. Eng. Sci., 25, 1111-1113, 1970.

Kaye B.H., Characterizing the structure of fumed pigments using the concepts of fractal geometry, Part. Part. Syst. Charact., 8, 63-71, 1991.

Kaye B.H., Clark G.G. and Liu Y., Characterizing the structure of abrasive fine particles, Part. Part. Syst. Charact., 9, 1-8, 1992.

Kelley E.G. and Spottiswood D.J., Introduction to Mineral Processing, Wiley, New York, p. 117, 1982.

Kick F., The laws of proportional resistance and their applications, Leipzig, Verlag von Arthur felix, 1885.

Klimpel R.R. and Austin L.G., Chemical additives for wet grinding of minerals, Powder Technology, 31, 239-253, 1982.

- Klimpel R.R., Slurry rheology influence on the performance of mineral/coal grinding circuits, Part 2. *Min. Eng.*, 35, 21-26, 1983.
- Kwade A., Wet comminution in stirred media mills - research and its practical application, 9th European Symposium on Comminution, Albi, France, 1998.
- Kwong J.N.S., Adams J.T., Johnson J. F., Piret E.L., *Chem. Eng. Prog.*, (45), 508, 1949.
- Lecoq O., Mebtoul M, Chouteau N. et Guigon P., Test de broyabilité de différents matériaux granulaires, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 45, 31-36, 1996.
- Lecoq O., Etude de la broyabilité de différents matériaux pulvérulents à l'aide d'un test d'impact à jet d'air, Thèse UTC, Decembre 1997.
- Loveday B.K., *J.S. Afr. Inst. Min. Metall.*, 68, 111, 1967.
- Lowell S. and Shields J. E., *Powder Surface Area and Porosity*, 2ème édition, Chapman and Hall, London and New York, 1985.
- Lowrison G.C., *Crushing and Grinding*, Butterworths, 1974.
- Lynch A.J., *Mineral crushing and grinding circuits*, Elsevier, 1977.
- Mandelbrot B.B., *Les objets fractales : forme, hasard et dimension*, Paris : Flammarion, 1975.
- Mandelbrot B.B., *The fractal geometry of nature*, Freeman and Co, New York, 1982.
- Mebtoul M., Etude du broyage fin à l'aide d'un test d'impact à grande vitesse. Application au broyeur à jet d'air, Thèse de doctorat UTC, 1995.
- Menacho J.M., Powder, Some solutions for the kinetics of combined fracture and abrasion breakage, *Powder Technol.* 49, 87-96, 1986.
- Midoux N., *Les opérations unitaires du génie chimique*, photocopié de cours ENSIC, 1993.
- Montoya F., Michelland S., Chermant L., Coster M., Chermant J.L., *Acta Stereologica*, 8, 401-406, 1989.
- Naito M., Hayakawa O., Nakahira K., Mori H., Tsubaki J., Effect of particle shape on the particle size distribution measured with commercial equipment, *Powder Technology*, 100, 52-60, 1998.
- Pécharde-Presson B., Vivier H., Pons M.N., Greffe J.L., *Characterization by Image Analysis of the texture of Composites, The Synthesis and Processing of Electronic Materials*, 1994.
- Pécharde-Presson B., *Méthodologie pour l'étude par analyse d'images de la microstructure de matériaux composites biphasés*, Thèse INPL, 1997.

Peleg M., Normand M.D., Mechanical stability as the limit to the fractal dimension of solid particle silhouettes, *Powder Technology*, 43, 187-188, 1985.

Peleg M., Normand M.D. and Rosenau J.R., A distribution function for particle populations having a finite size range and a mode independent of the spread, *Powder Technology*, 46, 209-214, 1986a.

Peleg M., Normand M.D., Simulation of size reduction and enlargement process by a modified version of beta distribution function; *AIChE Journal*, 32, 1928-1930, 1986b.

Peleg M., Normand M.D. and Nussinovitch A., On theoretical mixed particle populations with unimodal size distribution, *Powder Technology*, 68, 281-284, 1991.

Peleg M., A test for beta distributions, *Powder Technology*, 74, 89-92, 1993.

Peleg M., Determination of the parameters of Rosin-Rammler and Beta distributions from their mode and variance using equation solving software, *Powder Technology*, 87, 181-184, 1996.

Pons M.N., Vivier H., J.P. Corriou, J.F. Rémy, Caractérisation de la morphologie de cristaux, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 7, 29, 293-298, 1993.

Pons M.N., Vivier H., Texture characterization of extruded food products, *Automatic Control of Food and Biological Process*, J.J. Bimbenet, E. Dumoulin, Trystram Eds, Elsevier Science, 99-106, 1994.

Pons M.N., Minerals and crystals, *Encyclopedia of Analytical Sciences*, Academic Press, 3228-3238, 1995a.

Pons M.N., Moineaux F., Vivier H., Rémy J.F., Caractérisation de la texture des membranes de filtration, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 9, 41, 7-12, 1995b.

Pons M.N., Mona H., Drouin J.F., Vivier H., Texture characterization of colonies on solid substrate, *IFAC Computer Applications in Biotechnology* 6, Garmisch-Partenkirchen, Elsevier, 1995c.

Pons M.N., Vivier H., Thomas A., Rolland T., Analyse quantitative de la morphologie de particules, *Séminaire LEM*, 25-26 mars, 1996.

Pons M.N., Vivier H., Dodds J., Particle Shape Characterization using Morphological Descriptors, *Part. Part. Syst. Charact.*, 14, 272-277, 1997.

Pons M.N., Vivier H., Rolland T., Pseudo-3D Shape Descriptor for Faceted Materials, *Part. Part. Syst. Charact.*, 15, 100-107, 1998a.

Pons M.N., Belaroui K., Vivier H., Lecoq O., Guigon P., Characterization of hydrargillite particles in relation with their grindability, 3<sup>rd</sup> world congress on particle technology, Brighton, England, 1998b.



- Pons M.N., Vivier H., Belaroui K., Bernard-Michel B., Cordier F., Oulhana D., Dodds J., Particle morphology: from visualisation to measurement, Powder Technology, 103, 44-57, 1999.
- Prasher C.L., Crushing and grinding process Handbook, 1987.
- Randolph A.D. and Larson M.A., Theory of particulate processes, Academic Press, 1971.
- Ranguis-Barale I., Etude de la fragmentation ultrafine : Application au broyage de la gibbsite par broyeur à jets d'air, Thèse INPL, 1995.
- Redner S., Fragmentation - Statistical model for the fracture of disordered media, Elsevier Ed., 321-348, 1990.
- Reid K.J., A solution to the batch grinding equation, Chem. Eng. Sci., 20, 953-963, 1965.
- Reinsch E., Bernhardt C., Husemann K., Aufbereitungstechnik 38 (3), 152, 1997.
- Ritter L. C. et Drake R. L., Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 782, 17, 1945.
- Rittinger P.R., Lehrbuch der aufbereitungskunde, Berlin 1867.
- Robert L., Saurel J.M., Flaherty T., Randles T., Matthaei-Schulz E., Veters H., Rats D. et Stebut J.von, Characterization of TiN and carbon-doped chromium thin film coatings by acoustic microscopy, 6<sup>th</sup> Plasma Surface Eng. Conf., Garmisch-Patenkirchen, Surf. Coat. Technol. (sous press), Sept 1998.
- Rolland T., Techniques d'analyse d'images appliquées à l'analyse granulométrique. Cas de la fragmentation de l'hydrargillite, Mémoire Diplôme d'ingénieur C.N.A.M. en Génie Analytique, 1999.
- Rudolf Dud'a et Lubos Rejl, Grande Encyclopedie des minéraux, GRÜND, Paris 1986.
- Rumpf H., Die Einzelkornzerkleinerung als Grundlage einer technischen Zerkleinerungswissenschaft, Chemie Ing. Tech. 37, N°3, 1965.
- Rumpf H., Physical aspects of comminution and new formulation of a law of comminution, Powder Technology, (7) 145-159, 1973.
- Russ J.C., The Image Processing Handbook, Chapitre 6, Segmentation and Thresholding, p 345, 2<sup>nd</sup> Edition CRC Boca Raton, 1995a.
- Russ J.C., The Image Processing Handbook, Chapitre 7, Processing Binary Images, p 469, 2<sup>nd</sup> Edition CRC Boca Raton, 1995b.
- Salman A.D., Gorhan D.A. & Verba A 1995 A study of solid particle failure under normal and oblique impact Wear 186-187, 92-98, 1995.
- Sarkar N., Chaudhuri B.B., Pattern Recognition, 25, 1035-1041, 1992.



Schönert K., Some fundamentals on comminution, journée d'étude sur le broyage, symposium Partec, UTC Compiègne, Septembre 1993.

Sedlatschek K. et Bass L., Powder Met. Bull., n°6, 148, 1953.

Stadler N., Polke R., Schwedes J., Vock F., Chem. Ing. Tech., 62 (11), 907, 1990.

Strazisar J., The Kinetics in ultra fine grinding range, Récents Progrès en Génie des Procédés, 45 (10), 209-214, 1996.

Svarovsky L., Solid-Liquid separation, Butterworth, London, 6-29, 1977.

Tanguy D. and Marchal P., Relations between the properties of particles and their process of manufacture, Chemical Engineering Research and Design, vol 74 N° A7, 715-722, September 1996.

Trdic F., Strazisar J., Vrhunec A., Livk I. and Pohar C., Determination of crystal size distribution by using image processing technology, 13<sup>TH</sup> symposium on industrial crystallization proceedings, vol 2, 833-838, September 1996.

Van Nordstrand R. A., Hettinger W. P., Keith C., nature (London) 177, 713, 1956.

Varinot C., Contrôle de la distribution granulométrique en broyage fin continu, Thèse de doctorat INPL, 1996.

Vivier H., Pons M.N., Suivi de cinétiques morphologiques par analyse quantitative d'images, Récents Progrès en Génie des Procédés, 1991.

Vivier H., Marcant B., Pons M.N., Morphological shape characterization: application to oxalate crystals, Part. Part. Syst. Charact., 11, 150-155, 1994.

Vivier H., Pons M.N., Bernard-Michel B., Rolland T., Quantification of particle morphology in powder process technology, Microsc. Microanal. Microstruct. 7, 467-475, 1996.

Washburn E.W., Phys. Rev., 17, 273, 1921.

Winkler J., Klinke E. and Dulog L., J. Coating Techn. 59, 35, 1987.



# **NOMENCLATURE**





**NOMENCLATURE**

a	Côté de longueur d'une particule (m)
a	Limite de résolution
$a_{ij}$	Coefficient de Reid
as	Surface spécifique ( $m^2/kg$ )
$b_{ij}$	Fonction de broyage relative aux classes i et j
$B_{ij}$	Fonction de broyage cumulée relative aux classes i et j
$c(i, j, d, \alpha)$	Probabilité d'aller d'un niveau de gris i à un niveau de gris j, pour une distance interpixel d et dans une direction $\alpha$
C	Circularité
C	Concentration massique de la suspension
$C_v$	Concentration volumique
d	Pas de décalage
$d_i$	Diamètre initial des particules (m)
$d_f$	Diamètre final des particules (m)
$d_m$	Distance minimale de vision distincte (m)
$D_b$	Diamètre des billes (m)
$Deq$	Diamètre équivalent (m)
$D_p$	Diamètre des particules (m)
$D_s$	Distribution des tailles de pores en surface
$D_t$	Diamètre du tamis (m)
$D_v$	Diamètre médian en volume (m)
$D_v$	Distribution des taille de pores en volume
$D_{50}$	Diamètre moyen en volume (m)
e	Epaisseur (m)
E	Module de Young (Gpa)
$E_{lb}$	Module d'élasticité des billes (Gpa)
$E_{lp}$	Module d'élasticité du produit à broyer (Gpa)
$E_{sm}$	Energie cinétique spécifique ( $J/kg$ )
$E(x)$	Densité de probabilité du paramètre x
f	Longueur de la focale (m)
$f(u_i)$	Distribution normée de taille en nombre
F	Variable statistique de Fisher
$F_{conc}$	Facteur de concavité
$F_{max}$	Féret maximal (m)
$F_{min}$	Féret minimal (m)
$F_{Mm}$	Rapport du Féret maximum et du Féret minimum
g	Gravité ( $m.s^{-2}$ )
$g_{moy}$	Niveau de gris moyen
G	Grossissement
h	Constante de Planck (J.s)
h	Hauteur (m)
h	Hauteur "niveau d'augmentation du liquide dans le capillaire" (m)
H	Dureté du matériau
$H_0$	Hypothèse nulle
$H_1$	Hypothèse alternative
i	Variable

IC	Indice de concavité
j	Variable
k	Constante
$K_i^{(n)}$	Coefficient de Kapur d'ordre n ( $s^{-n}$ )
l	Longueur de pore (m)
$m_i(t)$	Fraction massique dans la classe i au temps t
M	Moyenne
$M_b$	Masse des billes (kg)
$M_{gb}$	Masse des grosses billes (kg)
$M_{pb}$	Masse des petites billes (kg)
$M_1^{\alpha,d}$	Energie
$M_2^{\alpha,d}$	Entropie
$M_3^{\alpha,d}$	Inertie
$M_4^{\alpha,d}$	Probabilité maximale, $P_{max}$
n	Nombre de tours de l'agitateur par unité de temps ( $s^{-1}$ )
n	Indice de réfraction
n	Taille d'un échantillon
ngris	Niveau de gris
$n_i$	Nombre de carrés
$N_c$	Nombre de contact entre les billes
$N_b$	Nombre de billes dans le broyeur
$N_p$	Nombre de particules dans le broyeur
P	Périmètre (m)
p	Constante
P	Quantité de surface créée par unité d'énergie ( $m^2/J$ )
$P_{ext}$	Pression à l'extérieur de la goutte (bar)
$P_{gaz}$	Pression de gaz (bar)
$P_{int}$	Pression à l'intérieur de la goutte (bar)
$P_{max}$	Probabilité maximale
$P_s$	Probabilité pour qu'une particule soit touchée
r	Rayon du pore (m)
$R_i(t)$	Fraction massique dans les classes supérieures à i au temps t
s	Ecart-type
S	Surface projetée de la particule ( $m^2$ )
$S_H$	Surface de l'enveloppe convexe ( $m^2$ )
$S_i$	Fonction de sélection relative à la classe i ( $s^{-1}$ )
SI	Intensité de contrainte ( $kg.m^2.s^{-2}$ )
$SI_b$	Intensité de contrainte des billes ( $kg.m^2.s^{-2}$ )
$SI_p$	Intensité de contrainte des particules ( $kg.m^2.s^{-2}$ )
SN	Nombre d'efforts ( $m^{-2}$ )
t	Temps de broyage (s)
t	Variable statistique de Student
$u_i$	Longueur de côté normalisée
V	Volume d'une particule ( $m^3$ )
V	Volume du pore ( $m^3$ )
V	Tension d'accélération des électrons (kV)
$V_a$	Volume apparent ( $m^3$ )
$V_{GC}$	Volume de la chambre de broyage ( $m^3$ )
$V_p$	Volume total des particules ( $m^3$ )

$V_s$	Volume du solide ( $m^3$ )
$V_s$	Vitesse d'impact du solide (m/s)
$V_{sc}$	Vitesse critique (m/s)
$V_{so}$	Vitesse d'attrition (m/s)
$V_t$	Volume total de la chambre de broyage ( $m^3$ )
$V(z)$	Signature acoustique
$x$	Variable
$x_i$	Longueur de côté d'un carré (m)
$X_{max}$	Côté du grand carré inscrit sur l'objet (m)
$y$	Variable
$y$	Dimension de l'objet (m)
$\gamma$	Tension superficielle (dyne/cm)
$Y$	Limite d'élasticité (Gpa)

### Lettres grecques

$\alpha$	Erreur de première espèce
$\alpha$	Demi-angle au sommet du faisceau incident-objet entrant dans l'objet
$\alpha_s$	Seuil de l'erreur de première espèce
$\alpha_1, \alpha_2$	Seuil critiques de l'erreur de première espèce
$\alpha_m$	Angle sous lequel l'oeil nu voit l'objet
$\alpha'$	Angle sous lequel l'instrument voit l'objet
$\beta$	Erreur de second espèce
$\Delta A$	Surface ( $m^2$ )
$\Delta P$	Différence de pression (bar)
$\Delta V$	Volume du mercure piégé ( $m^3$ )
$\varepsilon$	Déformation
$\varepsilon$	Porosité
$\varphi_b$	Taux de remplissage en billes
$\theta$	Angle de contact entre le solide et le liquide
$\lambda$	Longueur d'onde de la lumière utilisée ( $\text{\AA}$ )
$\tau_c$	Constante de temps caractéristique (s)
$\Omega_1$	Robustesse ou compacité
$\Omega_2$	Plus grande concavité
$\omega_1$	Nombre d'érosions nécessaires pour faire disparaître l'objet
$\omega_2$	Nombre d'érosions nécessaires pour faire disparaître le complément de l'objet par rapport à son enveloppe convexe
$\rho_l$	Masse volumique du liquide ( $kg.m^{-3}$ )
$\rho_g$	Masse volumique du gaz ( $kg.m^{-3}$ )
$\rho_b$	Masse volumique des billes ( $kg.m^{-3}$ )
$\sigma$	Contrainte ( $N.m^{-2}$ )
$\xi$	Simplicité
$\nu$	Coefficient de Poisson





# **ANNEXES**



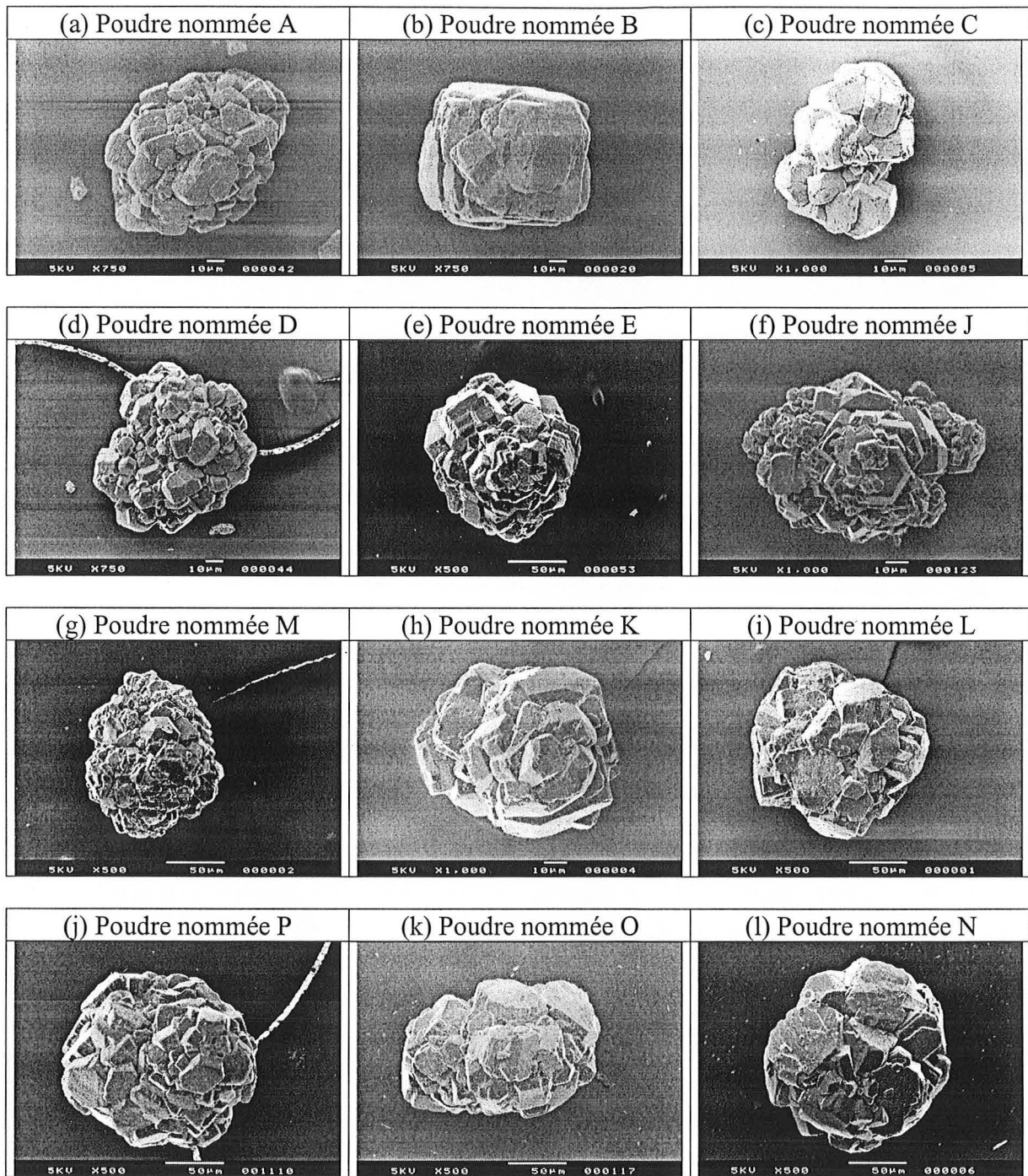


## Liste des annexes

<b>Annexe 1</b> : Images de quelques particules obtenues par le microscope optique et le microscope électronique à balayage.	200
<b>Annexe 2</b> : Mise au point d'une méthode de déshydratation.	202
<b>Annexe 3</b> : Résultats de la mise au point de la méthode de déshydratation.	207
<b>Annexe 4</b> : Paramètres morphologiques des hydrargillites étudiés.	211
<b>Annexe 5</b> : Distributions des paramètres de forme des minéraux étudiés.	216
<b>Annexe 6</b> : Photographies du broyeur.	223
<b>Annexe 7</b> : Microscopie acoustique.	225
<b>Annexe 8</b> : Evolution des écarts-types des paramètres morphologiques en fonction du temps de broyage dans le cas de l'étude de la validation de la méthode.	231
<b>Annexe 9</b> : Influence des conditions opératoires sur la morphologie des fragments dans le cas de broyage de l'hydrargillite.	232
<b>Annexe 10</b> : Effet du mélange en billes sur la morphologie des fragments dans le cas de broyage des minéraux.	236

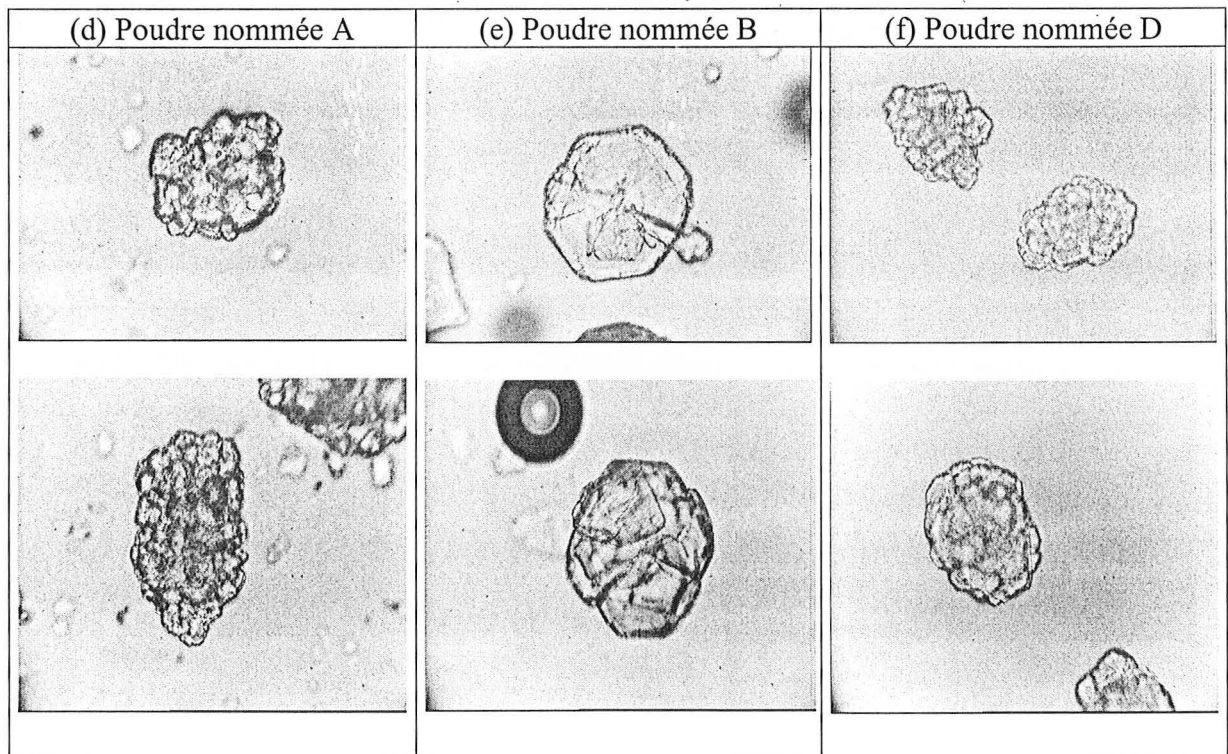
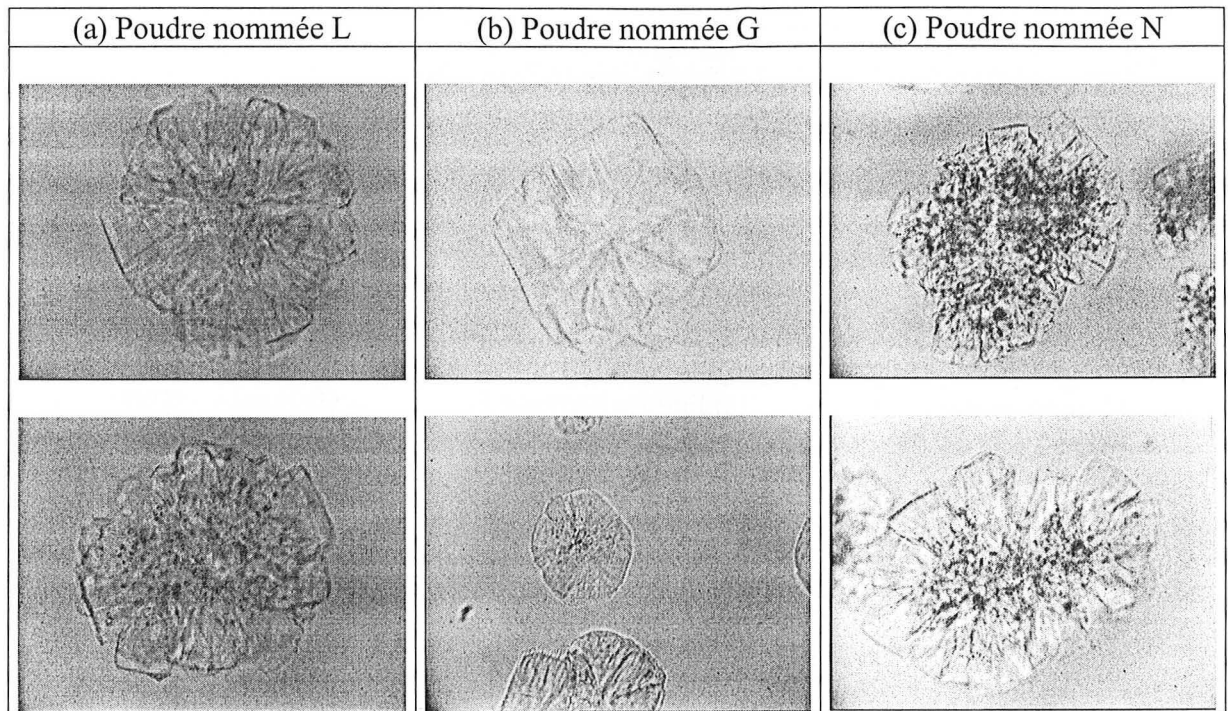


Images obtenues par le microscope électronique à balayage.





Images obtenues par le microscope optique.



## MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE DE DÉSHYDRATATION

### 1. Principe

La plupart des particules étudiées dans ce travail ont été soumises à un broyage. L'utilisation du microscope électronique nécessite le séchage des échantillons à cause du vide régnant dans l'appareil.

Quatre méthodes de déshydratation ont été testées en utilisant la poudre d'hydrargillite G, mise en suspension dans de l'eau, tamisée entre 140 et 180  $\mu\text{m}$  à l'état brut (non broyé) (Belaroui, 1996).

Les quatre méthodes de séchage testées sont :

- air ambiant
- air chaud
- lyophilisation
- utilisation d'un superabsorbant

#### La lyophilisation :

La lyophilisation est un procédé de déshydratation de produits à l'état congelé, qui met en œuvre la sublimation de la glace. Elle comporte trois étapes : la congélation, la sublimation et la désorption.

La congélation confère au produit une structure cristalline que la lyophilisation ne pourra changer ; de cette structure dépendra en grande partie le choix des conditions de sublimation et la qualité et forme du produit final.

La sublimation est un phénomène physique par lequel le produit subit un changement de phase de l'état solide à l'état vapeur sans passage par l'état liquide. Pour effectuer la sublimation de l'eau contenue dans l'échantillon, trois conditions doivent être satisfaites :

1. Maintenir une pression partielle de vapeur d'eau inférieure à celle du point triple de l'eau (610 Pa).
2. Maintenir la température de l'échantillon à un niveau inférieur à sa température de fusion.
3. Apporter au produit l'équivalent de l'enthalpie de sublimation de la glace (2800 J/g).

La désorption est une déshydratation secondaire qui se déroule à plus haute température et sous vide poussé de manière à accélérer le processus en conférant une grande différence de pression partielle de vapeur entre le cœur du produit et le gaz environnant.

#### L'emploi de superabsorbant :

Les superabsorbants (Figure 1) sont des polymères (par exemples des polyacrylates de sodium) capables d'absorber en quelques secondes plusieurs centaines de fois leur propre poids en eau. Ils forment alors un gel qui emprisonne et retient l'eau même sous pression.

Chaque grain est un enchevêtrement de chaînes macromoléculaires reliées entre elles par des ponts. Les chaînes portent des groupements présentant une grande affinité avec l'eau. Au contact du liquide, le réseau se déploie et diffuse vers la solution aqueuse. L'expansion des grains conduit à la formation d'un gel.

La capacité d'absorbant pour les solutions salines va de 50 à 80 grammes/gramme de superabsorbant. Pour l'eau elle varie de 550 à 750 grammes/gramme. Le temps de prise en gel va de quelques secondes à quelques dizaines de secondes.

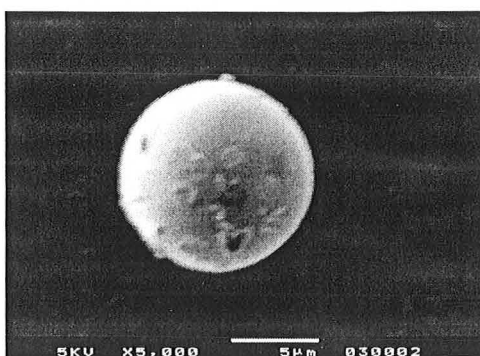


Figure 1 : Image du superabsorbant NORSOLOR type AQUA KEEP \* 50R.

## 2. Mode opératoire

Pour les séchages à l'air ambiant une faible quantité d'eau distillée est versée sur quelques grammes de gibbsite dans une coupelle, soit le récipient est exposé à l'air ambiant, soit il est placé dans une étuve à air chaud à 100 °C. Deux jours plus tard, nous récupérons une poudre sèche que nous pouvons analyser au MEB.

Dans le cas du séchage par utilisation d'un superabsorbant la procédure est semblable mais cette fois-ci, le séchage est instantané et réalisé à l'aide d'un absorbant. Nous observons la formation d'un gel qui se transforme en un produit aggloméré dans lequel les particules d'hydrargillite et d'absorbant sont attachées les unes aux autres.

Dans le cas du séchage par lyophilisation, quatre échantillons ont été préparés à quatre concentrations différentes :

échantillon 1 :  $m_p = 0.5$  g et  $V_e = 05$  ml.

échantillon 2 :  $m_p = 0.5$  g et  $V_e = 10$  ml.

échantillon 3 :  $m_p = 0.5$  g et  $V_e = 15$  ml.

échantillon 4 :  $m_p = 0.5$  g et  $V_e = 20$  ml.

où  $m_p$  et  $V_e$  sont respectivement la masse de la poudre et le volume d'eau utilisés.

## 3. Discussion des résultats

Nous analysons les échantillons initialement humides, puis séchés selon les quatre voies précitées et l'échantillon brut se trouvant dans son état sec. Nous présentons les résultats de l'analyse d'images en annexe 3.

Nous adaptions la notation suivante:

B : hydrargillite brute

A : échantillon séché à air ambiant

Ch : échantillon séché à air chaud

L : échantillon lyophilisé

S : échantillon séché à l'aide d'un superabsorbant



## 1.1. Étude basée sur les moyennes

### a. Influence de la température de l'air chaud

Nous commençons la comparaison par les résultats des deux échantillons B et C: nous constatons que le diamètre équivalent et le Férèt maximal de C sont beaucoup plus faibles que ceux de B.

La circularité et le rapport  $F_{max}/F_{min}$  de l'échantillon Ch sont beaucoup plus grands que ceux de l'échantillon B: Ch est plus allongé et plus rugueux que B. Du fait de la diminution de la simplicité et de  $X_{max}$ , nous pouvons dire que l'état de surface de Ch est plus complexe que celui de l'échantillon B. La grandeur des facettes est plus faible: il y a eu donc création de nouvelles facettes.

La température de séchage a donc un effet sur la morphologie de la substance du fait que l'échantillon se trouve dans une étuve à 100°C. Les molécules d'eau étaient adsorbées sur la surface de la particule et après évaporation de celles-ci il y a eu changement de la structure interne de la particule.

Cette méthode de séchage n'est pas adéquate puisqu'elle influe fortement sur la forme des particules.

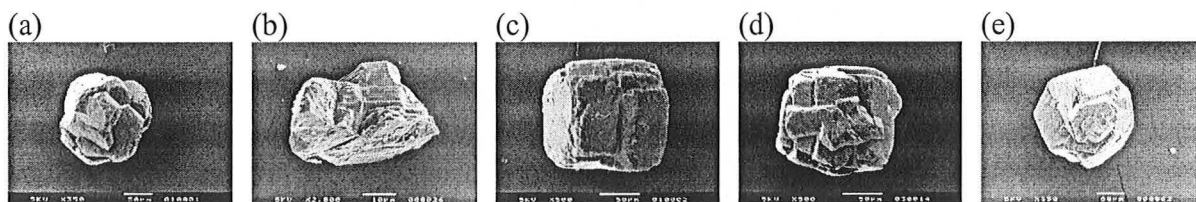


Figure 2 : Images des particules d'hydargillite. (a) brute, (b) séchée à air chaud, (c) séchée par lyophilisation (d) séchée à l'aide d'un superabsorbant (e) séchée à air ambiant.

### b. Influence du changement de phase

Nous comparons maintenant B et L. Nous remarquons comme précédemment que le diamètre équivalent et le Férèt maximal de L sont plus faibles que ceux de B. Par contre, les allongements ( $F_{max}/F_{min}$  et  $F_{max}/Deq$ ) sont plus importants, traduisant le fait que la particule lyophilisée a une structure morphologique différente de celle de la particule initiale. Les différents diamètres ( $Deq$ ,  $D_{moy}$ ,  $F_{max}$ ,  $F_{min}$ ) ont été réduits et les facteurs de forme exprimant l'allongement et la rugosité ont été augmentés. Nous remarquons aussi une différence entre les valeurs de la simplicité des deux échantillons.

La différence entre les facteurs macroscopiques de la particule lyophilisée et la particule initiale s'explique par le fait que le phénomène de lyophilisation consiste à faire une congélation et puis une sublimation de la substance. Les molécules d'eau se trouvent dans les fissures de la particule et ceci conduit à l'éclatement de cette dernière lors de la sublimation. Nous remarquons alors la forme carrée de certaines particules éclatées (Figure 2.c).

Ce changement de phase de l'état solide à l'état vapeur du liquide réduit la taille de la particule et change sa morphologie. Elle n'est pas une bonne méthode de déshydratation.

### c. Influence de l'ajout d'un absorbant

Le rapport entre les diamètres de Férèt maximum et minimum «  $F_{max}/F_{min}$  » des deux échantillons sont égaux: ils ont donc le même allongement.

Le diamètre équivalent et le Férèt maximum de S sont un peu plus grands que ceux de B. Les autres facteurs « C, IC,  $\Omega_2$ ,  $\xi$ , Xmax » de l'échantillon S sont un peu moins grands que ceux de l'échantillon B.

De façon générale, nous pouvons dire que les paramètres caractéristiques de l'échantillon séché par le superabsorbant, S, ne s'éloignent pas de ceux de l'échantillon brut, B.

#### d. Influence de la température ambiante

Le diamètre équivalent de l'échantillon A est un peu plus faible que celui de B, mais les valeurs des diamètres de Férèt maximum sont égales.

La circularité et l'allongement de la particule de l'échantillon A sont plus importants que ceux de B. Donc, A est plus allongé et plus rugueux que B.

Les valeurs du côté du plus grand carré, Xmax, et de la simplicité,  $\xi$ , de l'échantillon A sont plus faibles que celles de B. Donc, A est plus complexe que B.

### 2.1. *Étude basée sur les paramètres statistiques*

Une étude statistique a été également faite afin de mieux cerner le choix de la méthode de préparation des échantillons, nous présentons les résultats en annexe 3.

Nous appliquons le test non-paramétrique de Mann-Whitney sur les paramètres morphologiques de nos échantillons et nous calculons le facteur  $\alpha$ .

Nous faisons deux comparaisons : la première consiste à choisir le meilleur cas caractérisant la lyophilisation en fonction de la concentration de la suspension et la deuxième à choisir la meilleure méthode de préparation des échantillons.

#### Première comparaison :

Dans ce cas, nous comparons les quatre échantillons - se trouvant à quatre concentrations différentes et déshydratés par lyophilisation - entre eux et avec l'échantillon brut.

En fait, nous comparons les écarts-types et les variabilités calculés pour chaque paramètre morphologique et caractérisant chaque échantillon lyophilisé avec :

- un autre échantillon lyophilisé à concentration différente.
- l'échantillon brut.

Nous remarquons aucune correspondance et aucune corrélation des résultats des différents échantillons lyophilisés à différentes concentrations. Pour cela, nous choisissons deux échantillons caractérisants les deux concentrations extrêmes pour calculer le paramètre  $\alpha$  entre ces derniers et l'échantillon B. Nous en discutons les résultats dans la deuxième comparaison.

#### Deuxième comparaison :

Nous comparons ici les écarts-types, les variabilités et les facteurs du risque  $\alpha$  de chaque paramètre macroscopique pour chaque méthode de séchage utilisée avec ceux de l'échantillon « B ». Et nous remarquons ceci :

Pour le Deq : Les valeurs des écarts-types et des variabilités de l'échantillon S et de l'échantillon A sont cohérentes avec celles de l'échantillon B. Par contre, celles des échantillons L et Ch sont peu cohérentes avec celles du produit B. La même remarque est aussi observée avec les autres facteurs de formes.

En ce qui concerne le facteur  $\alpha$ , nous remarquons qu'il est le plus important en comparant entre « S et B » et entre « A et B » par rapport aux autres (« C et B », « L05 et B » et « L20 et B »). Ceci est surtout le cas des paramètres caractérisants la morphologie 2D ( $Deq - F_{max} - F_{max}/F_{min} - F_{max}/Deq - F_{moy}/Deq$ ). Les deux méthodes fiables pour la préparation des échantillons sont donc celles utilisant le superabsorbant et le séchage à air ambiant.

Résultats de la mise au point de la méthode de déshydratation.

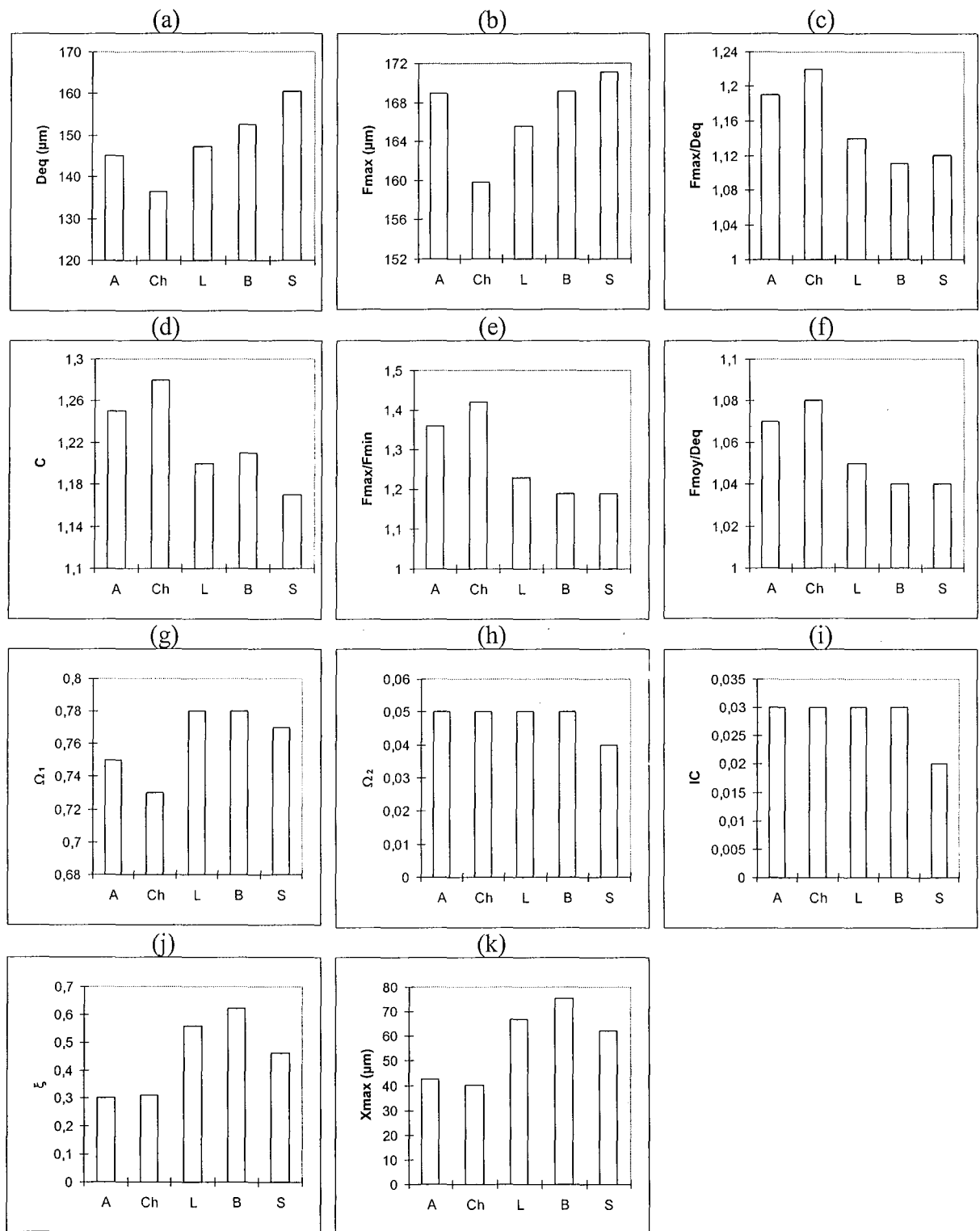


Figure : Histogrammes des facteurs morphologiques en fonction de la méthode de préparation des échantillons. (a) Deq, (b) Fmax, (c) Fmax/Deq, (d) C, (e) Fmax/Fmin, (f) Fmoy/Deq, (g)  $\Omega_1$ , (h)  $\Omega_2$ , (i) IC, (j)  $\xi$ , (k) Xmax.

Paramètres Statistiques des échantillons : A, Ch, B, S, L05, L10, L15, L20.

Facteurs	Hydrargillite brute			Hydrargillite séchée avec superabsorbant		
	Moyenne	Ecart-type	Variabilité	Moyenne	Ecart-type	Variabilité
Deq ( $\mu\text{m}$ )	152.48	29.23	19.17	160.43	24.58	15.32
Fmax ( $\mu\text{m}$ )	169.13	31.72	18.76	171.09	35.83	20.94
C	1.21	0.14	11.82	1.17	0.08	6.59
Fmax/Fmin	1.19	0.11	9.12	1.19	0.10	8.19
Fmax/Deq	1.11	0.05	4.37	1.12	0.05	4.61
Fmoy/Deq	1.04	0.01	1.41	1.04	0.02	1.83
$\Omega_1$	0.78	0.04	4.72	0.77	0.03	3.79
$\Omega_2$	0.05	0.02	41.37	0.04	0.02	39.37
IC	0.03	0.01	54.27	0.02	0.01	74.21
$\xi$	0.62	0.15	24.56	0.46	0.18	38.88
Xmax	75.53	19.69	26.07	62.15	19.87	31.98

Facteurs	Hydrargillite séchée à air ambiant			Hydrargillite séchée à air chaud		
	Moyenne	Ecart-type	Variabilité	Moyenne	Ecart-type	Variabilité
Deq ( $\mu\text{m}$ )	145.44	43.38	29.83	136.45	49.26	36.13
Fmax ( $\mu\text{m}$ )	168.95	40.93	24.22	159.82	47.80	29.91
C	1.25	0.17	13.35	1.28	0.22	17.53
Fmax/Fmin	1.36	0.31	22.80	1.42	0.48	33.56
Fmax/Deq	1.19	0.13	11.00	1.22	0.19	15.91
Fmoy/Deq	1.07	0.05	4.80	1.08	0.08	7.44
$\Omega_1$	0.75	0.07	9.35	0.73	0.08	10.46
$\Omega_2$	0.05	0.04	79.94	0.05	0.03	58.29
IC	0.03	0.03	112.61	0.03	0.03	79.65
$\xi$	0.30	0.16	53.70	0.31	0.17	53.86
Xmax	42.78	23.97	56.03	40.26	23.74	58.98

Facteurs	Hydrargillite lyophilisée N°1			Hydrargillite lyophilisée N°2		
	Moyenne	Ecart-type	Variabilité	Moyenne	Ecart-type	Variabilité
Deq ( $\mu\text{m}$ )	120.26	36.18	30.09	145.15	26.09	17.98
Fmax ( $\mu\text{m}$ )	140.46	36.48	25.97	161.54	25.01	15.48
C	1.28	0.11	8.95	1.20	0.14	11.60
Fmax/Fmin	1.32	0.20	14.86	1.19	0.10	8.77
Fmax/Deq	1.19	0.10	8.40	1.12	0.07	5.94
Fmoy/Deq	1.07	0.03	2.72	1.05	0.04	3.82
$\Omega_1$	0.75	0.05	6.90	0.78	0.06	7.25
$\Omega_2$	0.06	0.03	47.17	0.04	0.02	62.70
IC	0.04	0.03	69.54	0.02	0.03	111.01
$\xi$	0.46	0.25	54.82	0.54	0.25	45.09
Xmax	45.67	27.67	60.59	63.95	25.90	40.51

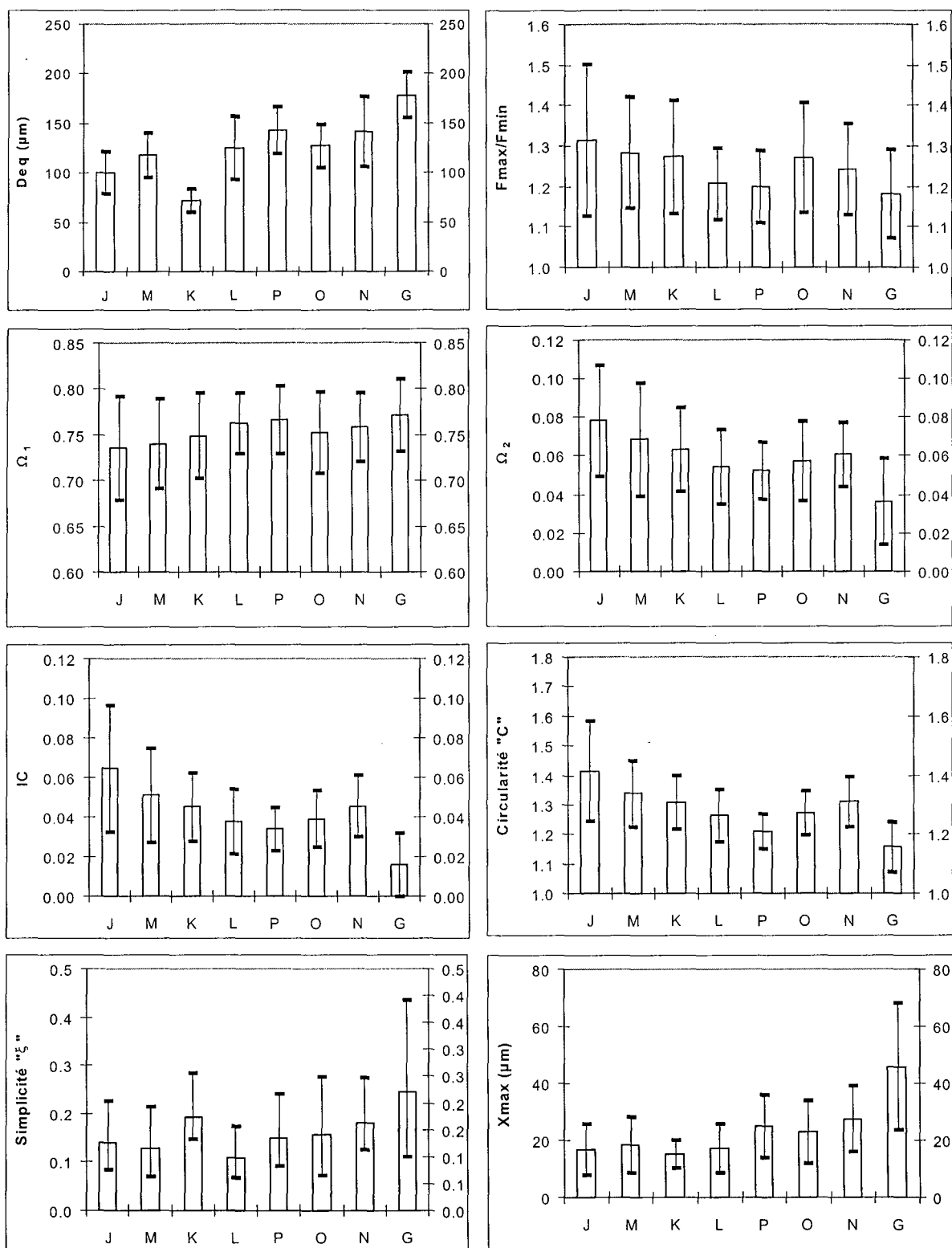
Facteurs	Hydrargillite lyophilisée N°3			Hydrargillite lyophilisée N°4		
	Moyenne	Ecart-type	Variabilité	Moyenne	Ecart-type	Variabilité
Deq ( $\mu\text{m}$ )	168.56	43.68	25.91	149.22	20.60	13.81
Fmax ( $\mu\text{m}$ )	185.56	48.85	26.33	171.23	20.41	11.92
C	1.13	0.07	5.85	1.17	0.15	12.79
Fmax/Fmin	1.18	0.06	5.28	1.28	0.21	16.47
Fmax/Deq	1.10	0.04	3.52	1.16	0.10	8.98
Fmoy/Deq	1.04	0.02	1.68	1.05	0.05	4.29
$\Omega_1$	0.80	0.04	4.92	0.78	0.07	8.79
$\Omega_2$	0.04	0.01	36.91	0.04	0.02	63.82
IC	0.02	0.01	67.90	0.02	0.03	147.79
$\xi$	0.58	0.16	27.89	0.59	0.25	41.53
Xmax	80.71	29.25	36.24	67.72	26.76	39.52

Paramètres du risque  $\alpha$  du test non-paramétrique :

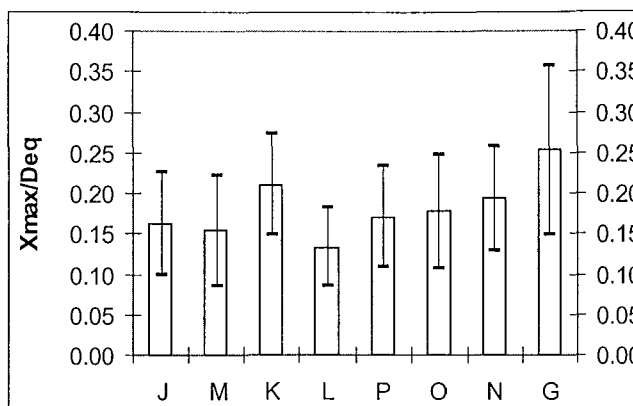
	A et B	C et B	S et B	L05 et B	L20 et B
Facteurs	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
Deq ( $\mu\text{m}$ )	31 %	25 %	42 %	0.62 %	23 %
Fmax ( $\mu\text{m}$ )	40 %	39 %	50 %	0.91 %	47 %
C	50 %	15 %	37 %	0.47 %	1.6 %
Fmax/Fmin	0.79 %	0.31 %	42 %	1.4 %	3.9 %
Fmax/Deq	1.5 %	0.37 %	33 %	0.47 %	7.0 %
Fmoy/Deq	16 %	3.2 %	34 %	0.035 %	30 %
$\Omega_1$	1.6 %	0.09 %	10 %	0.72 %	38 %
$\Omega_2$	7.4 %	32 %	12 %	11 %	1.6 %
IC	7.9 %	39 %	6.1 %	9.6 %	0.31 %
$\xi$	$29.10^{-8}$ %	$14.10^{-7}$ %	0.41 %	2.2 %	32 %
Xmax	$9.10^{-5}$ %	$23.10^{-6}$ %	2.4 %	0.05 %	16 %

	L05 et L10	L05 et L15	L05 et L20	L10 et L15	L10 et L20	L15 et L20
Facteurs	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$	$\alpha$
Deq ( $\mu\text{m}$ )	2.6 %	0.12 %	1.1 %	12 %	42 %	18 %
Fmax ( $\mu\text{m}$ )	4.2 %	0.23 %	0.47 %	13 %	9.7 %	38 %
C	0.29 %	0.0017 %	0.026 %	0.70 %	4.8 %	26 %
Fmax/Fmin	0.75 %	0.53 %	19 %	41 %	4.2 %	4.5 %
Fmax/Deq	0.62 %	0.077 %	9.1 %	22 %	8.0 %	2.4 %
Fmoy/Deq	0.078 %	0.0062 %	0.41 %	19 %	24 %	6.5 %
$\Omega_1$	1.9 %	0.032 %	3.6 %	9.3 %	40 %	16 %
$\Omega_2$	1.8 %	0.28 %	0.95 %	26 %	34 %	48 %
IC	2.9 %	0.13 %	0.41 %	9.3 %	11 %	36 %
$\xi$	16 %	8.1 %	6.8 %	27 %	28 %	41 %
Xmax	2.0 %	0.044 %	0.98 %	8.0 %	36 %	13 %

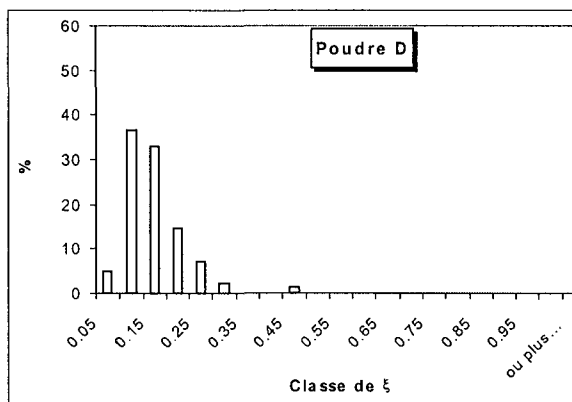
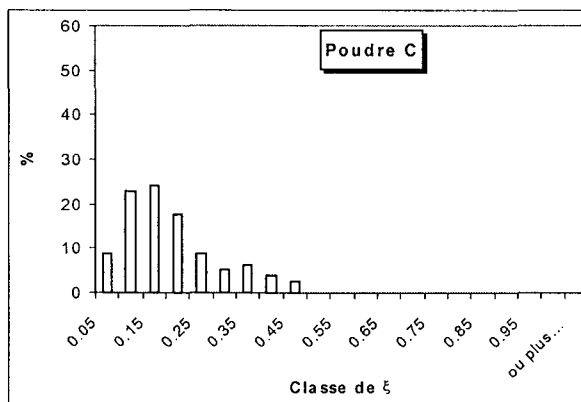
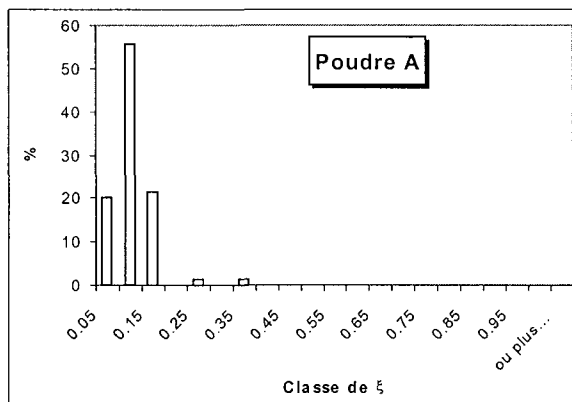
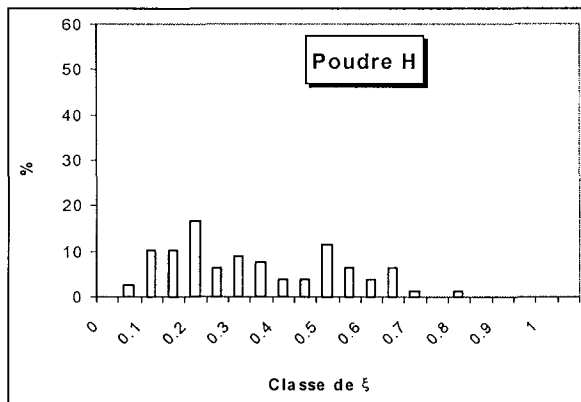
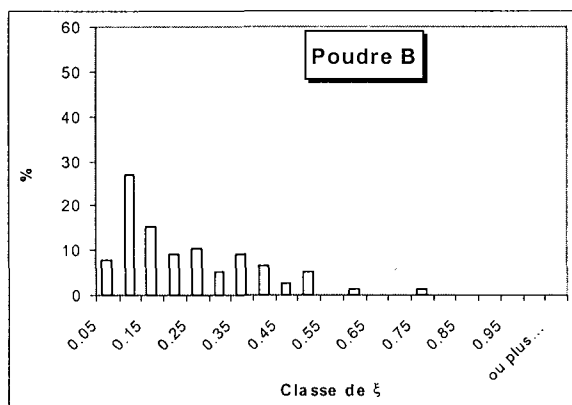
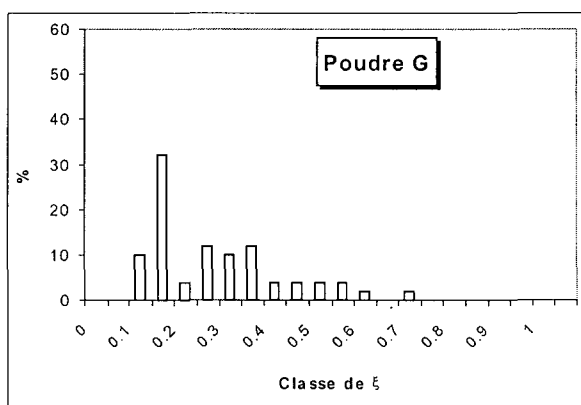
## Paramètres morphologiques de la deuxième série des hydrargillites étudiées.

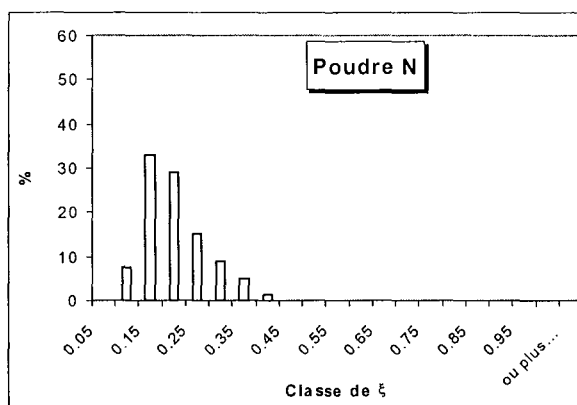
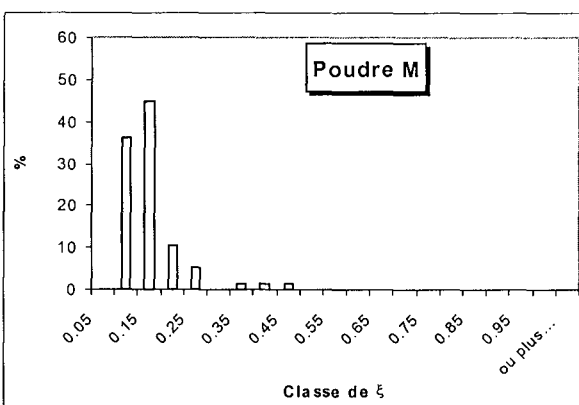
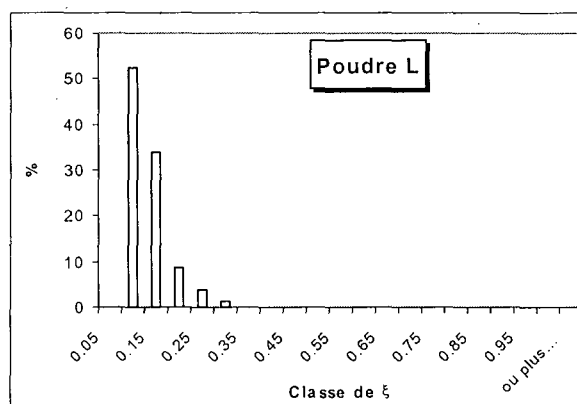
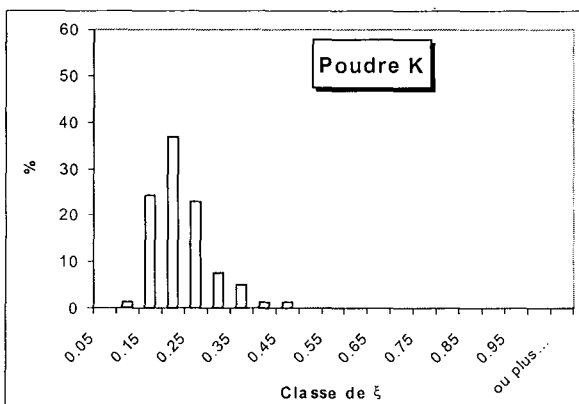
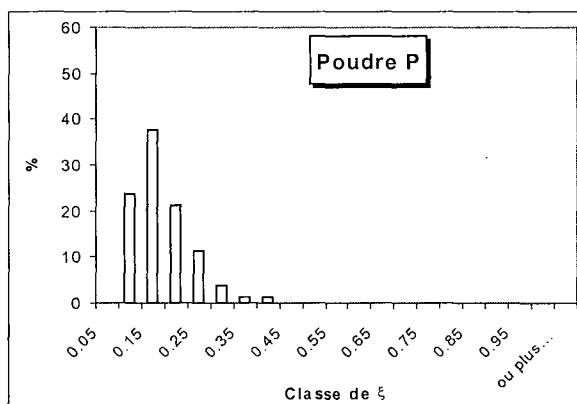
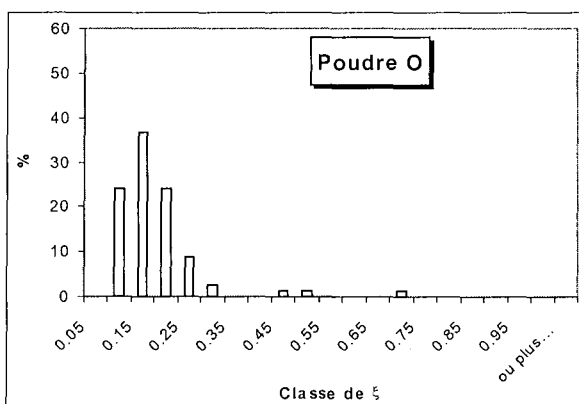
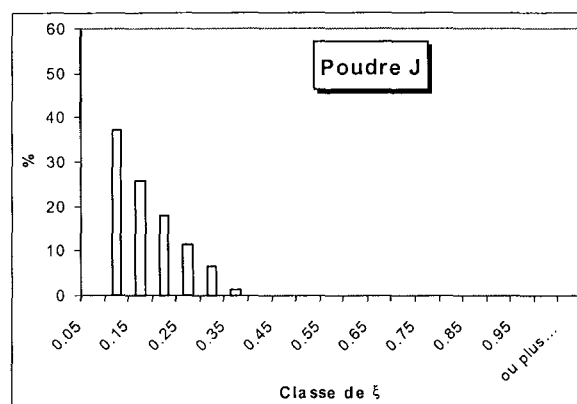
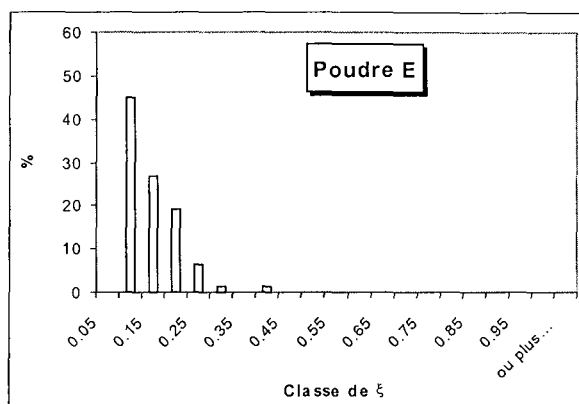




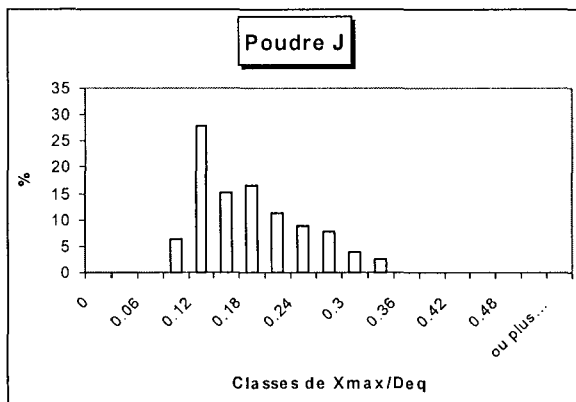
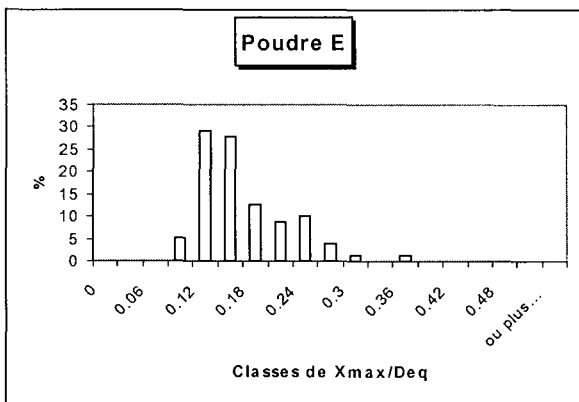
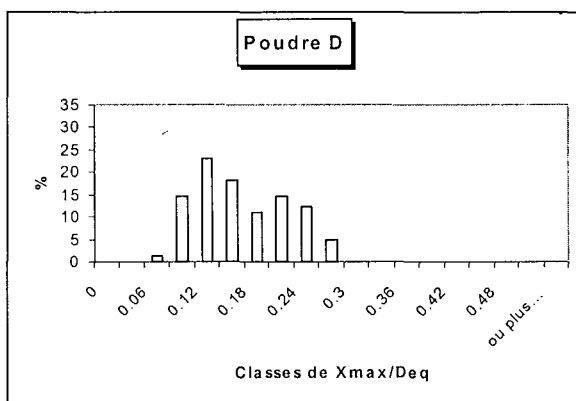
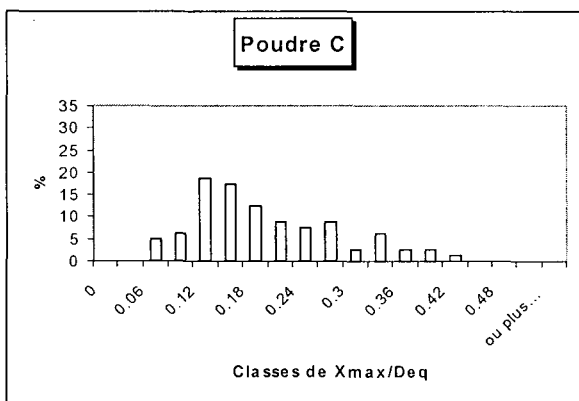
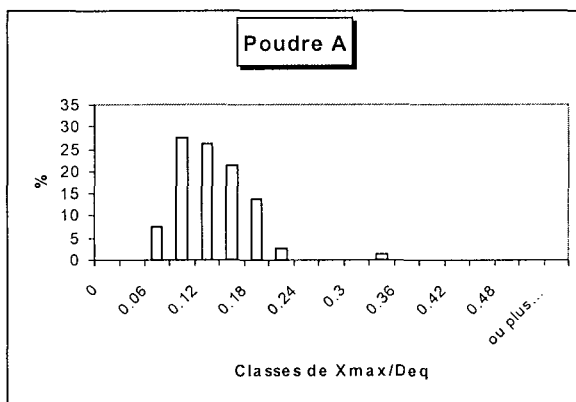
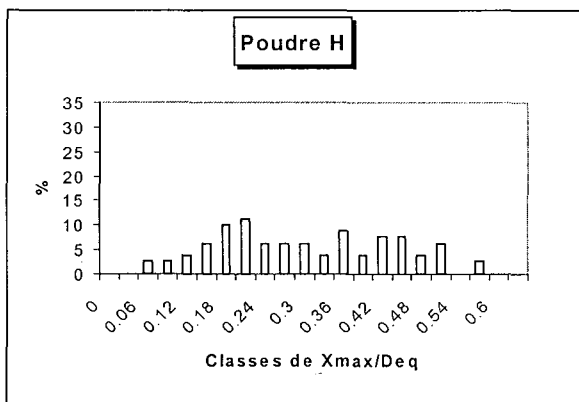
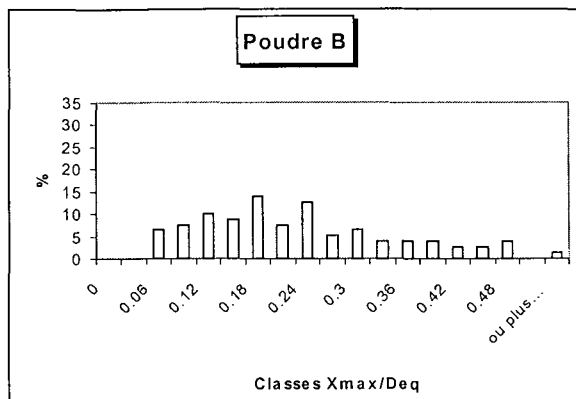
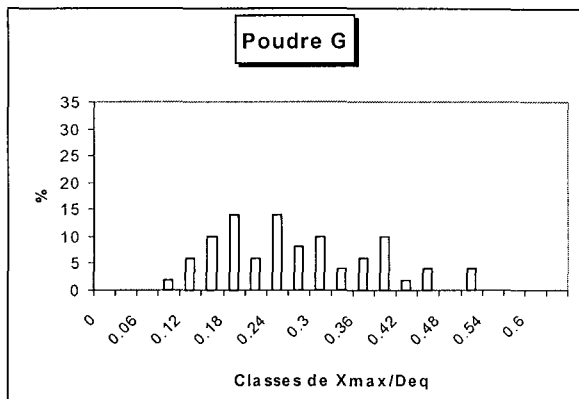


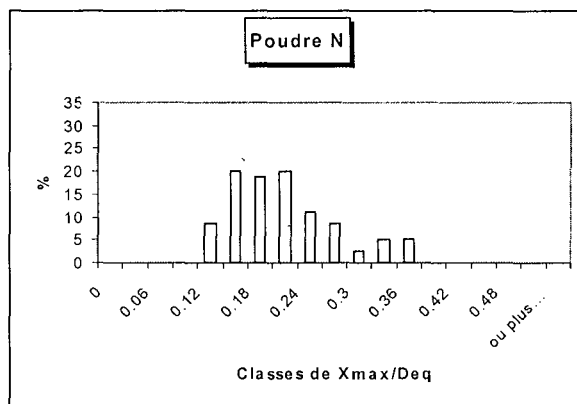
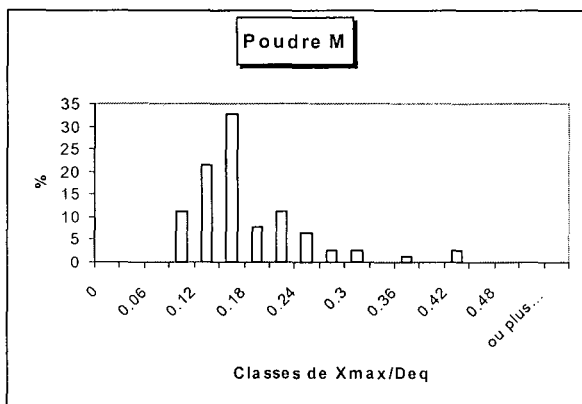
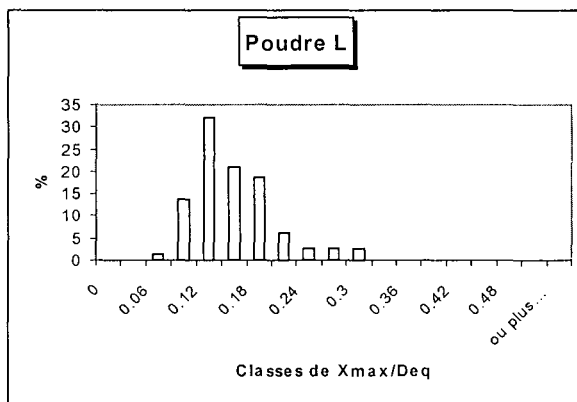
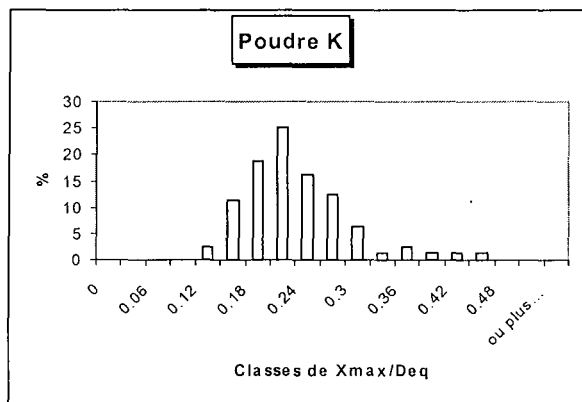
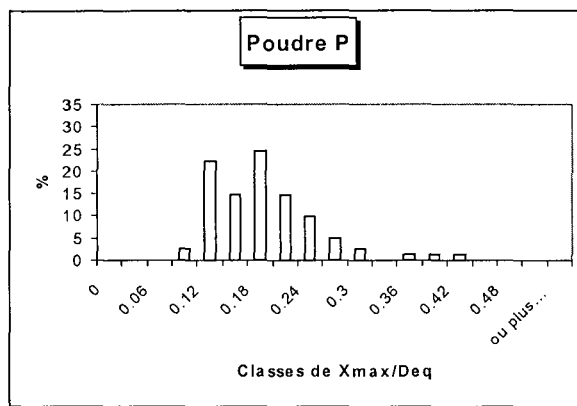
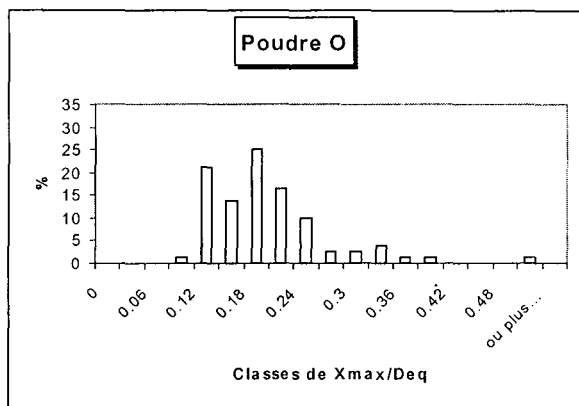
**Distribution du facteur de simplicité des échantillons étudiés.**

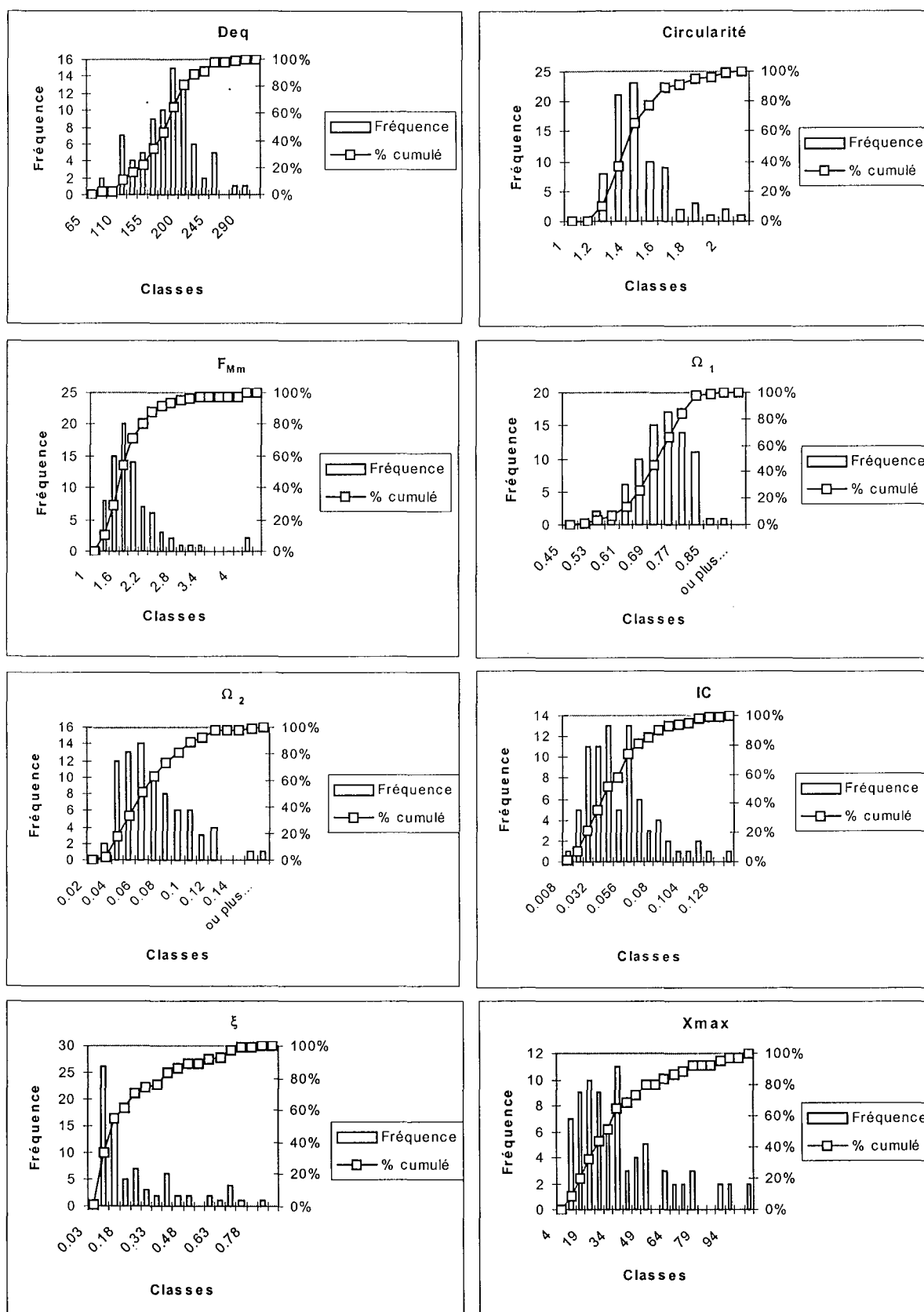




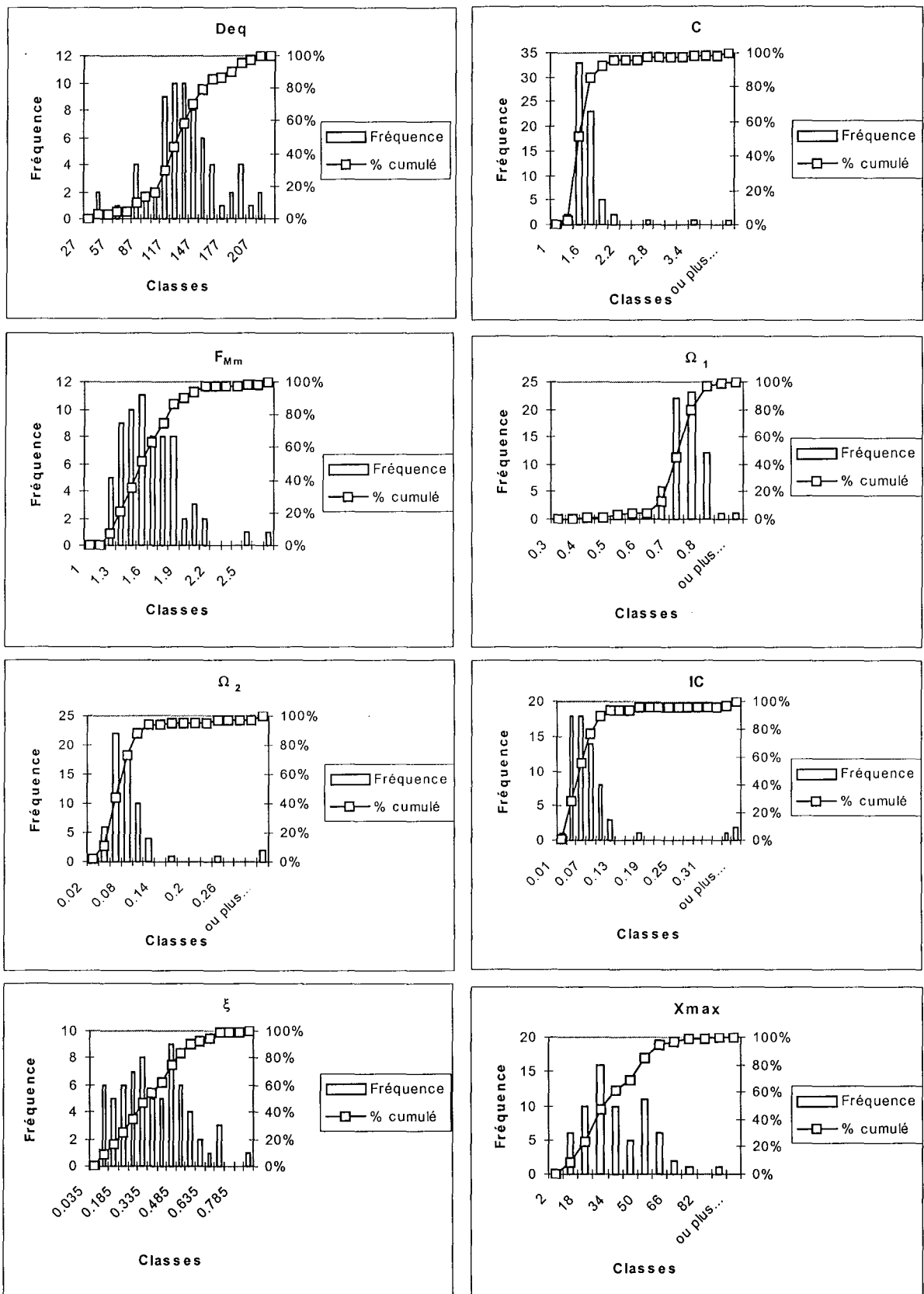
Distribution du facteur de  $X_{max}/Deq$  des échantillons étudiés.

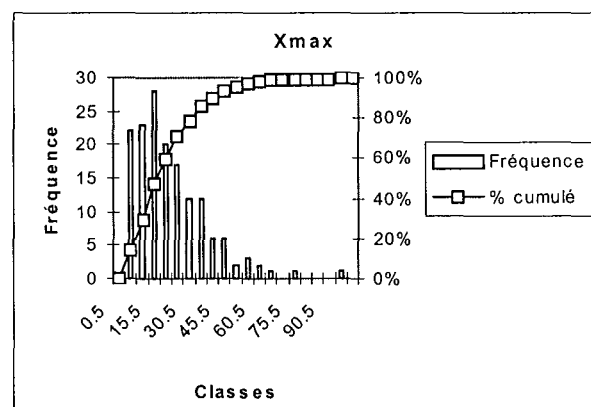
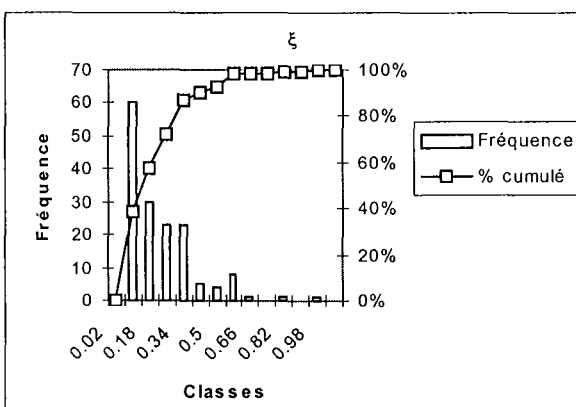
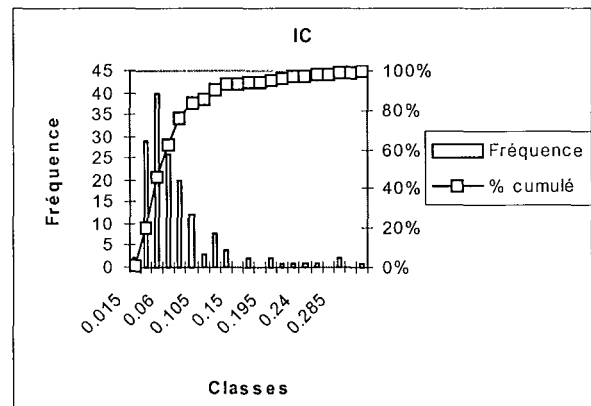
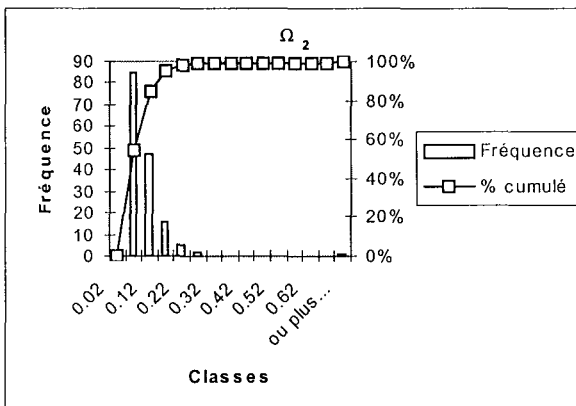
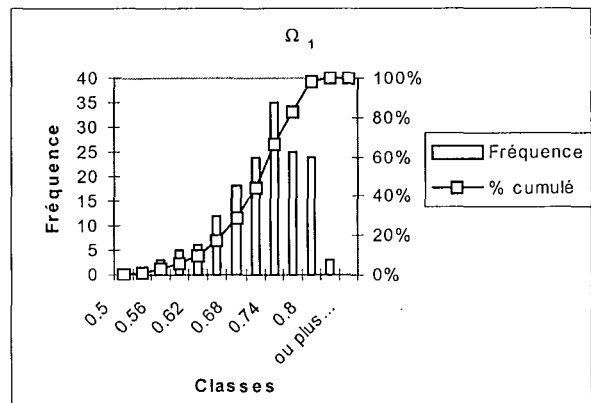
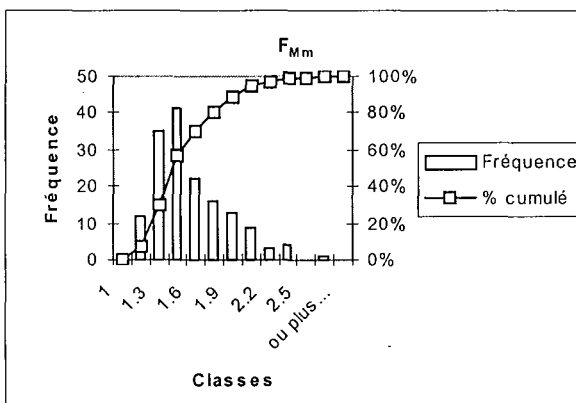
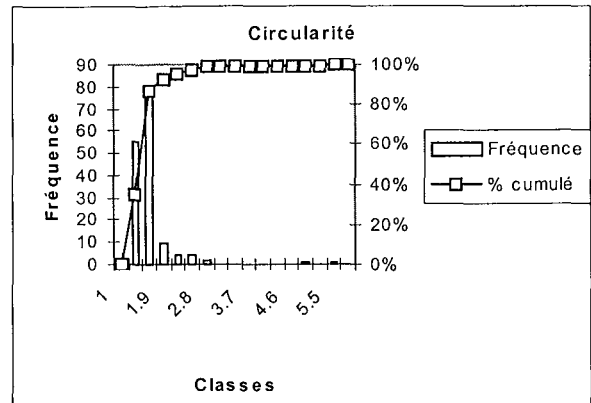
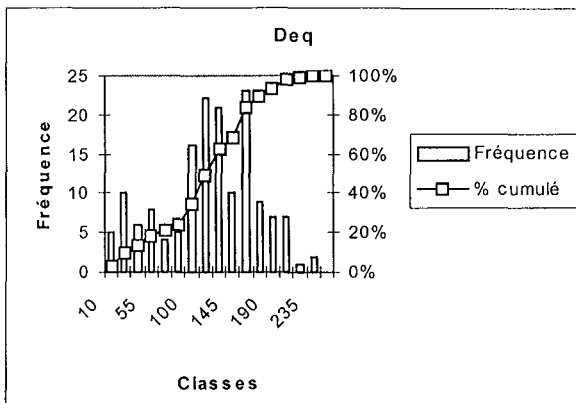




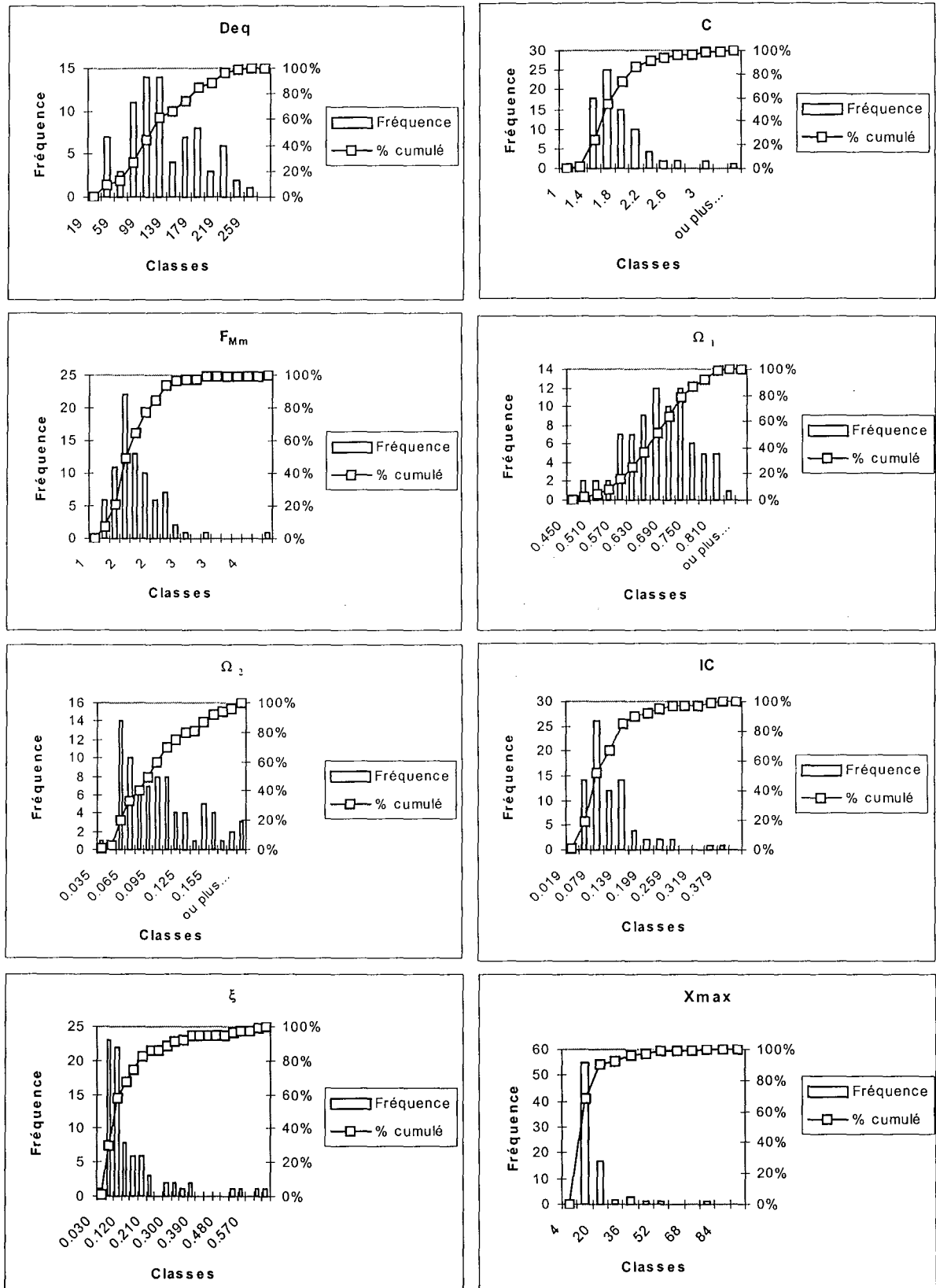
Distributions des paramètres de forme : Cas de la **Barytine**.

## Distributions des paramètres de forme : Cas de la Fluorine.



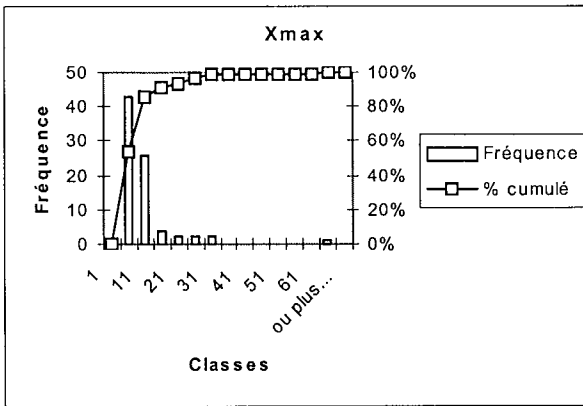
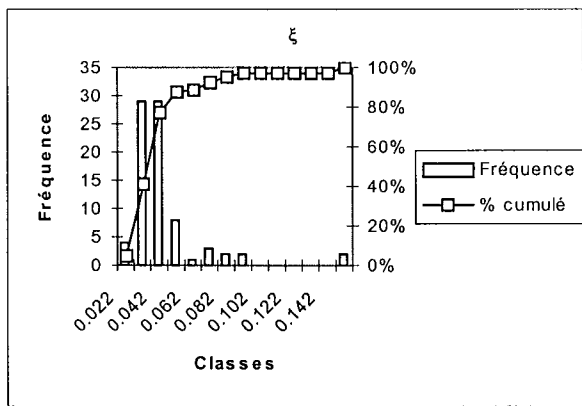
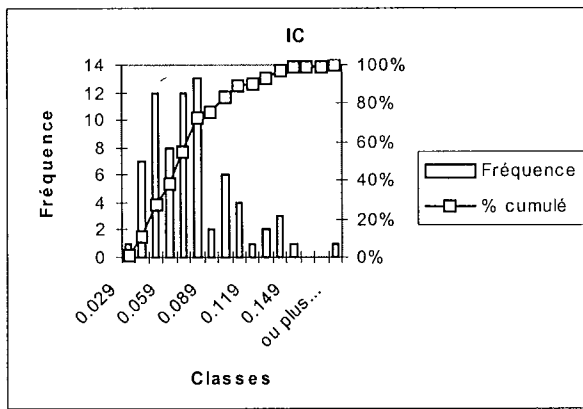
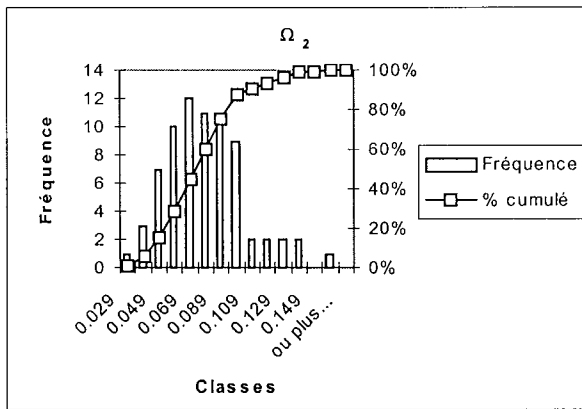
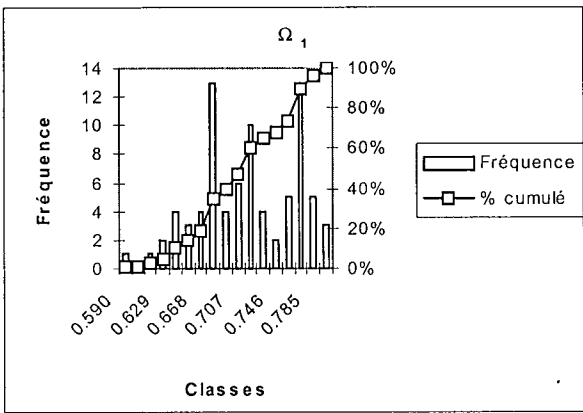
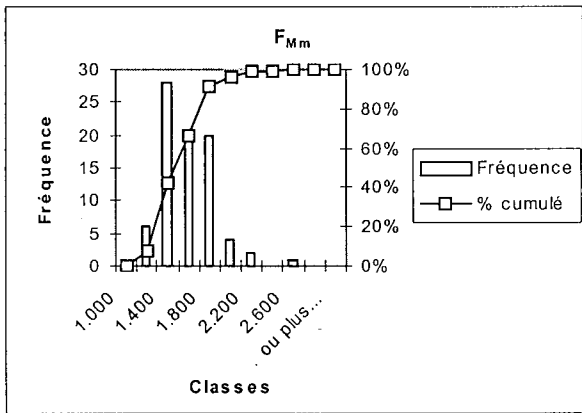
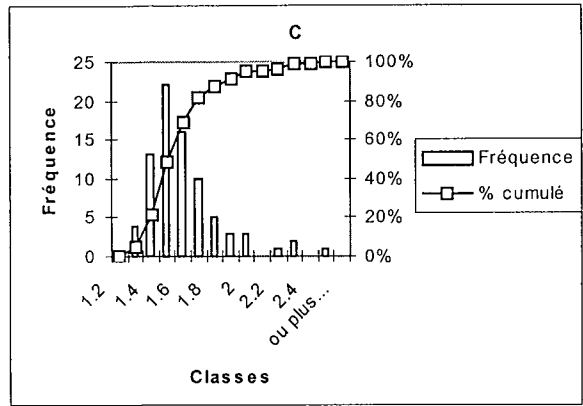
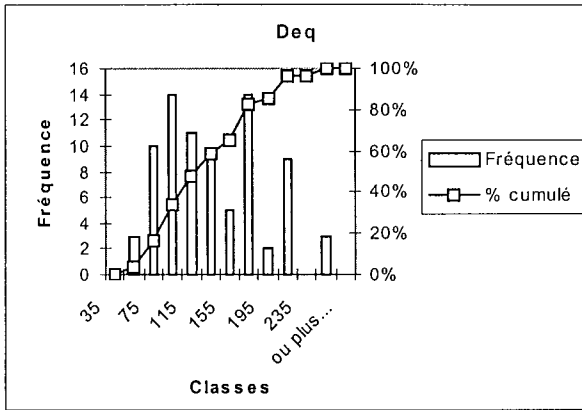
Distributions des paramètres de forme : Cas du **Mélange barytine-fluorine**.

## Distributions des paramètres de forme : Cas du Talc.

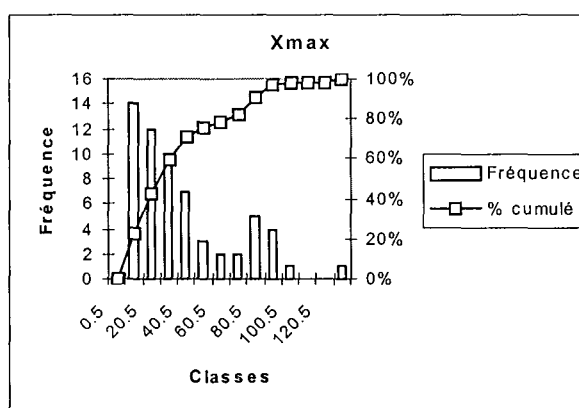
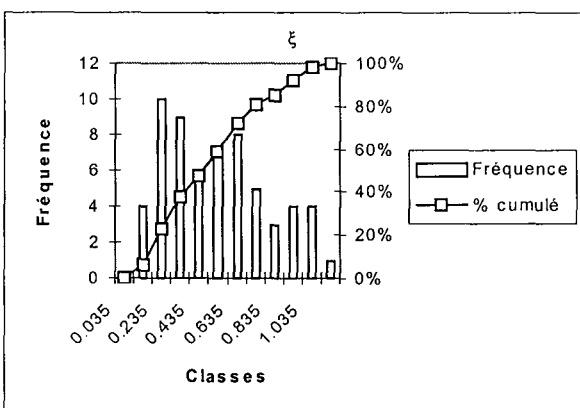
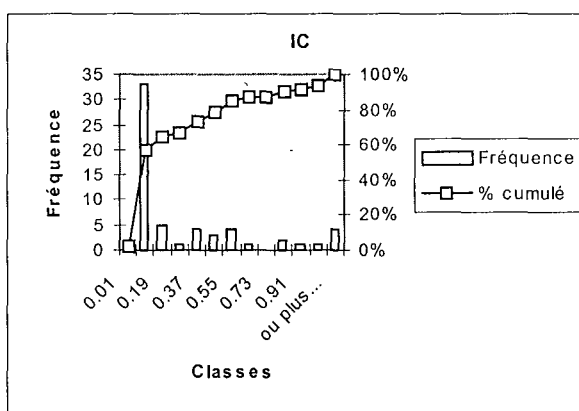
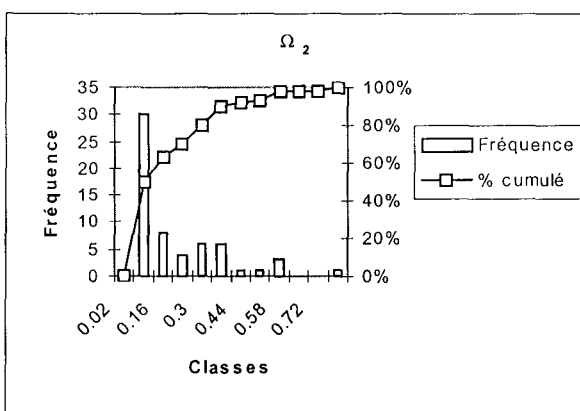
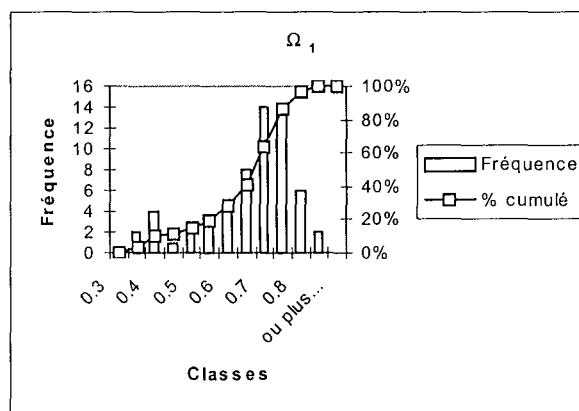
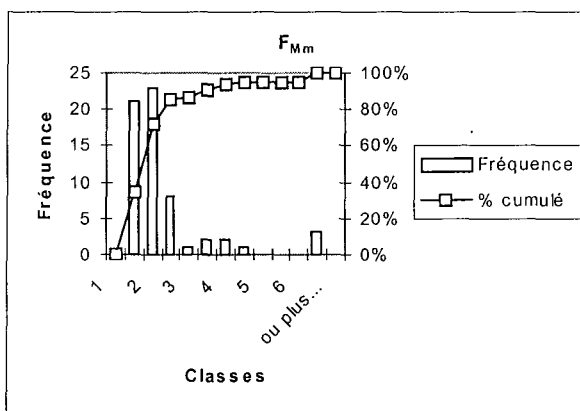
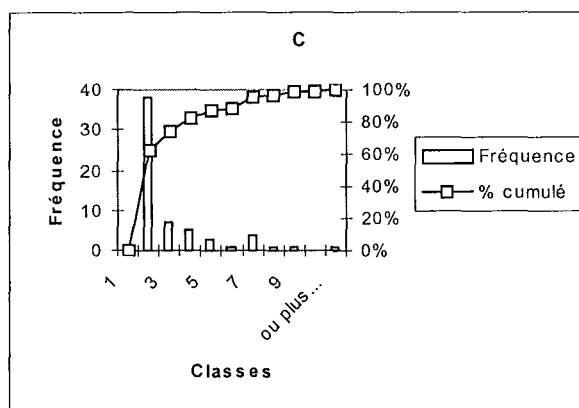
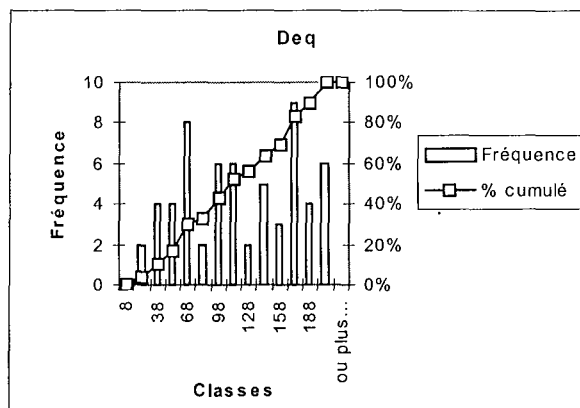




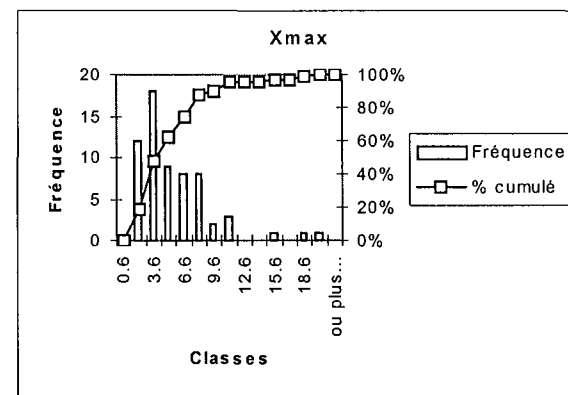
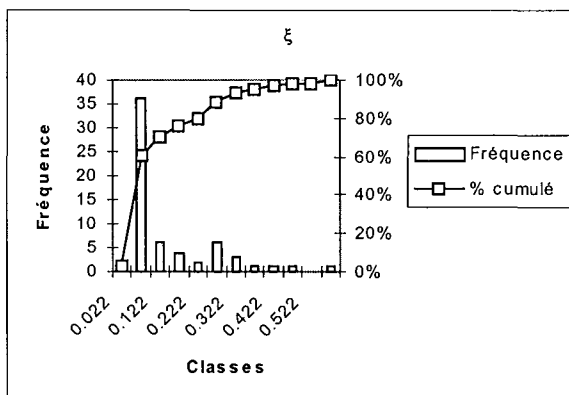
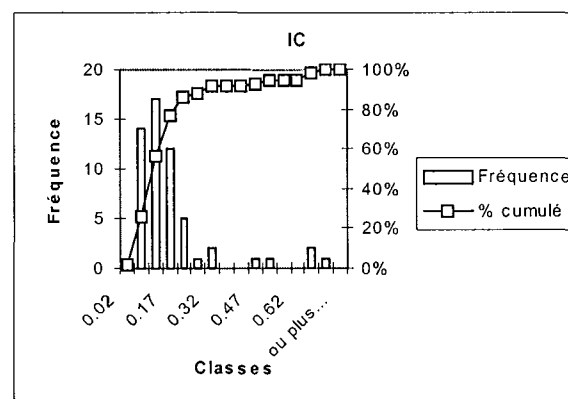
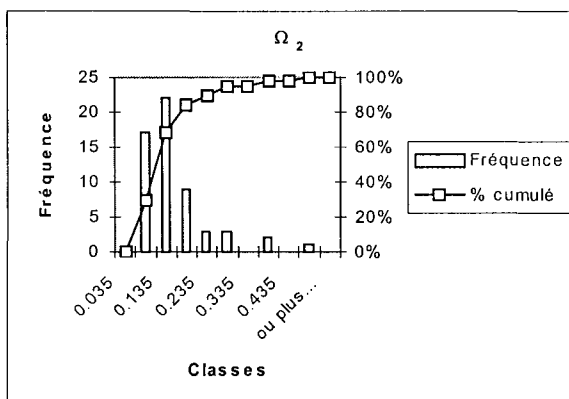
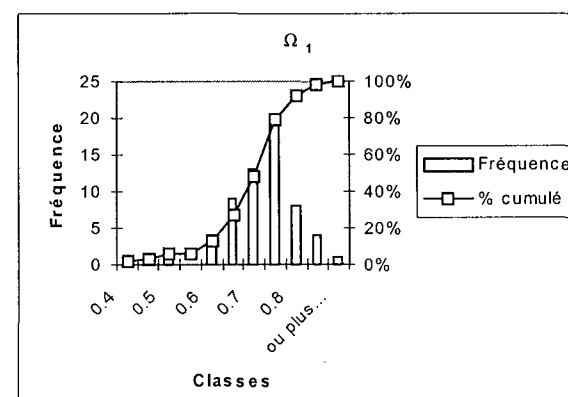
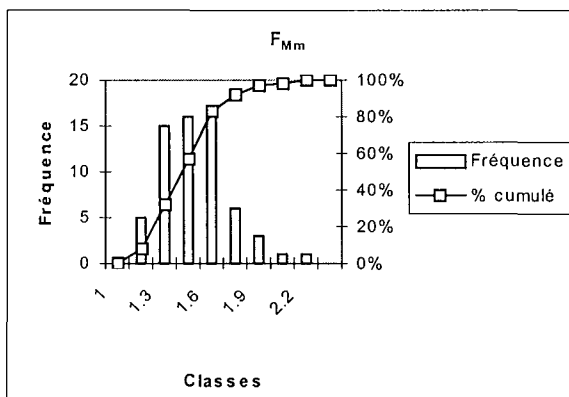
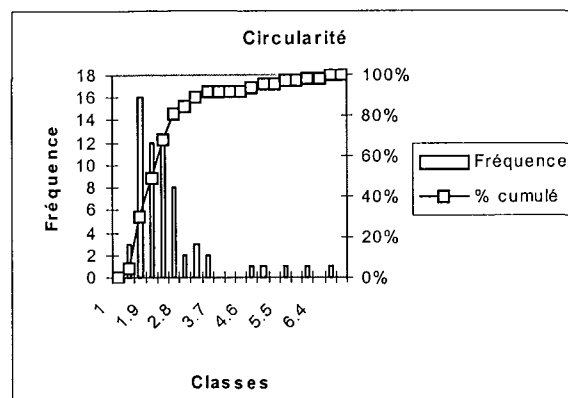
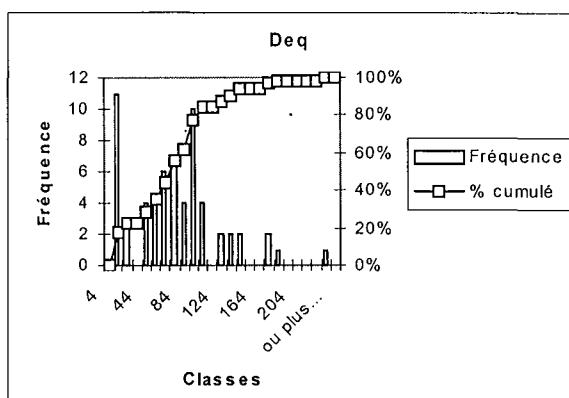
Distributions des paramètres de forme : Cas de la **Pyrophyllite**.



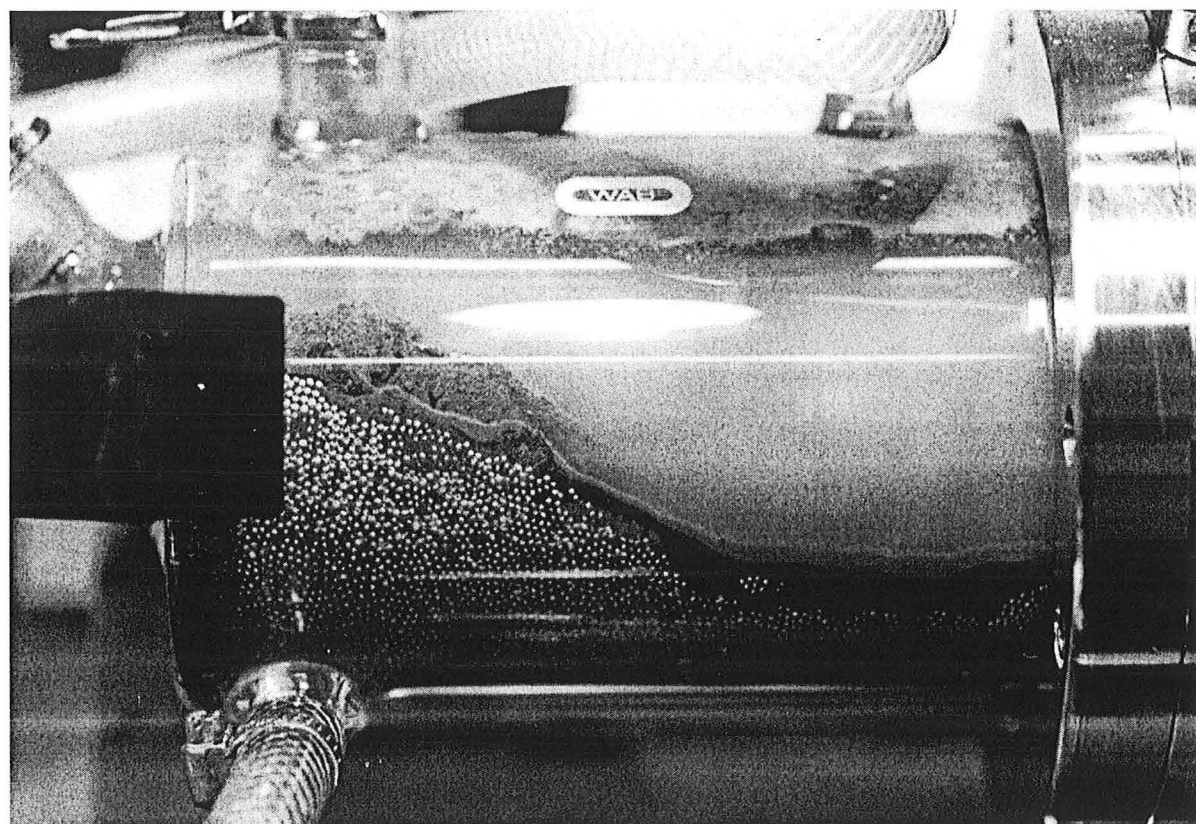
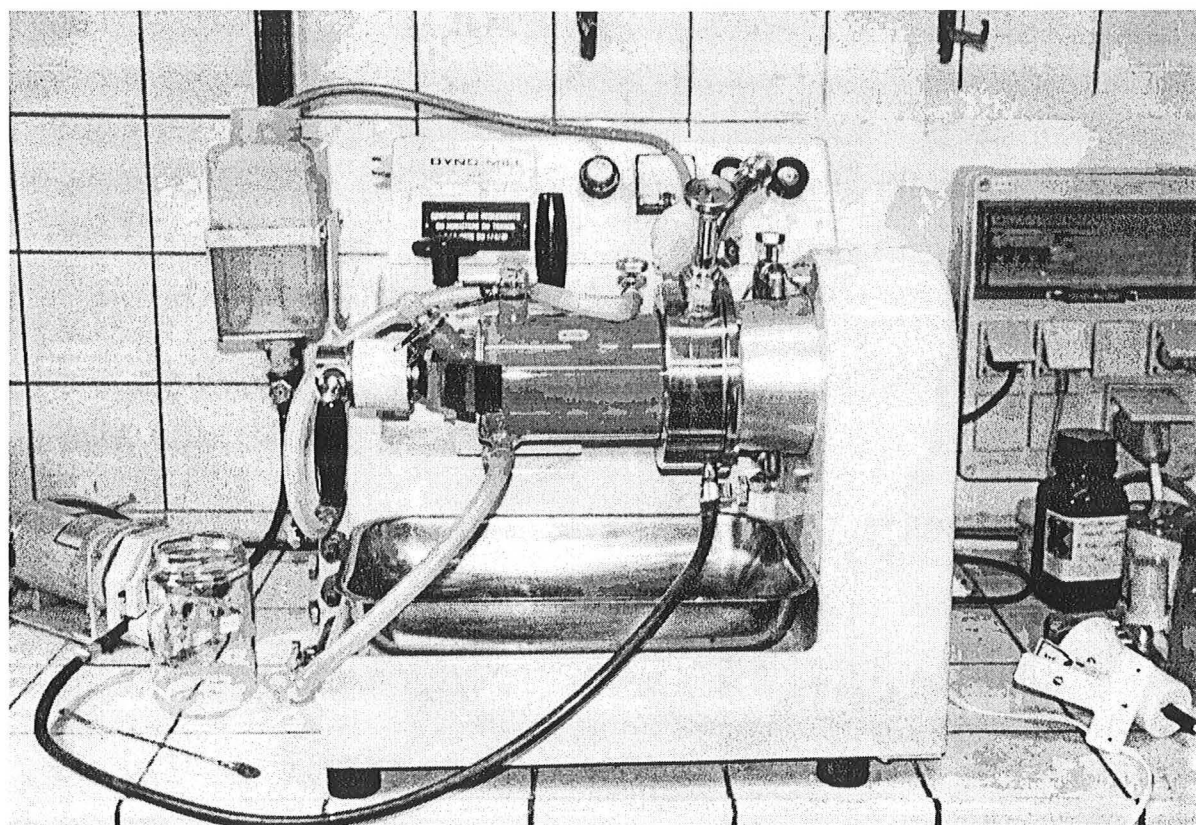
Distributions des paramètres de forme : Cas de l'Hématite.

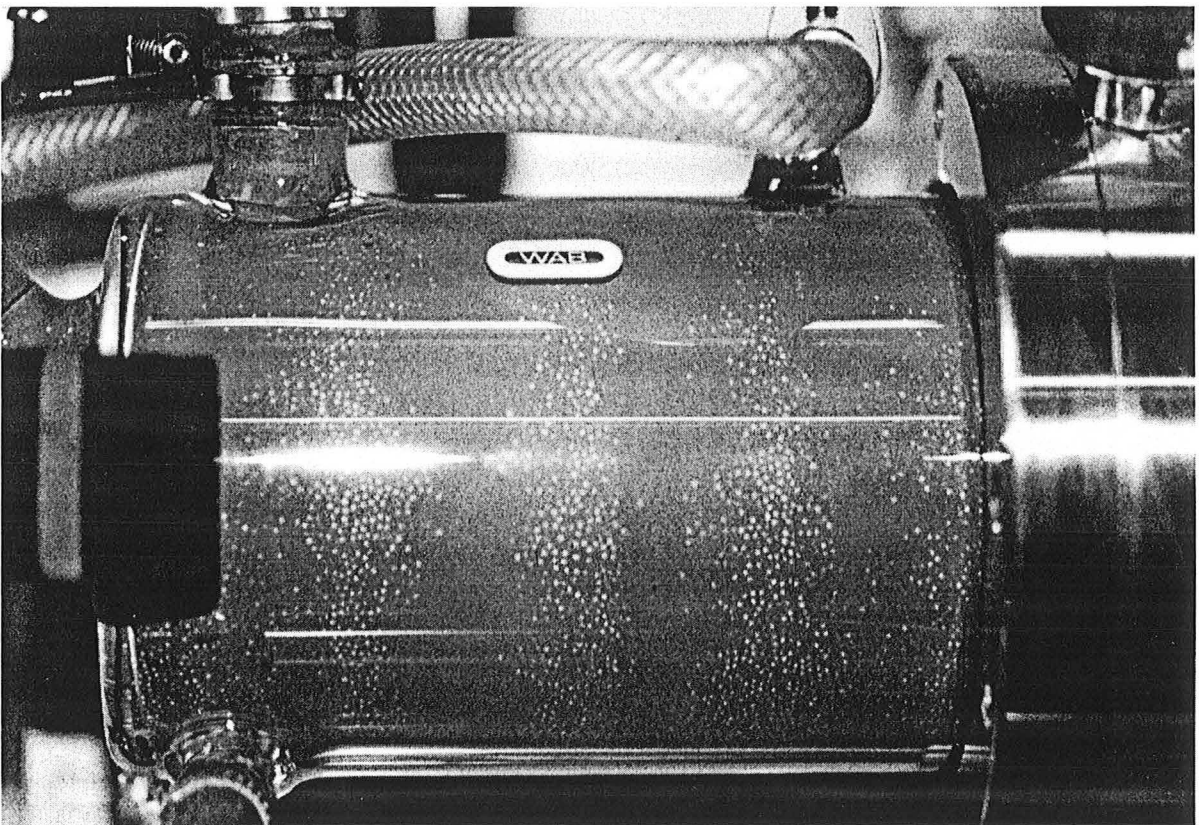
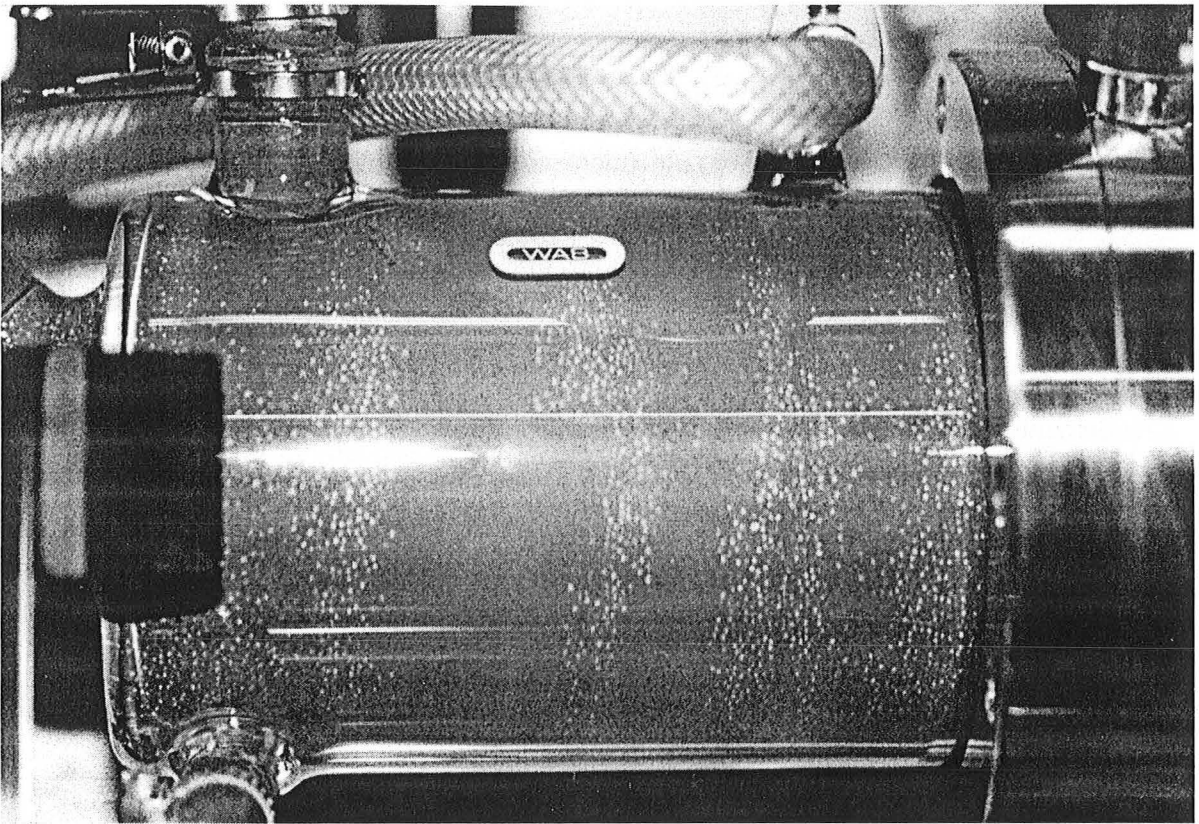


Distributions des paramètres de forme : Cas du **Calcaire**.



Photographies du broyeur





## MICROSCOPIE ACOUSTIQUE (MA)

### Principe du microscope acoustique

Dans son principe de base (Figure 1), le microscope acoustique comprend un générateur d'ultrasons, constitué par un transducteur piézoélectrique, qui convertit un signal électrique incident en signal acoustique au moyen d'une couche mince d'oxyde de zinc de quelques  $\mu\text{m}$  d'épaisseur environ et dont l'orientation cristallographique est parfaitement contrôlée. Cette couche piézoélectrique est déposée sur l'une des faces planes et polies d'un petit barreau de saphir synthétique préalablement métallisé (Attal, 1996; Briggs, 1992).

Le rendement en puissance d'un tel transducteur peut atteindre 50 % pour des fréquences de l'ordre du gigahertz (1 GHz). De telles fréquences  $f$  en acoustique correspondent à des longueurs d'onde  $\lambda$  de l'ordre du micromètre, compte tenu de la vitesse  $v$  des ultrasons, qui est de l'ordre de plusieurs milliers de mètres par seconde ( $\lambda = v/f$ ). Il s'ensuit que la résolution spatiale maximale atteinte, du fait de la limitation par la diffraction, est de l'ordre d'une fraction de longueur d'onde. Cette résolution s'obtient en interposant entre la source d'ultrasons et l'objet une lentille acoustique de focalisation.

Rappelons qu'en optique, une lentille est constituée d'un dioptre sphérique séparant deux milieux d'indices différents (c'est-à-dire de vitesses de propagation d'ondes électromagnétiques). En acoustique, un tel dioptre est réalisé en utilisant deux matériaux dont, cette fois, le rapport des vitesses acoustiques avoisine la dizaine. Ainsi, le barreau de saphir constitue le premier milieu (le plus rapide) et comporte, sur la face plane opposée à celle du transducteur, un petit dioptre sphérique creusé et poli d'un diamètre de l'ordre d'une centaine de  $\mu\text{m}$ . Les ultrasons ne se propagent pas dans l'air à ces fréquences ( $\approx 1\text{GHz}$ ). Le deuxième milieu sera liquide, afin d'assurer le couplage acoustique avec l'objet et de permettre son déplacement, qui est mécanique.

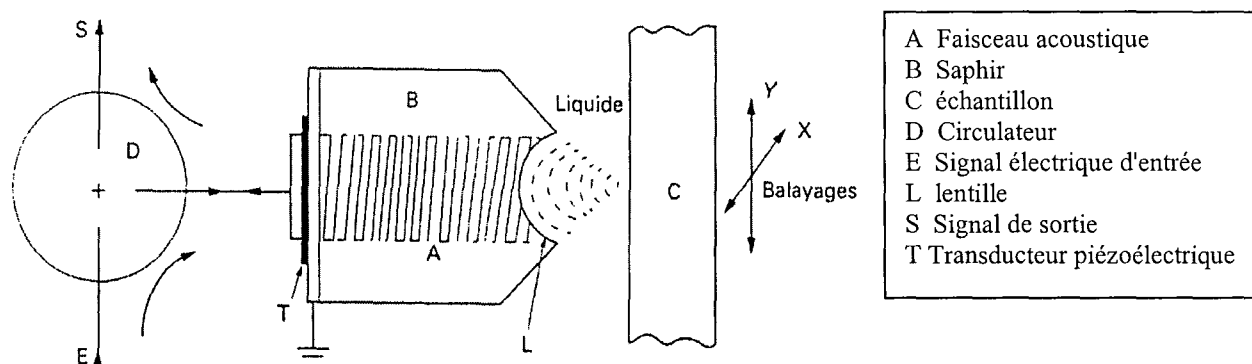


Figure 1 : Principe du microscope acoustique.

## Images et signatures $V(z)$

L'image acoustique de surface obtenue avec un microscope acoustique est une imagerie interférentielle entre deux ondes issues du faisceau incident et ayant suivi des trajets différents : les ondes paraxiales réfléchies par l'objet (c'est-à-dire en incidence normale), notées I sur la Figure 2, et les ondes de surface se propageant à la surface du matériau incident (notées II sur la Figure 2). La superposition de ces deux ondes s'effectue au niveau du transducteur après sélection des faisceaux de retour par la lentille acoustique.

Leur différence de marche, due à des trajets assez différents, va donner lieu à une interférence appelée  $V(z)$ , tension de sortie du capteur composée d'une succession de maxima et de minima lorsque l'objet est déplacé vers la lentille selon son axe  $z$ . Cette caractéristique  $V(z)$ , tension de sortie du capteur piézoélectrique, s'appelle aussi signature acoustique de l'objet.

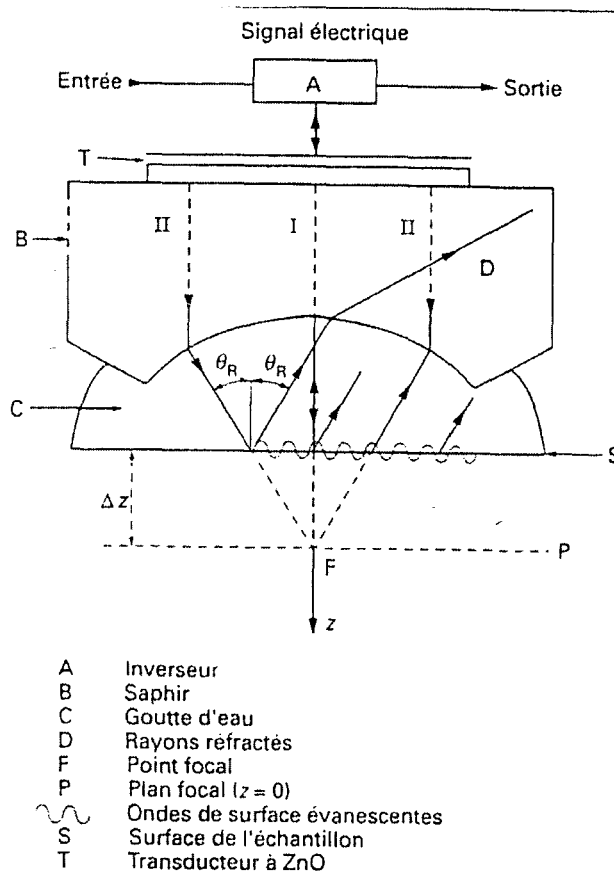


Figure 2 : Interférences entre les ondes acoustiques.

La Figure 3 représente la signature acoustique d'un échantillon en verre à 600 MHz et sa transformée de Fourier correspondante à partir de laquelle la vitesse de propagation de l'onde de surface  $V_r$  peut être calculée (Robert et coll., 1998).

La détermination de cette vitesse permet l'obtention des constantes d'élasticité caractéristiques du matériau telles que le module d'Young, le coefficient de Poisson ainsi que les modules de cisaillement et de compressibilité. Nous nous sommes intéressés à la détermination du module d'Young et son expression et la suivante :

$$E = k\rho V_r^2$$

$\rho$  est la masse volumique du matériau ( $\text{kg/m}^3$ ).



$$\text{avec } k = \frac{2(1+\nu)^3}{(0.87+1.12\nu)^2}$$

$\nu$  est le coefficient de Poisson.

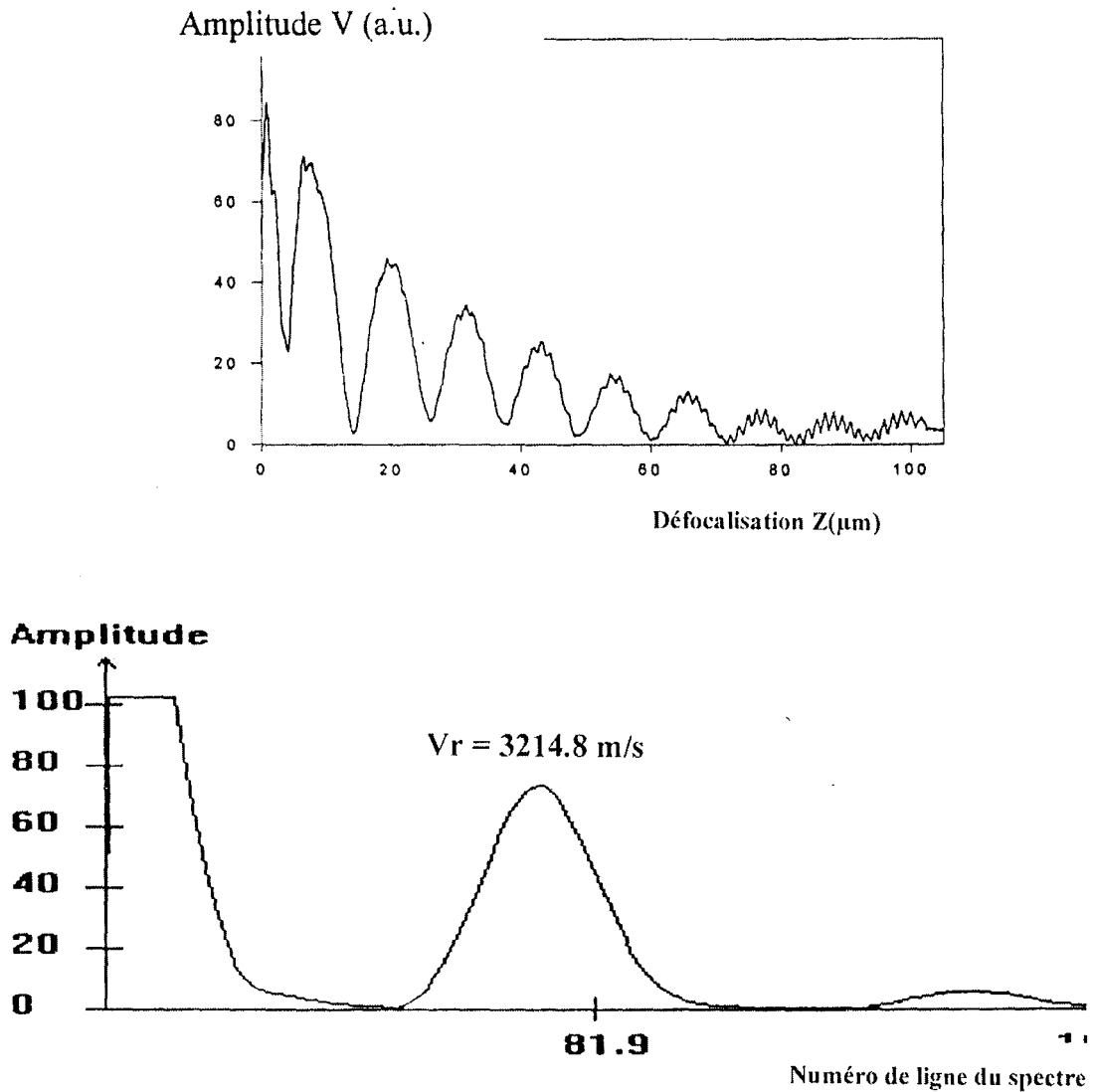


Figure 3 : Signature acoustique d'un échantillon en verre et sa transformée de Fourier correspondante (Robert et coll., 1998).



## Applications

Les expériences ont été effectuées à l'Ecole des Mines de Nancy en collaboration avec M David Rats chercheur au LSGS<sup>\*\*</sup>. La microscopie acoustique a été utilisée dans le but de déterminer le module d'élasticité des poudres et des corps broyants. L'hydrargillite nommée G et l'alumine nommée A ont été analysées. Ci-dessous (Figure 4) une image obtenue dans le cas de l'hydrargillite G: les points blancs représentant les particules.

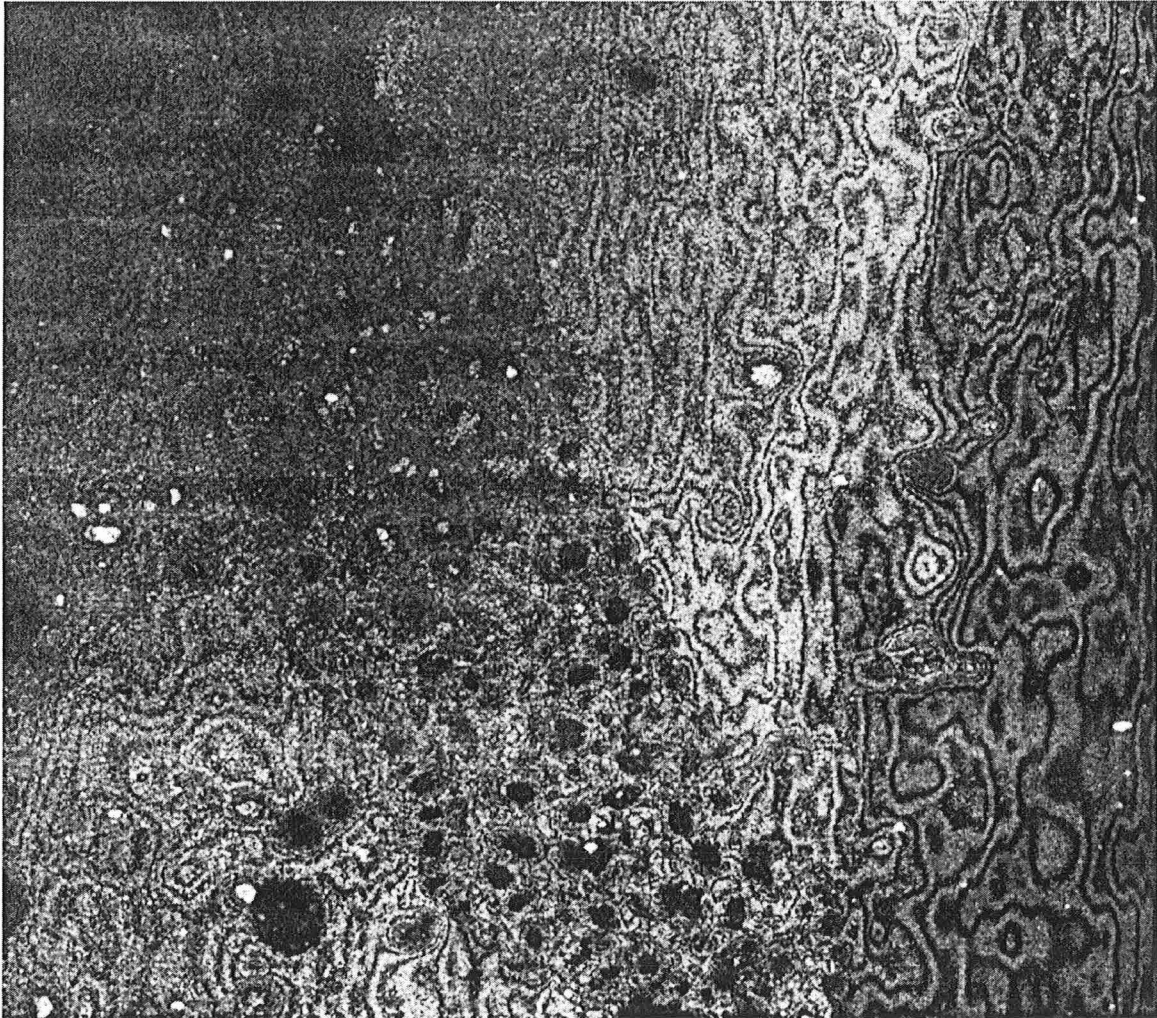


Figure 4 : Image obtenue par le microscope acoustique dans le cas de l'analyse de l'hydrargillite G.

La signature acoustique de la poudre G est sinusoïdale, celle de la poudre A est atténuée (Figure 6). Les difficultés rencontrées lors de l'analyse de ces poudres sont dues à la forme des particules, radiale ou mosaïque (Figure 5). La poudre de type radiale a des surfaces planes assez grandes qui peuvent être orientées horizontalement et le signal obtenu peut être exploitable. Au contraire, la poudre de type mosaïque n'a pas des surfaces planes de taille suffisante et le signal est fortement atténué et n'est pas exploitable.

<sup>\*\*</sup> Laboratoire de Science et Génie des Surfaces à l'Ecole des Mines de Nancy

La transformée de Fourier du signal correspondant à la poudre G, permet de déterminer la vitesse  $V_r$  et ainsi l'obtention du module de Young :  $E_{lp} = 101$  Gpa. Cette valeur est obtenue par moyenne sur différents points d'une image et différentes images ont été analysées.

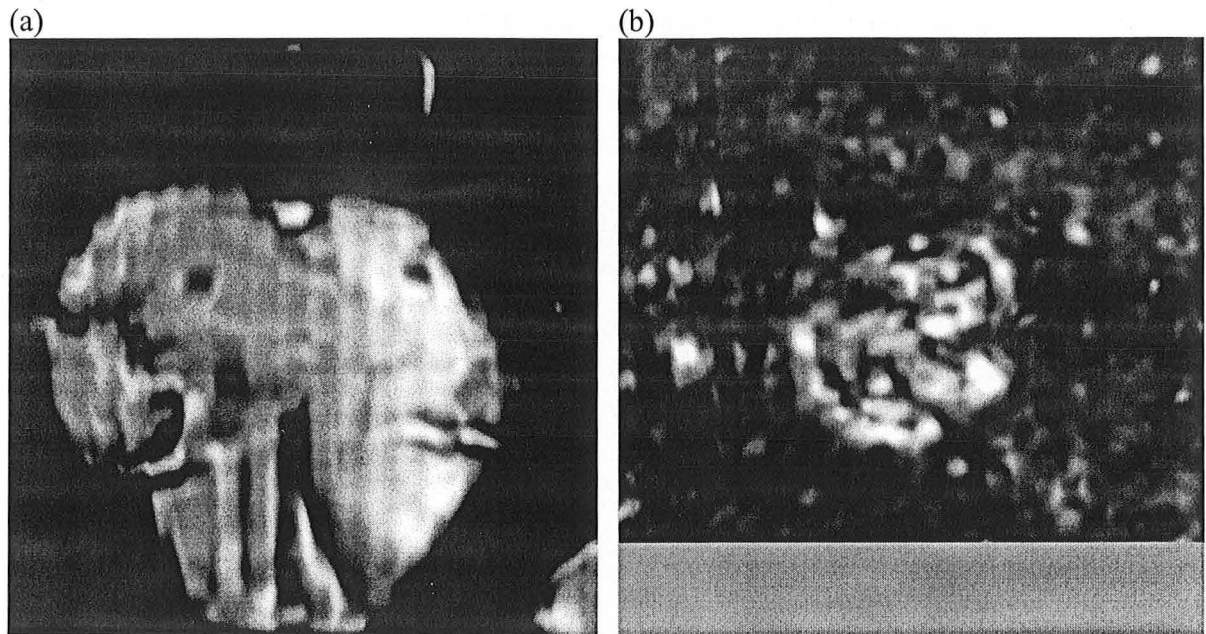


Figure 5 : Image d'une particule obtenue par le microscope acoustique. (a) Poudre d'hydrargillite type radiale nommée G, (b) Poudre d'Alumine type mosaïque nommée A.

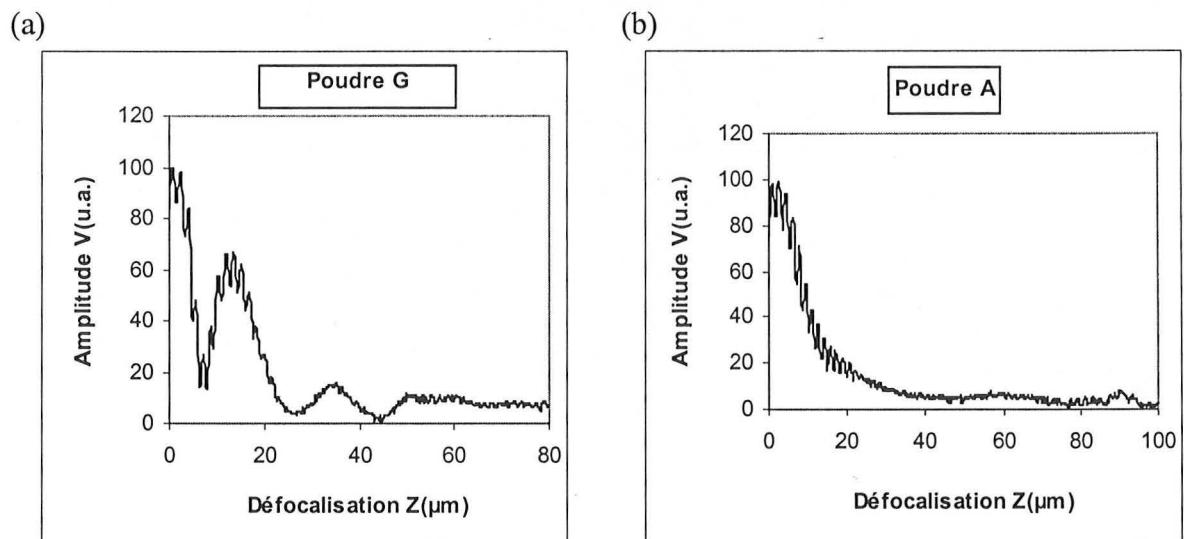


Figure 6 : Signatures acoustiques  $V(z)$ . (a) Poudre d'hydrargillite type radiale nommée G, (b) Poudre d'Alumine type mosaïque nommée A.

Cette méthode a aussi été appliquée aux corps broyants et le module de Young trouvé est de  $E_b = 142$  Gpa. La Figure 8 donne la signature acoustique d'une bille  $ZrO_2$  présentée sur la Figure 7. Le module de Young pour l'oxyde de zirconium trouvé dans la littérature est de 166 Gpa (Andrew Briggs, 1992).

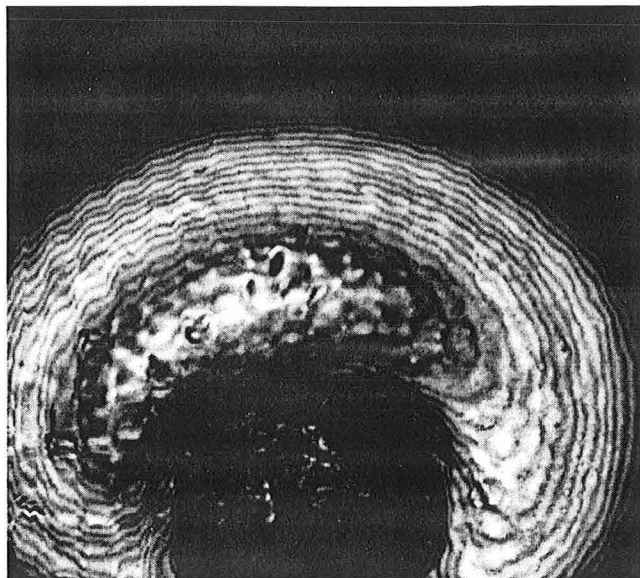


Figure 7 : Image obtenue par le MA d'une bille de corps broyants.

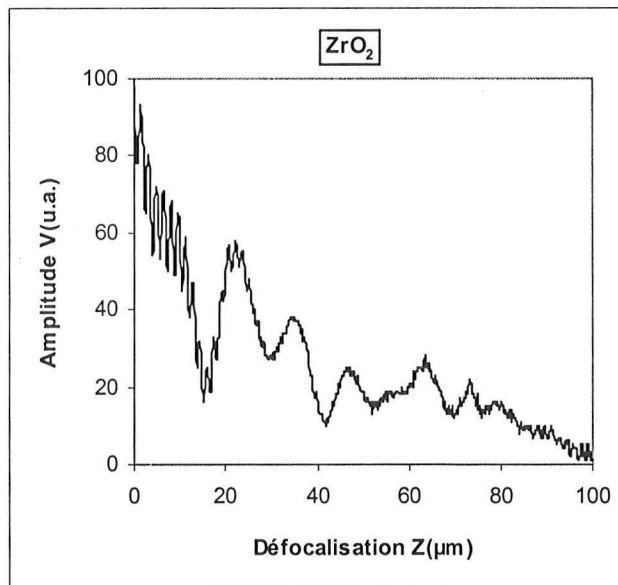
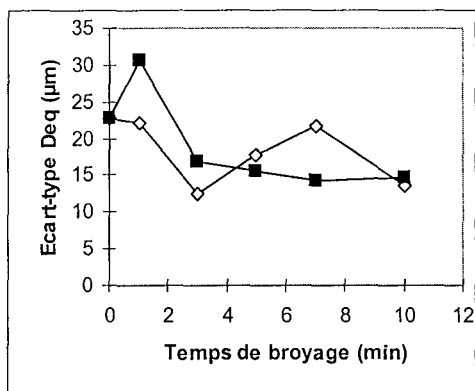
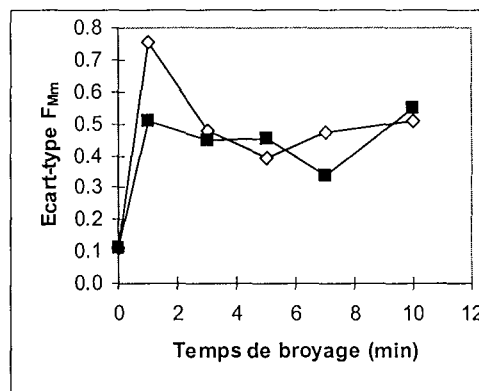
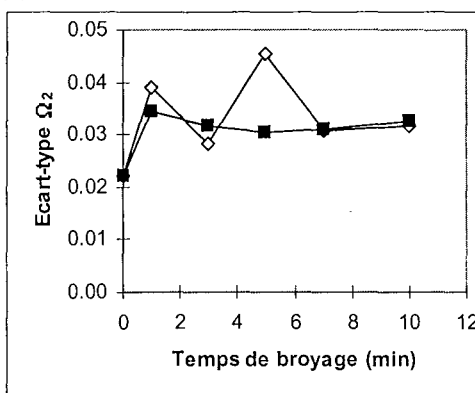
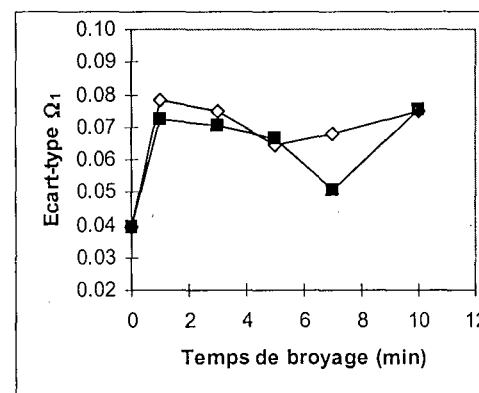
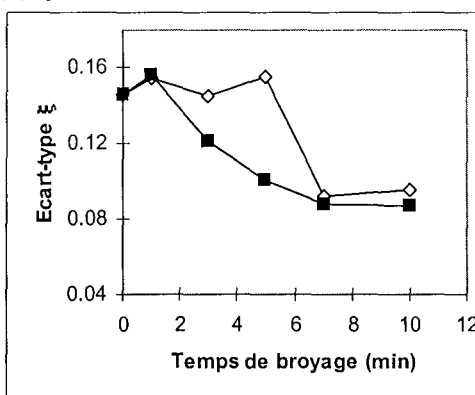
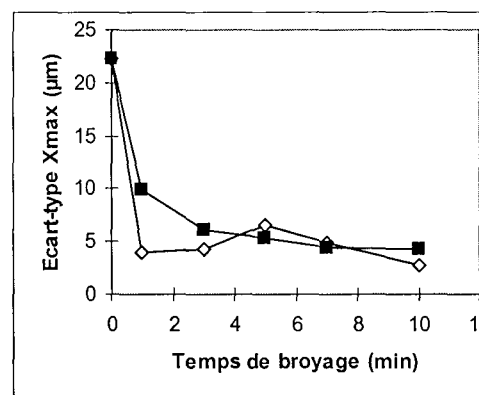


Figure 8 : Signature acoustique  $V(z)$  de la bille présentée sur la Figure 7.

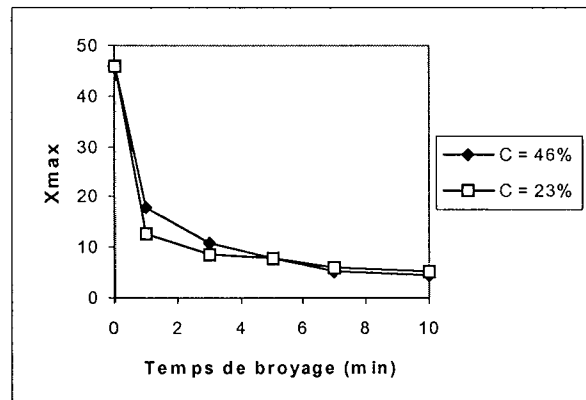
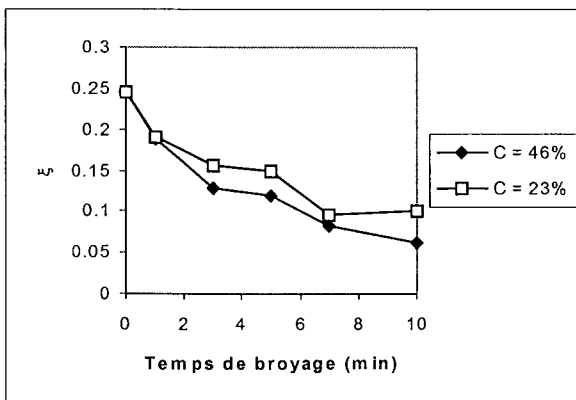
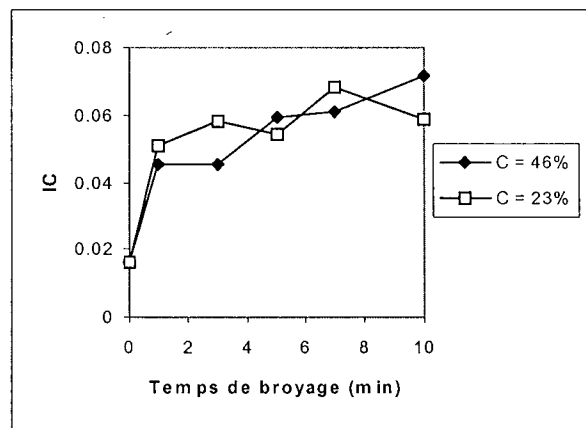
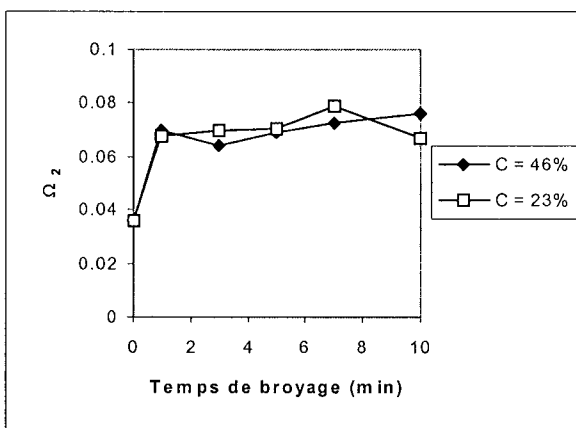
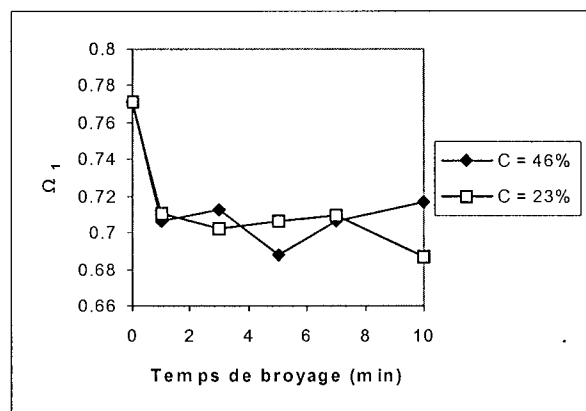
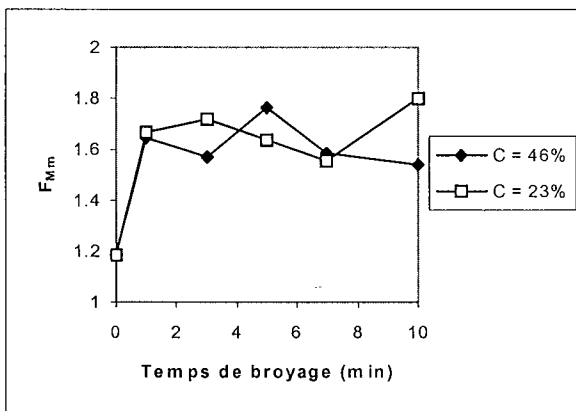
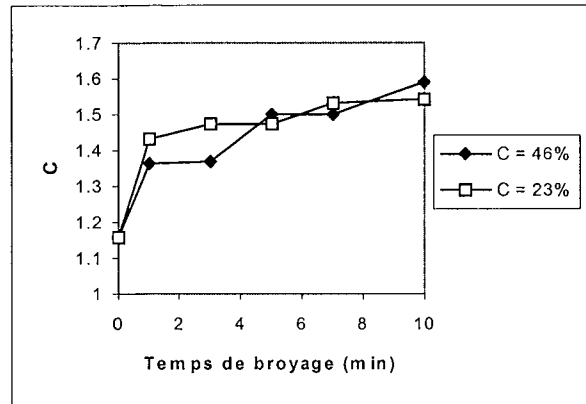
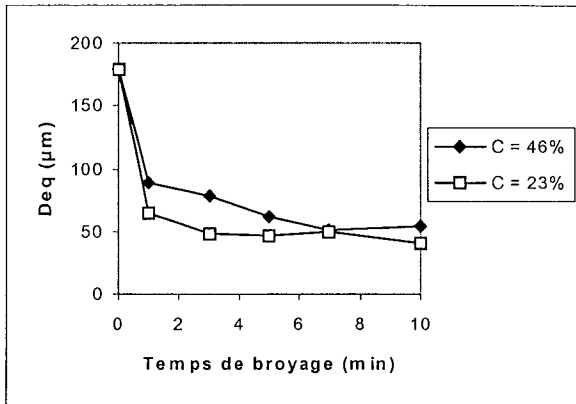
Evolution des écarts-types des paramètres morphologiques en fonction du temps de broyage dans le cas de l'étude de la validation de la méthode. ( $\diamond$ ) broyage 5, ( $\blacksquare$ ) broyage 10.

(a) Deq

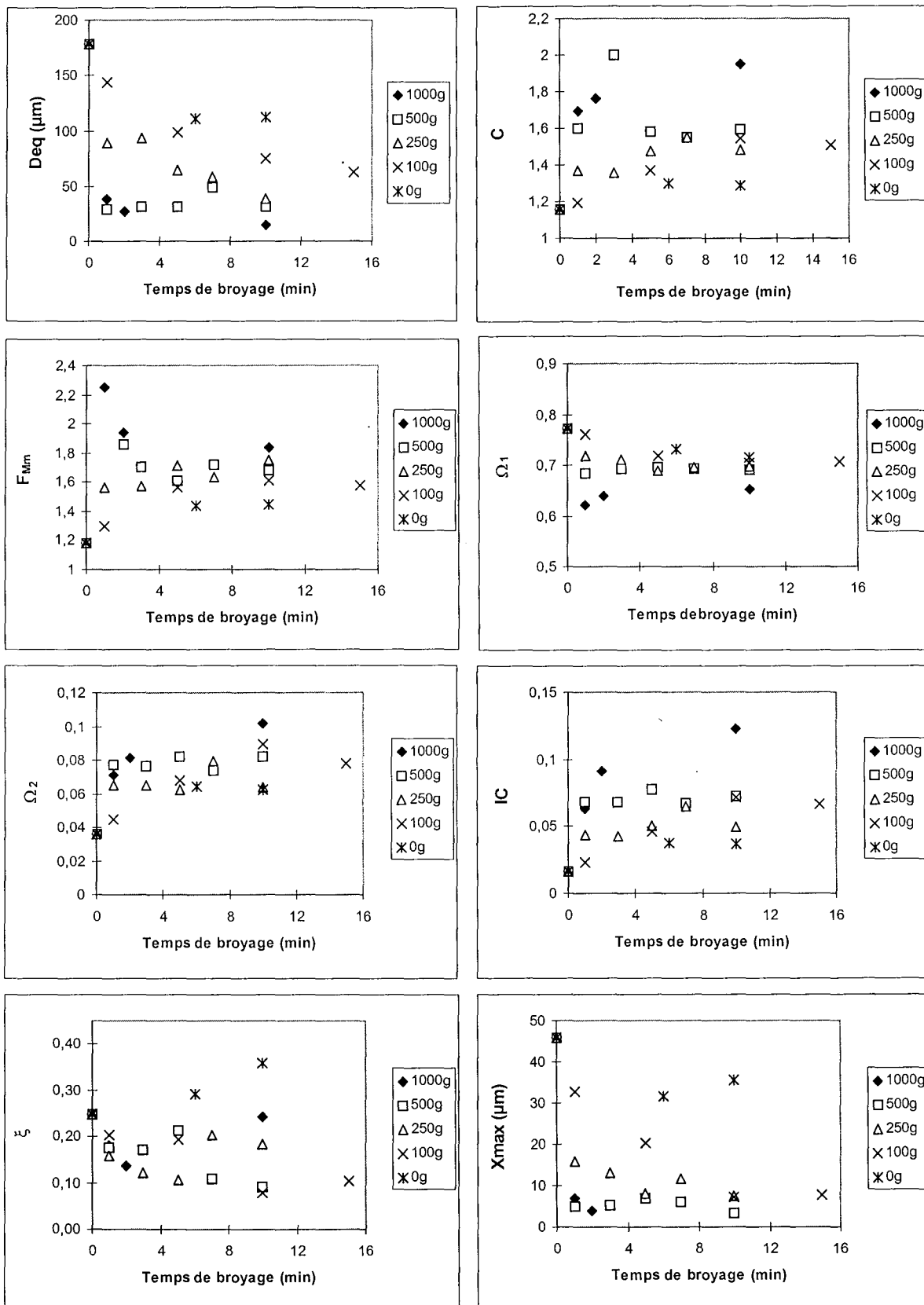
(b)  $F_{Mm}$ (c)  $\Omega_2$ (d)  $\Omega_1$ (e)  $\xi$ (f)  $X_{max}$ 

## Influence des conditions opératoires sur la morphologie des fragments.

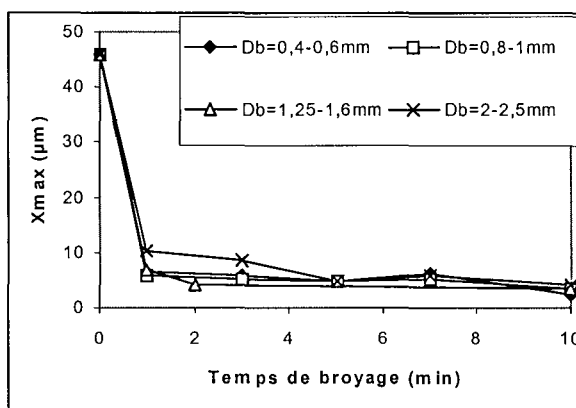
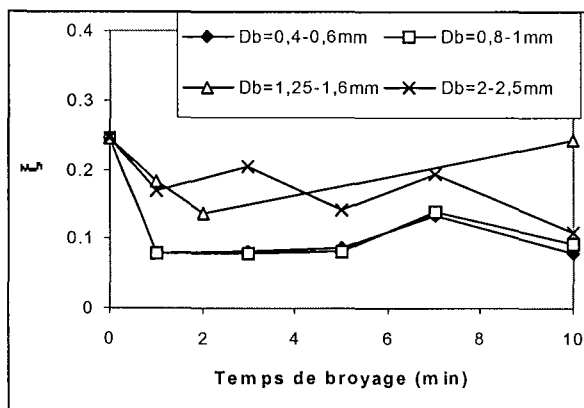
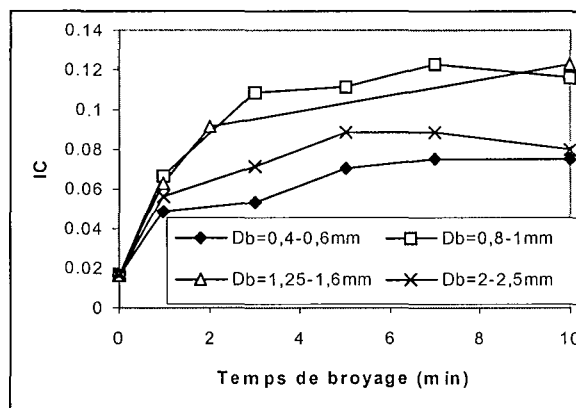
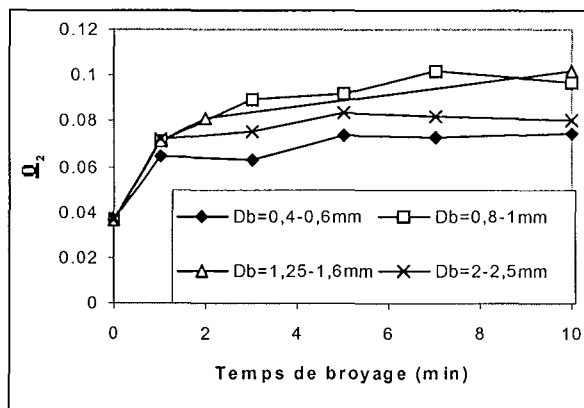
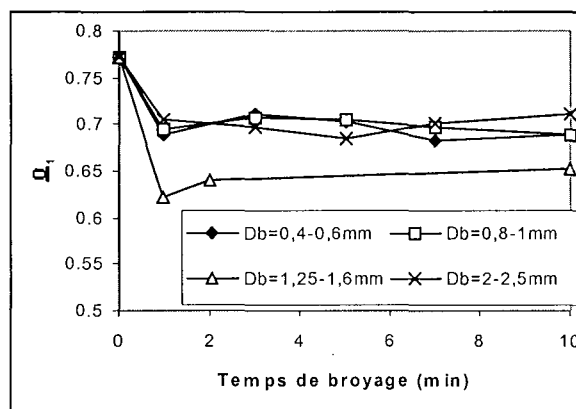
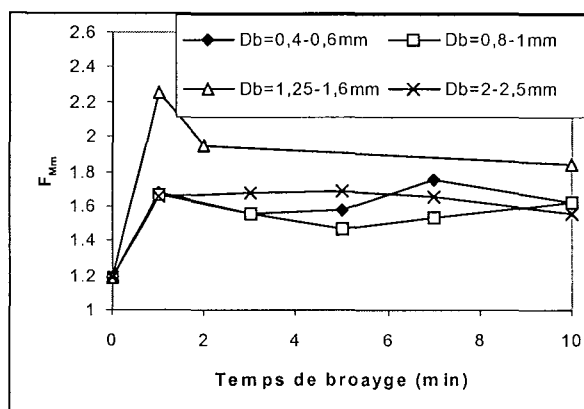
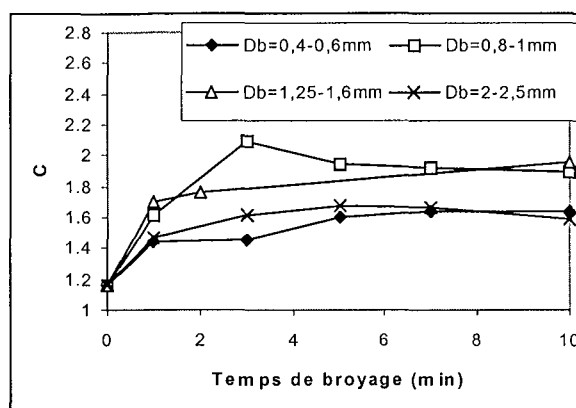
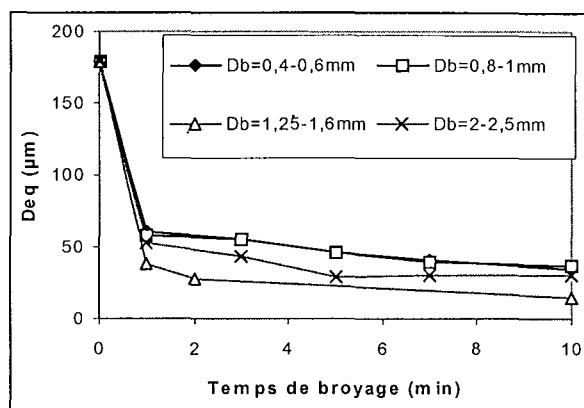
## 1. Effet de la concentration.



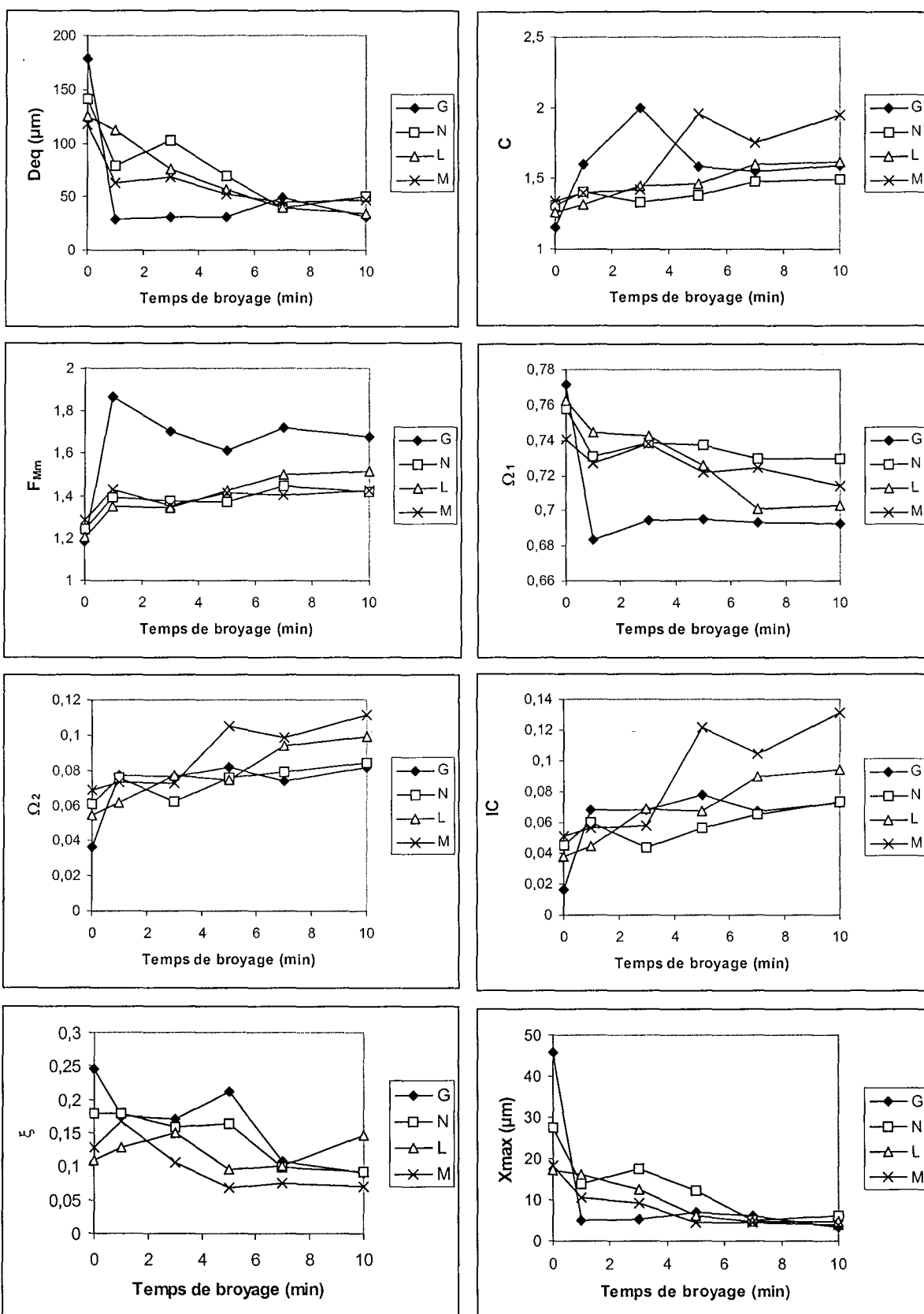
## 2. Effet du taux de remplissage en corps broyant.



## 3. Effet du diamètre des corps broyant.



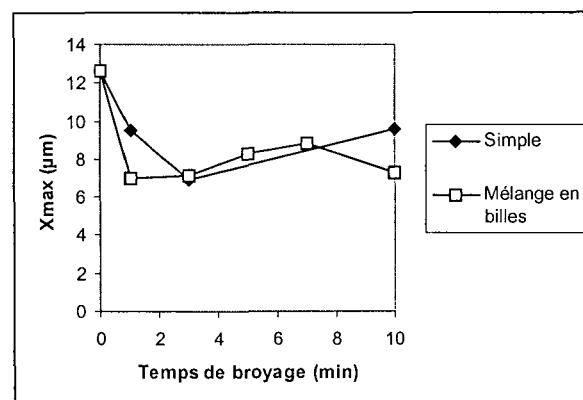
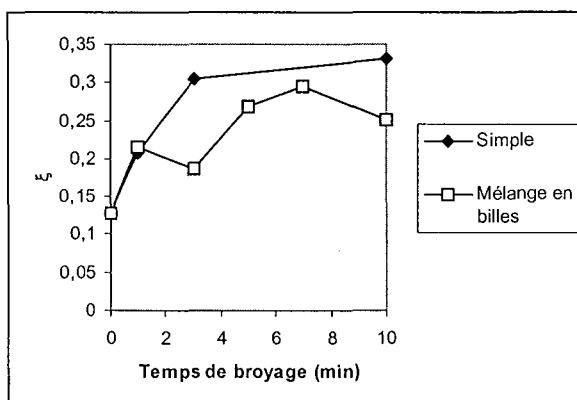
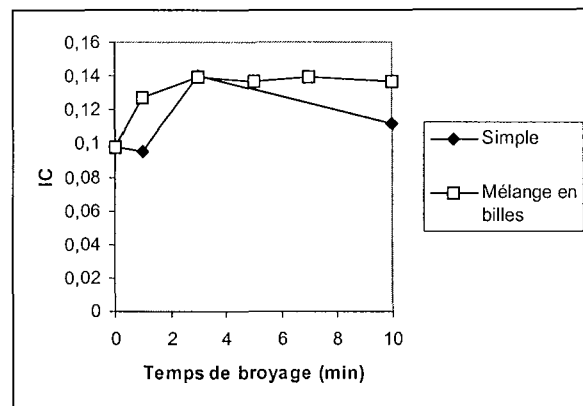
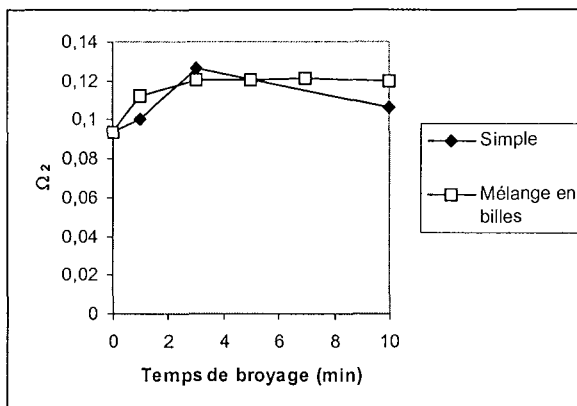
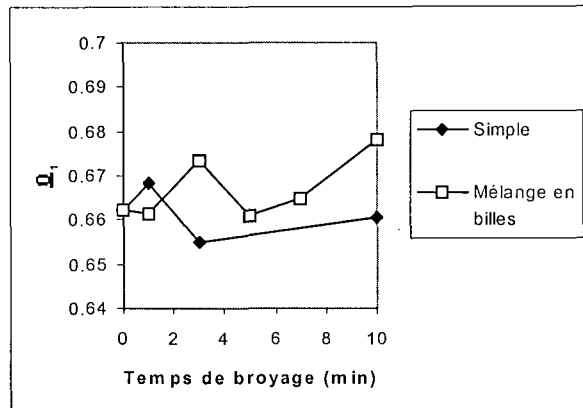
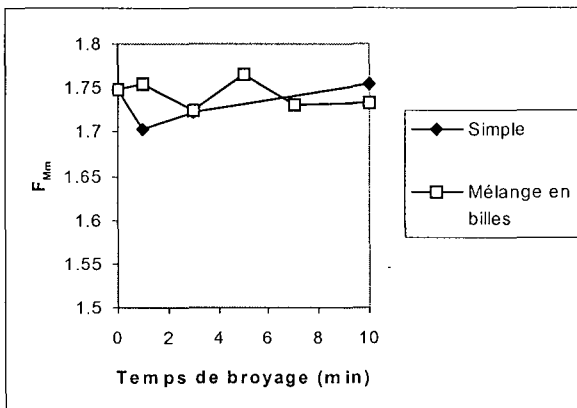
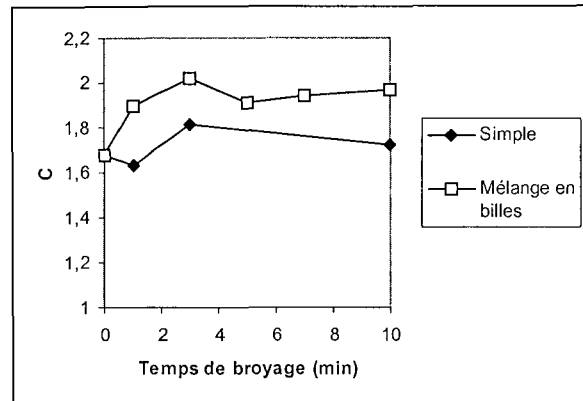
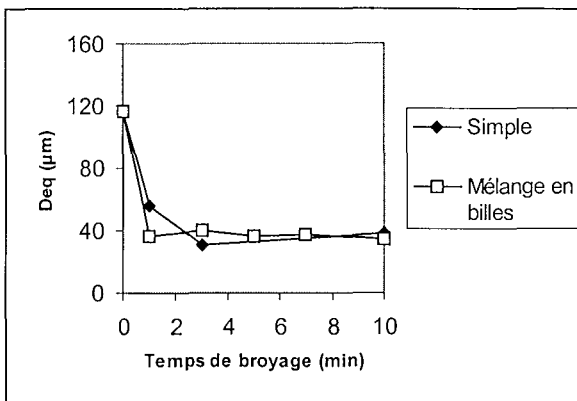
## 4. Effet de la structure de l'hydrargillite.



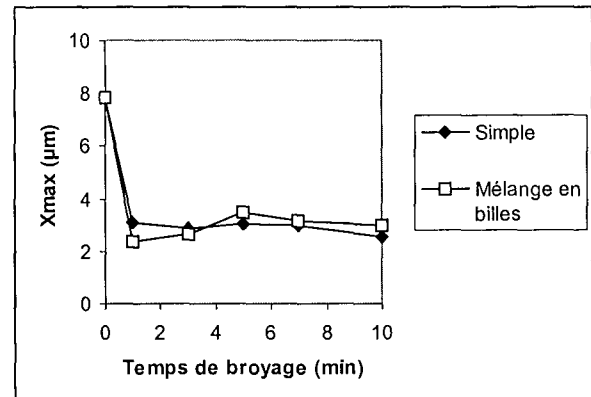
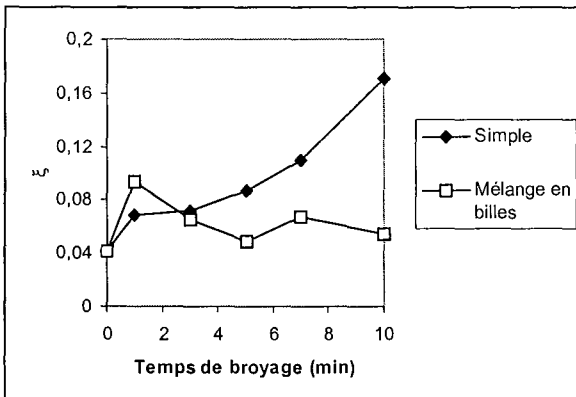
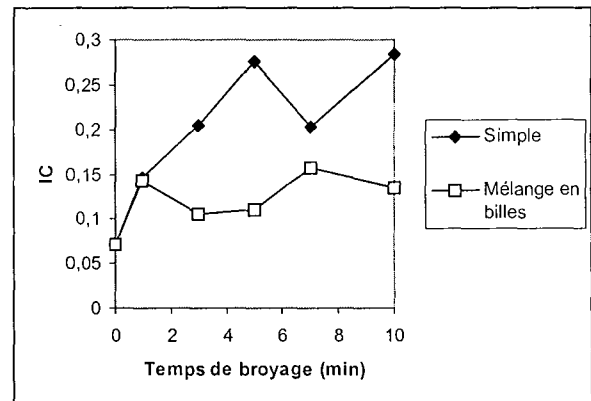
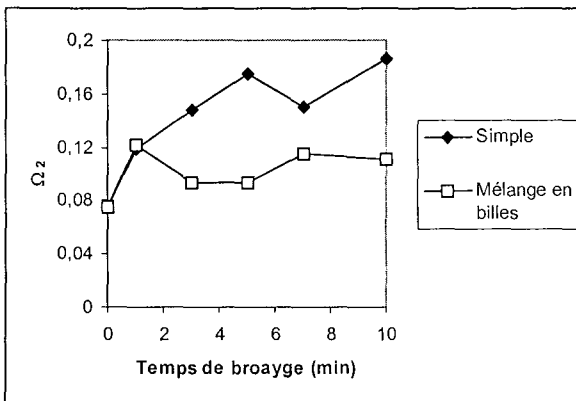
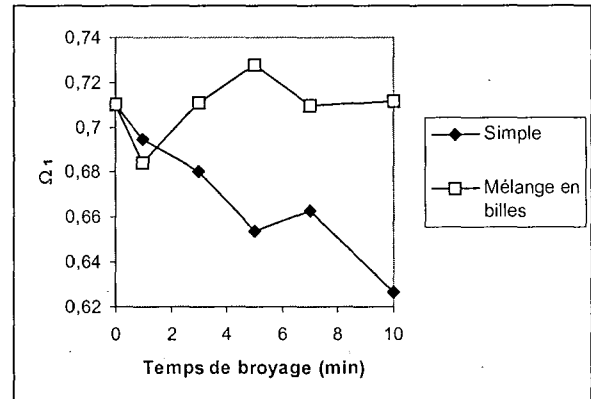
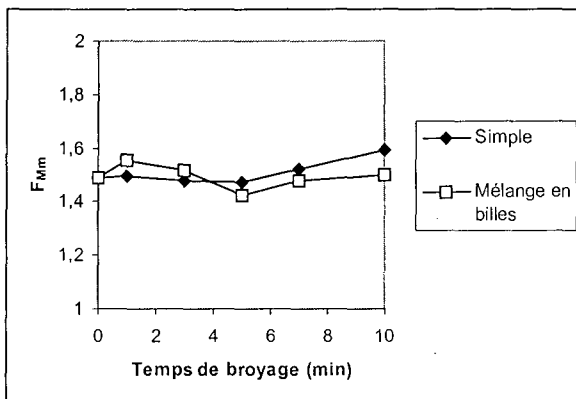
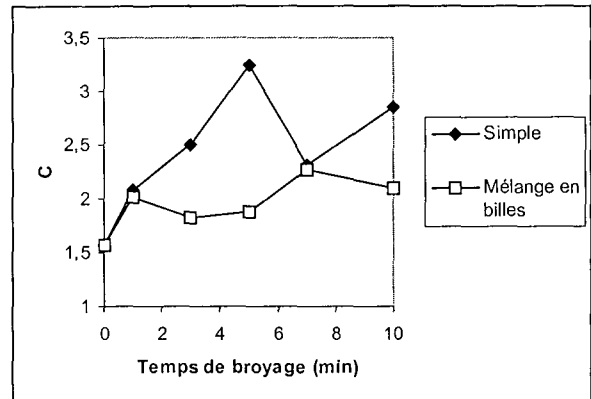
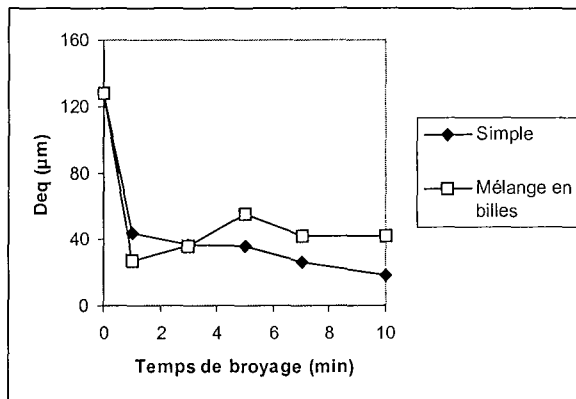


## Effet du mélange en billes sur la morphologie des fragments.

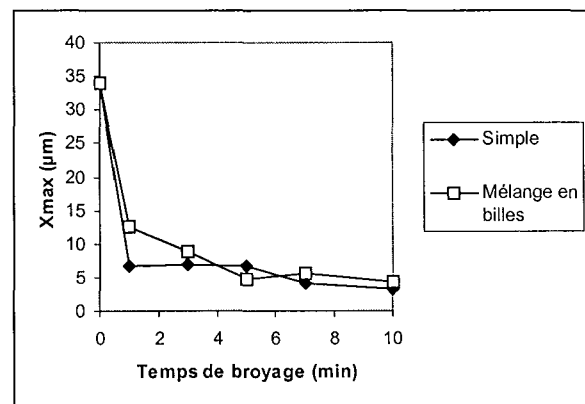
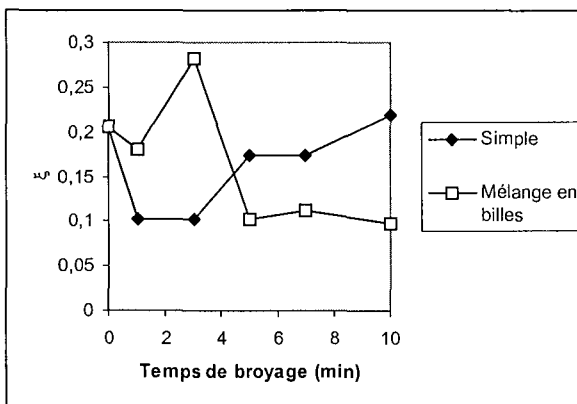
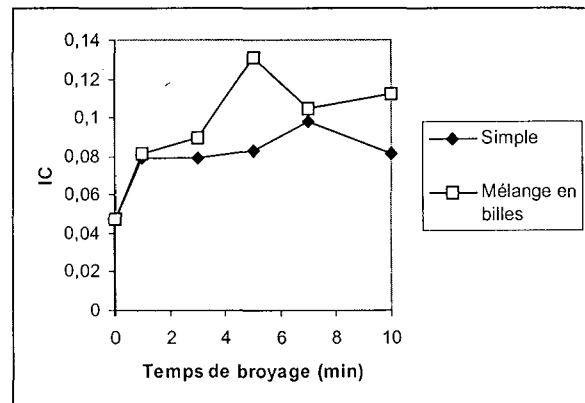
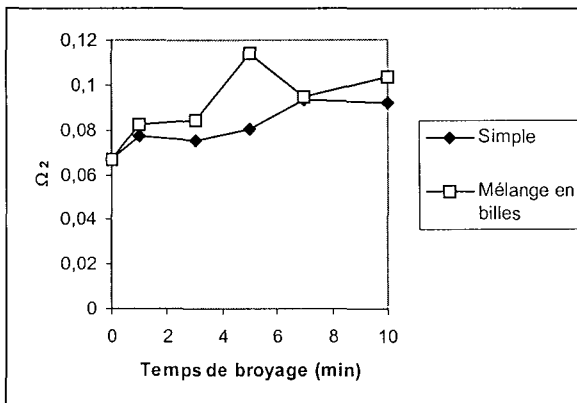
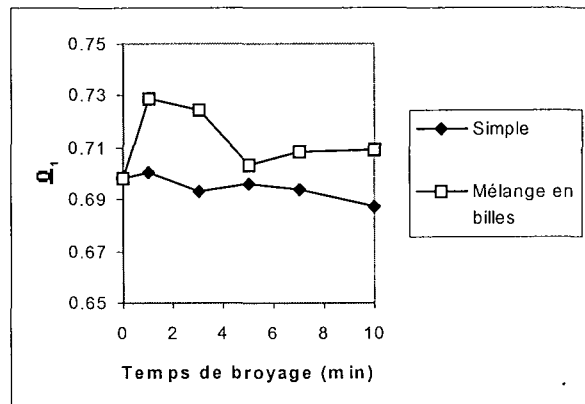
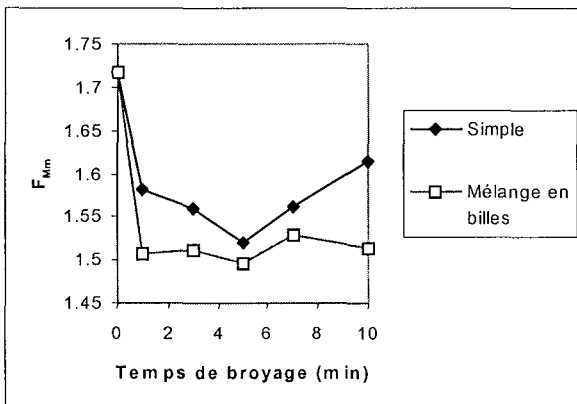
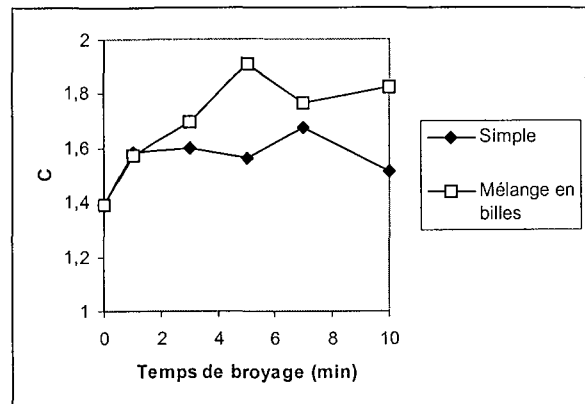
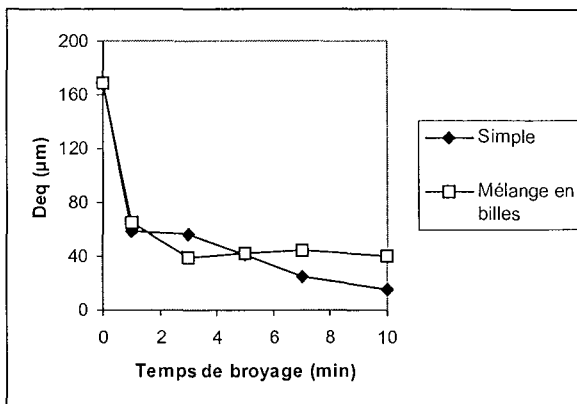
## 1. Talc



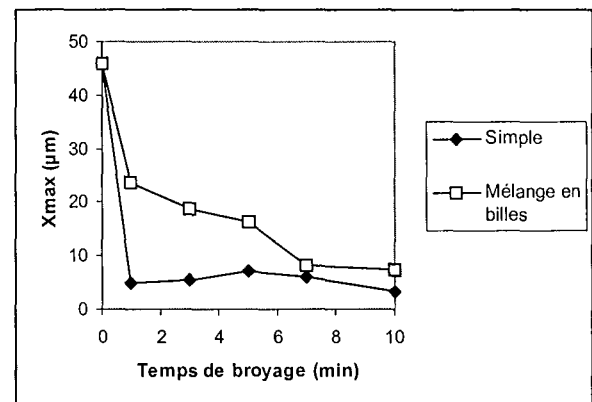
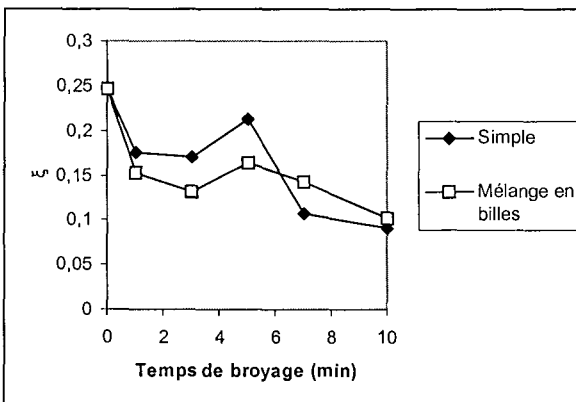
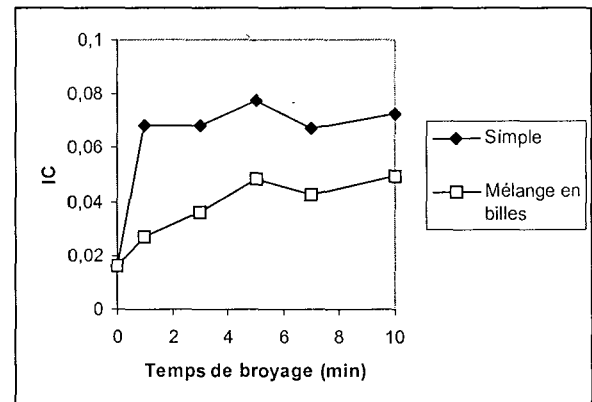
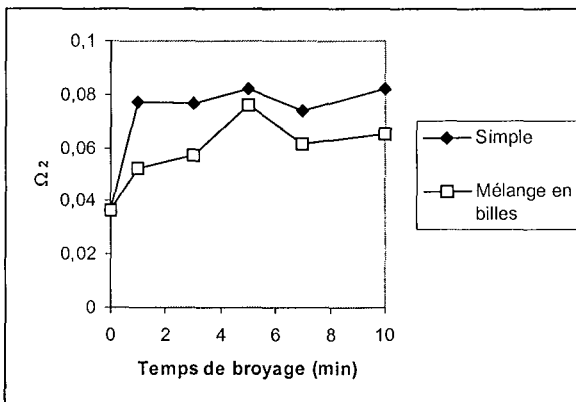
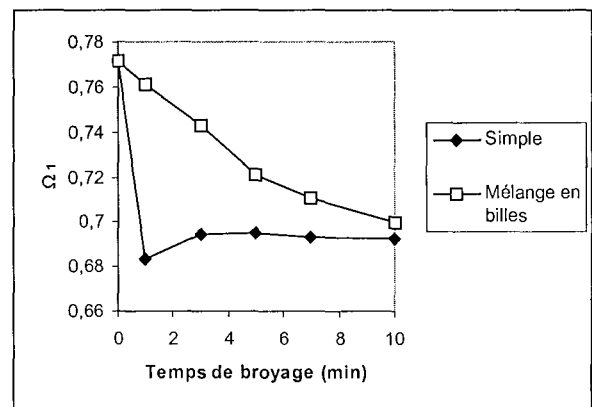
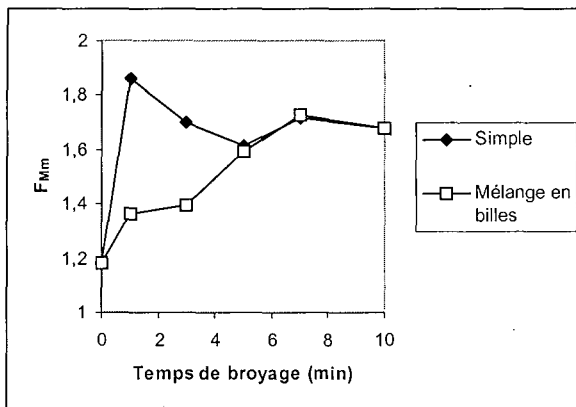
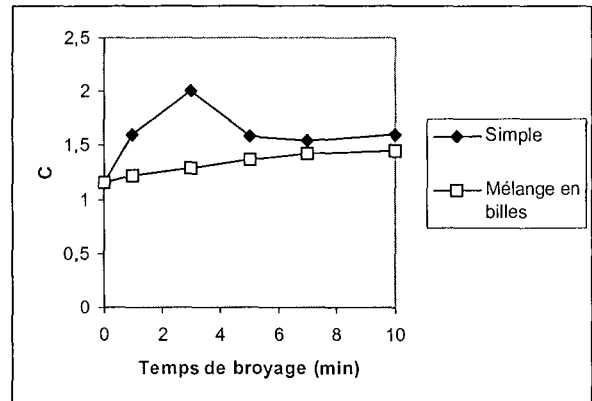
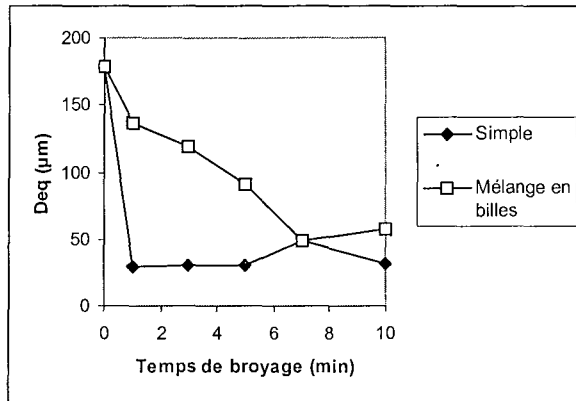
## 2. Pyrophyllite



## 3. Barytine



## 4. Hydrargillite G







**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Madame LEBOLAY Nadine ; Maître de Conférences ; ENSIGC ; Toulouse**  
**Monsieur GUIGON Pierre ; Professeur ; UTC ; Compiègne**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Mademoiselle BELAROU Karima**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Compréhension des mécanismes de fragmentation par analyse granulométrique et  
morphologique".**

en vue de l'obtention du titre de :

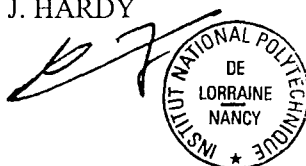
**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Spécialité : **"GENIE DES PROCÉDES"**

Fait à Vandoeuvre le 29 novembre 1999

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 5 4 5 0 1  
VANDŒUVRE CEDEX

