

## Chapitre I

### Modélisation de la compressibilité et de la cohésion de produits purs

#### Introduction

---

La modélisation permet de comprendre les mécanismes physiques intervenant dans un procédé, et de prévoir les évolutions de diverses propriétés, à partir de quelques essais expérimentaux seulement. Cet aspect est particulièrement important en pharmacie galénique. Dès la synthèse d'une nouvelle molécule présentant une ou des propriétés pharmacologiques intéressantes, il est nécessaire d'envisager rapidement la forme finale d'administration : comprimés, gélules, sirops, suppositoires, injectables. Nous nous plaçons dans le cas de l'étude des comprimés pharmaceutiques pour lesquels une formulation très précise est demandée par l'administration pour obtenir une autorisation de mise sur le marché (AMM). La formule développée est souvent complexe et résulte d'ajouts de façon plus ou moins empirique. Ainsi, il est nécessaire de disposer de grandes quantités de principe actif pour réaliser les essais nécessaires, ce qui n'est pas toujours possible pour de multiples raisons : faible quantité de produit synthétisé ou manque de temps pour réaliser toutes les formulations. D'où l'intérêt de la modélisation qui non seulement améliore la connaissance de la formulation mais permet de pallier les inconvénients précédents.

Le formulateur qui reçoit une poudre contenant une nouvelle molécule veut connaître le plus rapidement possible ses caractéristiques essentielles pour pouvoir comprimer cette substance. La connaissance des ajouts est également un atout. Les excipients utilisés en galénique ont plusieurs rôles : liant, diluant, délitant, mouillant, lubrifiant. De plus des arômes, des colorants ou des films conducteurs sont souvent ajoutés [1, 2], rendant la formulation plus complexe, comme la volonté de graver les comprimés, ou de les rendre sécables.

Dans cette première partie, nous allons nous intéresser à l'étude théorique du comportement de produits purs, excipients ou principes actifs.

Deux grandes catégories de propriétés seront successivement étudiées :

- des propriétés liées à la texture (porosité, surface spécifique),
- des propriétés mécaniques.

Chacune de ces propriétés présente un intérêt particulier. Le contrôle de la porosité et surtout l'étude de son évolution avec la pression permet de dire si la substance présente une bonne compressibilité ou aptitude à la densification. De plus, une porosité résiduelle est nécessaire au sein d'un comprimé (souvent de l'ordre de 10 à 15%) afin de faciliter la libération du principe actif. La surface spécifique, variant avec la pression, indique que les vitesses de

libération du principe actif seront différentes comme on le suppose pour les lois de dissolution du type équation de Nernst [3] :

$$\frac{d c_e}{d t} = \frac{D S_g}{V \delta} (c_s - c_e) \quad (\text{I.1})$$

avec : D : coefficient de diffusion  
 $S_g$  : surface spécifique  
V : volume du solvant  
 $\delta$  : épaisseur du film fixé à la surface des particules (couche limite)  
 $c_e$  : concentration atteinte au temps t par une espèce dissoute (principe actif)  
 $c_s$  : concentration du principe actif à saturation.

Enfin l'étude de la résistance mécanique d'un comprimé, ou de sa cohésion, est nécessaire puisque la première qualité que demande l'utilisateur est que le compact ne se détériore pas, lors de son stockage ou de sa manipulation.

L'approche que nous adoptons, permet d'aborder le processus de compression comme une étape de procédé. Une poudre, soumise à la compression, subit un traitement qu'il est possible de résumer par la relation (I.2), en considérant F comme une propriété quelconque (porosité, surface spécifique, résistance mécanique) dont la variation sera exprimée par la somme suivante :

$$\Delta F = \int_0^{t_{op}} \frac{\partial F}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial t} dt + \int_{t_{op}}^{t_{1P}} \frac{\partial F}{\partial t} dt + \int_{t_{1P}}^{t_{20}} \frac{\partial F}{\partial t} dt + \int_{t_{20}}^{t_{30}} \frac{\partial F}{\partial t} dt \quad (\text{I.2})$$

Les bornes des intégrales représentent le temps. Un double indigage est effectué, le deuxième indice indiquant la pression initiale ou finale de chaque étape.

- ☛ La première intégrale, représente la variation de la propriété F (sous une contrainte P) due à l'avancée du poinçon consécutive à une augmentation de la contrainte programmée à une vitesse  $\left(\frac{\partial P}{\partial t}\right)$ . Cette vitesse sera appliquée à notre système pendant un temps  $t_{op}$  jusqu'à l'obtention de la pression P souhaitée.
- ☛ La seconde intégrale représente la variation isobare de la propriété F, sous une contrainte constante P, avec le temps. Ce palier de compression est appliqué pendant un temps  $(t_{1P} - t_{op})$  considéré comme suffisamment long pour atteindre un état proche de « l'état d'équilibre ».

*Il est clair qu'on ne peut parler ici d'état d'équilibre au sens habituel de la thermodynamique car les phénomènes de déformations sont irréversibles. Néanmoins, et par abus de langage, nous utiliserons par la suite les vocables « états d'équilibres » ou « états thermodynamiques ». Les états du système pulvérulent comprimé sous une pression P, sont obtenus après un temps supposé très long vis-à-vis des temps de*

*relaxation du système, états supposés caractérisés par une porosité et une surface données.*

- Le troisième terme intégral indique la variation de la propriété F due à un effet de relaxation par passage de la pression P à la pression atmosphérique.
- Le dernier terme intégral représente la variation de la propriété F à la pression atmosphérique durant une durée suffisamment longue pour atteindre un état d'équilibre. Ce terme représente en fait l'influence de l'élasticité de la substance.

Nous nous intéresserons successivement aux aspects « thermodynamique » et « cinétique » du phénomène de la compression en unifiant la problématique posée.

## **A. Etude de la compressibilité de produits purs. Effets de la pression sur les paramètres de texture**

---

La compressibilité ou aptitude d'une poudre à la densification dépend de plusieurs phénomènes : le réarrangement granulaire naturel initial appelé tassement ou celui consécutif à la fragmentation, et aux déformations élastique et plastique. L'ensemble de ces phénomènes peut être suivi par l'étude de paramètres texturaux macroscopiques tels que la porosité ou la surface spécifique, ou microscopiques, en fonction de la variable pression de consolidation (P).

Les cycles de compressibilité (suivi de la porosité sous contrainte) peuvent également apporter des informations sur les mécanismes de compaction.

### **A.1. Etude de type « thermodynamique ». Approche classique**

---

Habituellement, pour établir les relations entre l'évolution de propriétés des compacts et la pression appliquée, nous supposons que le comprimé est dans un état stable (« thermodynamique »). Or, nous avons vu (Introduction) que l'état thermodynamique n'était obtenu qu'après un temps très long, lorsque tous les effets de relaxation ont disparu, et que les autres variables physico-chimiques (pression de vapeur d'eau, composition de l'atmosphère ...) restent constantes. Cet état n'est en pratique jamais atteint et la plupart des relations ou modèles occulte ce problème. De plus, notre système n'est même pas renversable : on ne peut pas passer du compact à la poudre initiale en baissant la pression !!! Néanmoins, en première approximation, nous appellerons cet état l'état « thermodynamique », par abus de langage.

#### **A.1.1. Lois porosité-pression**

---

Les lois porosité-pression ont été très étudiées [4, 5]. Une force uniaxiale est appliquée sur un échantillon en poudre dans une matrice. Il en résulte une pression équivalente. Bien entendu, cette force est supposée également reportée sur l'ensemble de la surface. La hauteur du

poinçon permet de déterminer la porosité sous contrainte ( $n$ ) de l'échantillon. Il est également possible de mesurer la porosité sous état relaxé ( $\varepsilon$ ) et de comparer les deux valeurs obtenues, la différence étant due au phénomène d'élasticité.

Avec la pression, et sous contrainte, la porosité décroît. Depuis longtemps, ce phénomène a été observé ainsi qu'une loi apparemment exponentielle reliant la porosité à la pression par Tickell et coll. [5].

En revanche, et pour de fortes contraintes, une remontée de la porosité relaxée avec la pression est parfois observée [6]. Ce phénomène, relativement mineur sur la valeur absolue de la porosité, est néanmoins un signe alarmant de clivage avec pour conséquence une diminution de la résistance à la rupture. Les plans cristallins ont été fortement contraints, et les forces entre atomes sont fortement répulsives. Lors de la relaxation, plus le potentiel de répulsion est élevé, plus est grand le risque de propagation de rupture entre atomes.

#### A.1.1.1. Relations existantes

Un nombre très important de relations entre la pression et la porosité ont été postulées [4, 5]. Nous ne nous intéresserons en particulier qu'à deux d'entre elles parmi les plus connues et utilisées : celles de Heckel puis de Kawakita.

##### A.1.1.1.1. Relation de Heckel

Heckel [4] considère la densification de poudre comme équivalente à une réaction chimique du premier ordre dans laquelle les pores seraient le réactant.

La densification du produit est décrite par une loi de proportionnalité entre la dérivée de la compacité par rapport à la pression, et la fraction de vide (ou porosité) :

$$\frac{dC}{dP} = K (1 - C) \quad (I.3)$$

où :  $C$  est la densité relative, ou compacité  
 $P$  est la pression appliquée  
 $n = 1 - C$  est la porosité sous pression  
 $K$  est le coefficient de proportionnalité.

Après intégration, la relation suivante est obtenue :

$$\ln\left(\frac{1}{1 - C}\right) = K P + \ln\left(\frac{1}{1 - C_0}\right) \quad (I.4)$$

où  $C_0$  est la densité relative, ou compacité de la poudre, à pression nulle, c'est-à-dire :

$$n = \varepsilon_0 \exp(- K P) \quad (I.5)$$

où  $\varepsilon_0$  est la porosité initiale de la poudre. Mais devant la mauvaise correspondance de cette équation, Heckel préfère transformer le terme  $\ln \frac{1}{1 - C_0}$  en une constante A, se traduisant par la relation de la forme :

$$\ln\left(\frac{1}{1 - C}\right) = K P + A \quad (I.6)$$

c'est-à-dire :

$$n = e^{-A} e^{-K P} \quad (I.7)$$

où le terme  $e^{-A}$  est une constante ajustable d'après les données expérimentales.

Cette dernière expression (I.7) est valable pour les poudres métalliques sauf sous faibles pressions [4]. La forme mathématique de cette relation permet de linéariser la « densification » symbolisée par le terme  $\ln \frac{1}{1 - C}$  en fonction de la pression.

Le coefficient K a été par la suite considéré comme l'inverse de la pression moyenne d'écoulement  $P_y$ , directement relié à la plasticité de la poudre [8]. Ce phénomène prédominant en métallurgie [9], permet d'obtenir un accord suffisant entre résultats de l'expérience et ceux de l'équation (I.6).

Cependant pour les poudres pharmaceutiques, un phénomène supplémentaire est présent durant la compaction : la fragmentation de certains grains. Ainsi, le modèle de Heckel n'est plus tout à fait applicable à ce type de poudre. Malgré cet inconvénient majeur, de très nombreux auteurs utilisèrent et utilisent toujours cette relation [10, 11].

Néanmoins, certains auteurs (Humbert-Droz [12], Gonthier [13]) constatant les problèmes posés par l'équation de Heckel, la modifièrent.

Pour Humbert-Droz [12], l'équation (I.6) est modifiée en introduisant un paramètre de « fragmentation » :

$$\ln\left(\frac{1}{1 - C}\right) = K P + \ln\left(\frac{1}{1 - C_0'}\right) + B' \quad (I.8)$$

$C_0'$  est la densité correspondant à un état particulier de la poudre, déjà tassée dans la matrice. Cette valeur est obtenue à  $P = 0$  en utilisant une régression polynomiale de la partie de la courbe de Heckel correspondant aux basses pressions.

Le terme  $B'$  est alors proche de zéro lorsque la densification est due essentiellement à une déformation plastique. Il est d'autant plus élevé que la fragmentation est importante.

Gonthier [13], lui, modifie l'équation initiale de Heckel (I.7) en rajoutant un terme identique exponentiel :

$$n = K \exp(- B P) + \alpha \exp(- \beta P) \quad (\text{I.9})$$

avec :  $K = e^{-A}$

$B = K$  (Heckel)

$\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes de l'équation.

Cette relation, bien qu'empirique, permet une bonne représentation des données expérimentales au-delà de 50 bar.

A partir de constatations expérimentales, le paramètre  $\beta$  semble très supérieur au paramètre  $B$ . Ceci implique que pour les fortes pressions, le terme rajouté par Gonthier devient négligeable et qu'un comportement classique, du type relation de Heckel (I.7), est retrouvé.

Lorsque la pression est très faible, l'équation (I.9) devient :

$$n_0' = K + \alpha$$

où  $n_0'$  est cependant inférieur à la porosité initiale  $n_0$ , la différence étant due au tassement initial de la poudre. Ainsi la valeur  $n_0'$  semble proche de la valeur de la porosité correspondante à  $C_0'$  pour Humbert-Droz.

#### *A.1.1.1.2. Relation de Kawakita et autres relations*

---

Kawakita [14] propose une relation entre le degré de réduction du volume ( $D$ ) et la pression appliquée :

$$D = \frac{V_{a0} - V}{V_{a0}} = \frac{a b P}{1 + b P} \quad (\text{I.10})$$

avec :  $V_{a0}$  : volume initial apparent de la poudre

$V$  : volume du compact sous la pression  $P$

$a$  et  $b$  : constantes caractéristiques de la poudre comprimée.

La constante  $a$  est égale à la valeur  $D$  ( $D_\infty$ ) lorsque la pression est infiniment grande :

$$D_\infty = \frac{V_0 - V_\infty}{V_0} = a \quad (\text{I.11})$$

où  $V_\infty$  est le volume net de la poudre (ce qui revient à une porosité nulle pour des grains pleins). Dans ce cas là,  $a$  et  $\varepsilon_0$  se confondent.

La constante  $a$  est ainsi reliée à une propriété physique mesurable. En revanche, la constante  $b$  n'a pas de signification physique précise. Une expression de  $b$  est donnée par :

$$\frac{1}{b} = \frac{P(V - V_{\infty})}{V_0 - V} \quad (\text{I.12})$$

L'expression (I.10) peut être transformée en une relation porosité relaxée-pression :

$$\varepsilon = \frac{\left[ \frac{a b P}{1 + b P} - \varepsilon_0 \right] \frac{1}{\varepsilon_0 - 1}}{1 + \frac{1}{\varepsilon_0 - 1} \left[ \frac{a b P}{1 + b P} - \varepsilon_0 \right]} \quad (\text{I.13})$$

D'autres relations porosité-pression ont été établies et regroupées par Celik [7].

Rong De [15], après un travail similaire, a montré que toutes ces relations ont deux origines possibles, symbolisées par les équations différentielles suivantes :

$$\frac{dC}{dP} = K_1 \frac{C^{a_1}}{P^{b_1}} \quad (\text{I.14})$$

$$\frac{dC}{dP} = K_2 C^{a_2} (1 - C) \quad (\text{I.15})$$

En partant d'une relation (I.16) déduite des deux précédentes, l'équation de compaction (I.17) est obtenue pour un cas particulier des valeurs des constantes  $n_1$  et  $m_1$  ( $n_1 = 0$  et  $m_1 = A - 1$ ) :

$$\frac{dC}{dP} = K (1 - C) \frac{C^{n_1}}{P^{m_1}} \quad (\text{I.16})$$

$$\log \left[ \ln \frac{1 - C_0}{1 - C} \right] = A \log P + B \quad (\text{I.17})$$

Mais les résultats ne donnent pas vraiment satisfaction [11].

### ***A.1.1.2. Approche quasi-chimique***

---

Les modèles présentés ne rendant pas bien compte de l'évolution de porosité avec la pression appliquée, une nouvelle approche fondée sur une analogie quasi-chimique est proposée pour tenter de mieux quantifier ce phénomène.

La quasi-chimie s'applique à des entités à l'échelle de l'atome (ions, molécules, électrons, trous d'électrons) et permet d'écrire les mécanismes réactionnels mettant en jeu des solides. Le même formalisme est appliqué ici pour décrire à une échelle supérieure (échelle granulaire) les phénomènes de réactions touchant les grains et conduisant au compact.

Saint-Raymond [16, 17] a décrit un modèle pour expliquer l'évolution de la porosité en fonction de la pression de consolidation (Annexe I.1).

Dans le modèle que nous allons développer, nous reprenons les équations de base mais en changeant les hypothèses. Il est en particulier nécessaire de prendre en compte la variation du volume poreux intergranulaire relaxé  $V_{pe}$ , et donc de la porosité intergranulaire relaxée  $\varepsilon_e$  avec la pression. Mais d'autres phénomènes que la déformation plastique doivent être considérés pour expliquer la variation de porosité : par exemple le réarrangement granulaire consécutif à un réarrangement naturel des grains en début de compression ou un réarrangement à la suite de fractures granulaires. D'autre part, la déformation plastique a été modélisée [17] selon un processus tout ou rien. Mais une déformation progressive des grains peut aussi être envisagée.

### ☛ Mécanisme de réarrangement granulaire :

Pour un mécanisme de réarrangement granulaire donné, nous pouvons toujours exprimer la loi de disparition du volume poreux, évalué ci-dessous soit avec l'hypothèse d'une déformation en tout ou rien, selon un formalisme conduisant à la loi  $\varepsilon(P)$ , soit avec l'hypothèse d'une déformation progressive.

#### ✎ *Déformation des grains en tout ou rien :*

Le réarrangement granulaire, tel que nous le décrivons, regroupe plusieurs phénomènes :

- le réarrangement granulaire naturel qui intervient avant les processus de fragmentation et de déformation plastique (tassement),
- le réarrangement granulaire dû à la fragmentation. Lorsqu'un grain se casse, les fragments et les grains voisins, sous l'effet des contraintes locales, subissent un réarrangement,
- la déformation plastique : tout grain déformé donne lieu à une diminution de la porosité.

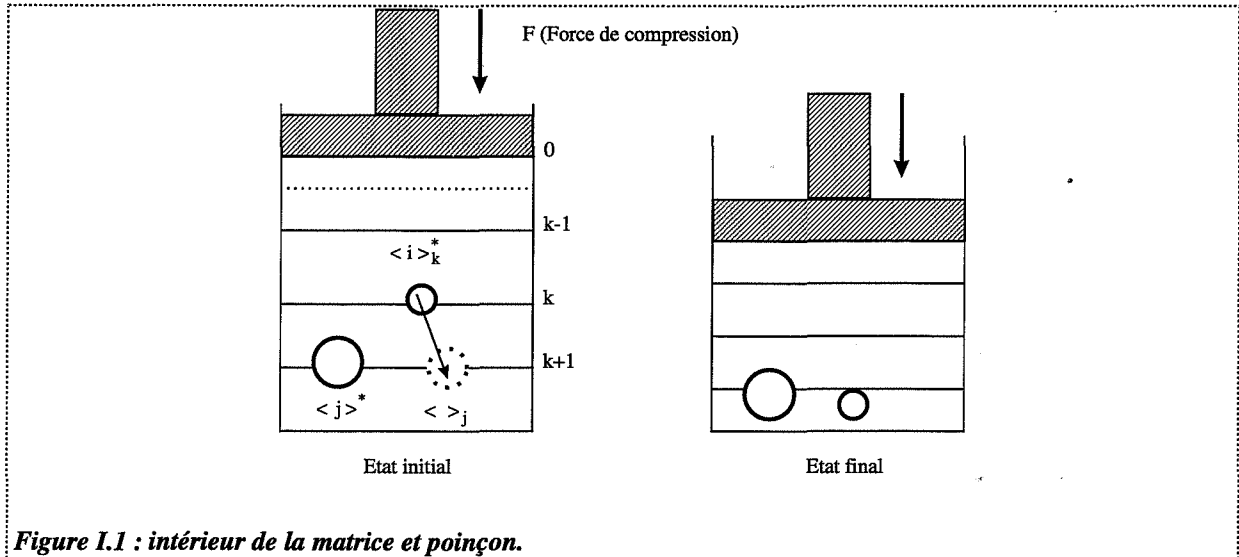
Etudions le mécanisme de réarrangements successifs des grains. La couche 0 (figure I.1) est à la surface du compact au niveau du poinçon. Les couches successives de matière sont numérotées dans le sens de la compression.

L'écriture quasi-chimique suivante sera adoptée avec un indice pour symboliser la couche où se trouve le grain, et deux pour les lacunes, pour préciser la couche et le type de grain de référence :

$$\langle i \rangle_k \equiv \langle i \rangle_k^* + \langle \rangle_{i,k} \quad (I.18)$$

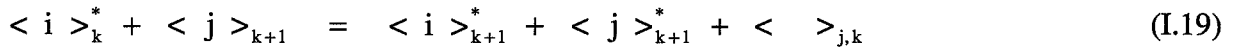
où :  $\langle i \rangle_k$  est un grain  $i$  associé à son volume poreux dans la couche  $k$ ,  
 $\langle i \rangle_k^*$  désigne la matière constituant le grain  $i$  dans la couche  $k$ ,  
 $\langle \rangle_{i,k}$  est le volume poreux associé au grain  $i$  dans la couche  $k$  (appelé aussi lacune).





**Figure I.1 : intérieur de la matrice et poinçon.**

Considérons un grain  $i$  dans une couche  $k$ . Sous l'effet de la pression, un glissement ou réarrangement du grain s'effectue vers la couche de rang supérieur  $k + 1$ . Dans cette couche, le grain  $i$  va se substituer à une lacune associée à un grain plus gros  $j$ . La figure I.1 montre les échanges de position entre lacunes et grains. L'écriture quasi-chimique de cette réaction est alors :

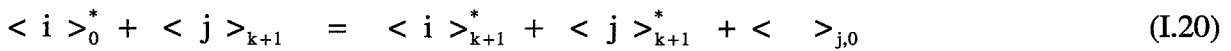


La lacune associée au grain  $j$  dans la couche  $k + 1$  est remontée au niveau  $k$  et la matière du grain  $i$  notée  $\langle i \rangle_k^*$  est passée au niveau  $k + 1$ .

Par processus itératif :

$$\begin{array}{l} \langle i \rangle_{k-1}^* + \langle \rangle_{j,k} = \langle i \rangle_k^* + \langle \rangle_{j,k-1} \\ \langle i \rangle_0^* + \langle \rangle_{j,1} = \langle i \rangle_1^* + \langle \rangle_{j,0} \end{array}$$

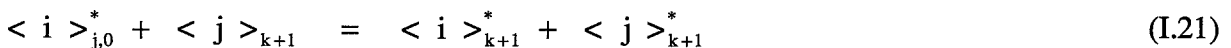
soit en sommant ces expressions :



Les lacunes arrivant à l'interface poinçon/empilement disparaissent par avancement du poinçon. Ceci s'écrit par la quasi-réaction :

$$\langle \rangle_{j,0} = 0$$

D'où la réaction-bilan suivante de compaction du grain  $j$  :



Après l'avancée du poinçon et l'élimination de la lacune, la couche  $k = 1$  se retrouve globalement translatée vers la base de la matrice d'une distance  $h$  telle que  $h A = V_{Lj}$  où  $A$  est l'aire du poinçon et  $V_{Lj}$  le volume de la lacune  $j$  : cela revient à dire que les centres des grains se décalent vers le côté opposé au poinçon et présentent un environnement différent (grains à déformation plastique plus marquée, ou grains voisins dont les positions ont été modifiées).

Finalement la disparition de lacunes peut s'opérer une à une par un mouvement concerté mettant en jeu deux grains et leurs deux lacunes associées. Dans le cas le plus général, le réarrangement s'effectue par ensemble de  $a$  lacunes selon :  $a < >_j = 0$ , ou en associant des lacunes de type différent ( $i$  et  $j$  par exemple).

### ✎ *Déformation progressive des grains :*

Cette déformation progressive sera décrite comme une réaction touchant au grain  $i$  passant d'un état de déformation  $\tau_1$  à un état de déformation  $\tau_2$  :

$$< i, \tau_1 > = < i, \tau_2 > + (\tau_2 - \tau_1) < >_i \quad (I.22)$$

$\tau_j$  est un paramètre géométrique représentant l'évolution de la déformation. Nous le définissons comme le rapport du volume déformé au volume déformable. La réaction de déformation partielle d'un gros grain  $j$  est équivalente à la déformation totale d'un petit grain  $i$ .

- $\tau = 0$  se réfère à un grain  $i$  non déformé,
- $\tau = 1$  à un grain  $i$  ayant atteint sa déformation maximum, c'est-à-dire sans surface de solide connecté à une porosité ouverte.

L'équation précédente (I.22) symbolise le passage d'un état 1 à un état 2 avec  $\tau_2 > \tau_1$ , et libération d'un volume poreux égal au produit de la variation du taux de déformation par le volume poreux associé à un grain  $i$  non déformé ( $< >_i$ ), fonction de la pression de consolidation appliquée.

Dans ce cas, l'empilement granulaire tout entier est partiellement compacté, avec des états de déformation fonctions du diamètre des grains. Les expressions des variables caractérisant les volumes poreux sont alors différentes de celles calculées dans le cas précédent.

Pour des grains se déformant partiellement, un bilan du même type peut être établi. En remplaçant tout le volume correspondant à un grain  $i$  par le même volume égal à la variation de volume de la partie déformée d'un grain quelconque  $j$  de la couche  $k + 1$ , il vient :

$$< i >_k^* + < j, \tau_1 >_{k+1} = < i >_{k+1}^* + < j, \tau_2 >_{k+1} + < >_{i,k}$$

Le volume associé à  $< >_{i,k}$  est égal au volume associé à  $(\tau_2 - \tau_1) < >_{j,k}$ .

La déformation partielle du grain  $j$  provoque le mouvement du grain  $i$  s'effectuant ici sans déformation du grain  $i$ , initiant ainsi la lacune qui va diffuser vers le poinçon : un grain  $\langle i \rangle_{k-1}^*$  peut alors occuper la position libre  $\langle \rangle_{i,k}$  et, de proche en proche, nous pourrions écrire finalement :

$$\langle \rangle_{i,0} = 0$$

Nous sommes ramenés au cas précédent, mais avec une autre étape d'initiation de lacune diffusante, et une diffusion véhiculée par les grains  $i$  non déformables. L'élimination de la lacune au contact du poinçon est la traduction d'une compaction locale partielle d'un grain  $j$  de l'empilement au niveau  $k + 1$ . Dans le cas précédent, il s'agissait d'un réarrangement de grains sans déformation, comme cela se produit en tout début de compression.

Enfin, le cas où tous les grains se déforment sous contrainte peut être traité de façon analogue, avec un mécanisme où tous les déplacements peuvent s'effectuer de façon concertée, suivant des quasi-réactions du type :

$$\langle i, \tau_3 \rangle_k + \langle j, \tau_1 \rangle_{k+1} = \langle i, \tau_4 \rangle_{k+1} + \langle j, \tau_2 \rangle_{k+1} + (\tau_4 - \tau_3) \langle \rangle_{i,k} + (\tau_2 - \tau_1) \langle \rangle_{j,k+1}$$

Les lacunes produites sont voisines, et après regroupement et diffusion, nous pouvons toujours écrire l'étape ultime d'annihilation sous la forme :

$$a \langle \rangle_{i,0} = 0 \quad (I.23)$$

#### A.1.1.2.1. Mise en équations. Loi de disparition des lacunes

Dans notre modèle de déformation tout ou rien,  $V_{pe}$  diminue sous l'effet de la pression selon une loi macroscopique à deux paramètres ( $Kr$  et  $a$ ),  $V_{pi}$  volume poreux intragranulaire restant par ailleurs constant. Une distribution de lacunes est associée à une distribution de taille de grains. Afin de simplifier la problématique, nous adoptons un modèle de champ moyen dans lequel des lacunes de volume moyen sont associées à des grains de taille moyenne. Nous cherchons une loi porosité-pression. Le paramètre pression est introduit par la vitesse de montée en pression. La vitesse de disparition des lacunes moyennes est proportionnelle à la vitesse de montée en pression et à la concentration en lacune  $C_{Lm}$  élevée à la puissance  $a$  suivant la loi (Annexe I.2) :

$$\frac{dC_{Lm}}{dt} = -K_{rm} C_{Lm}^a \frac{dP}{dt}$$

soit en adimensionnant le système :

$$d\left(\frac{V_{pe}}{V_{s0} + V_{pe}}\right) = -Kr \left(\frac{V_{pe}}{V_{s0} + V_{pe}}\right)^a dP \quad (I.24)$$

$V_{s0}$  désigne le volume de solide. L'indice zéro se rapporte au système initial.

### ☛ Expression de la porosité en fonction de la pression :

L'intégration de cette équation entre  $V_{pe0}$  et  $V_{pe}$  nous conduit à deux cas (respectivement a égal ou différent de 1). Les rapports  $\frac{V_{pe}}{V_{s0}}$  et  $\frac{V_{pe0}}{V_{s0}}$  sont déterminés par les équations de l'annexe I.1 (A.I.1.6), (A.I.1.7), (A.I.1.11) et (A.I.1.12).

Pour a différent de 1 :

$$\left( \frac{V_v}{(1 - \varepsilon_i)(1 - \varepsilon_e) + \varepsilon_e V_v} \varepsilon_e \right)^{1-a} - \left( \frac{1}{(1 - \varepsilon_{i0})(1 - \varepsilon_{e0}) + \varepsilon_{e0}} \varepsilon_{e0} \right)^{1-a} = Kr (a - 1) P \quad (I.25)$$

$\varepsilon_i$  est la porosité interne des grains, et  $V_v$  la fraction volumique de grains non compactés.

Pour a égal à 1 :

$$\left( \frac{V_v}{(1 - \varepsilon_i)(1 - \varepsilon_e) + \varepsilon_e V_v} \varepsilon_e \right) = \left( \frac{1}{(1 - \varepsilon_{i0})(1 - \varepsilon_{e0}) + \varepsilon_{e0}} \varepsilon_{e0} \right) \exp(-Kr P) \quad (I.26)$$

$\varepsilon_{i0}$  et  $\varepsilon_{e0}$  sont respectivement les porosités intra et intergranulaire de la poudre.

Un cas particulier important, celui des grains sans porosité interne ( $\varepsilon_i = 0$ ), peut être traité plus simplement, car alors la porosité globale  $\varepsilon$  s'obtient directement par les relations suivantes :

Pour a différent de 1 :

$$\varepsilon^{1-a} - \varepsilon_0^{1-a} = Kr (a - 1) P \quad (I.27)$$

Pour a égal à 1, on retrouve la forme de Heckel :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \exp(-Kr P) \quad (I.28)$$

#### A.1.1.2.2. Sensibilité des relations $\varepsilon(P)$ ou $n(P)$ aux variations des paramètres $Kr$ , $a$ et $\varepsilon_0$

Les équations (I.25), (I.26), (I.27) et (I.28) comportent deux paramètres  $Kr$  et  $a$ .

$Kr$  représente l'aptitude de la poudre à se réorganiser. Plus  $Kr$  est élevée, plus la poudre se réarrangera facilement ou en, d'autres termes, présente une meilleure compressibilité.  $Kr$  s'exprime en  $\text{MPa}^{-1}$ .

$a$  représente l'ordre fictif de la réaction quasi-chimique de disparition des lacunes associées aux grains. Si  $a = 1$ , la disparition est du premier ordre ; les grains se réarrangent individuellement les uns à la suite des autres selon le mécanisme traduit par l'équation (I.21).

Si  $a = 2$ , le réarrangement s'opère par ensemble de deux grains et de bilacunes. Pour des valeurs de  $a$  comprises entre 1 et 2, les deux mécanismes précédents combinés peuvent être envisagés. Des valeurs supérieures à 2 tradraient une évolution faisant intervenir plus de 2 lacunes par étape élémentaire.

Les équations comportent un paramètre supplémentaire qui est la porosité initiale de la poudre. Sa valeur peut être obtenue expérimentalement et dépend du mode de remplissage de la matrice. La figure I.2 indique que pour différentes valeurs de  $\epsilon_0$  (avec  $K_r$  et  $a$  identiques) et au-delà d'une certaine pression de consolidation (ici environ 100 MPa), la porosité ne dépend plus de  $\epsilon_0$ .

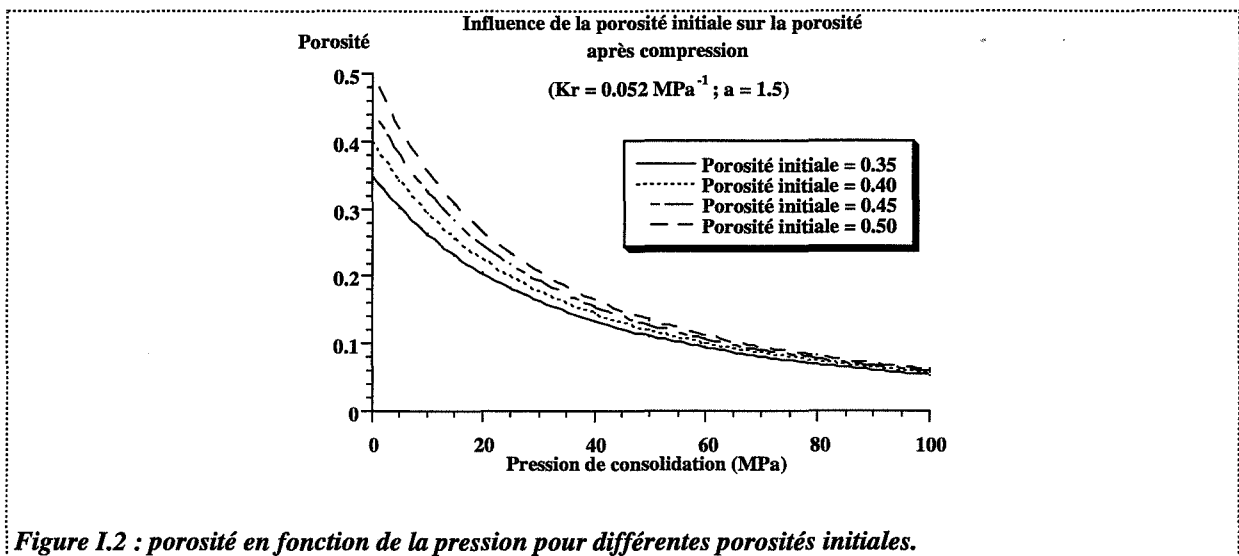


Figure I.2 : porosité en fonction de la pression pour différentes porosités initiales.

Les figures I.3 et I.4 indiquent les évolutions de la porosité en fonction de la pression de consolidation lorsqu'un seul paramètre varie.

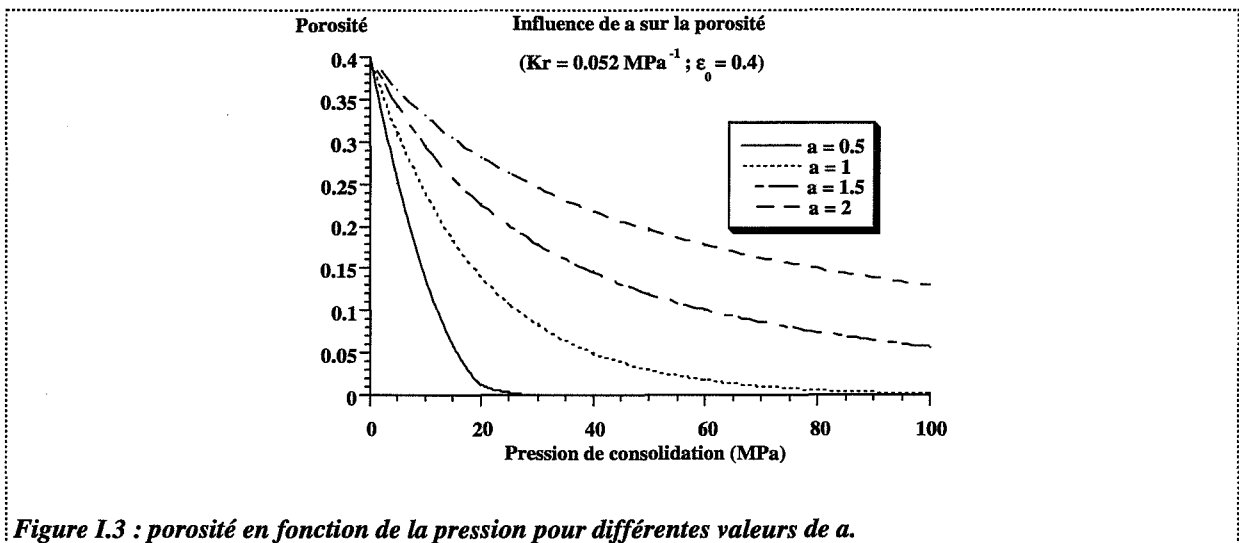


Figure I.3 : porosité en fonction de la pression pour différentes valeurs de  $a$ .

Pour  $K_r$  constant, et  $a$  croissant (figure I.3), une diminution moins marquée de la porosité est observée. Ainsi, plus le mécanisme de la réaction est complexe ( $a$  augmente), plus la diminution de la porosité sera faible.

Inversement pour  $a$  constant et  $K_r$  croissant (figure I.4), une diminution beaucoup plus forte de la porosité est observée. Une valeur de  $K_r$  élevée traduit la facilité que possède la poudre à se comprimer, grâce à l'ensemble des phénomènes physiques mis en jeu lors de la compression des poudres : fragmentation, déformation plastique et réarrangement granulaire par glissement des grains dans un ensemble granulaire non consolidé ou faiblement consolidé.

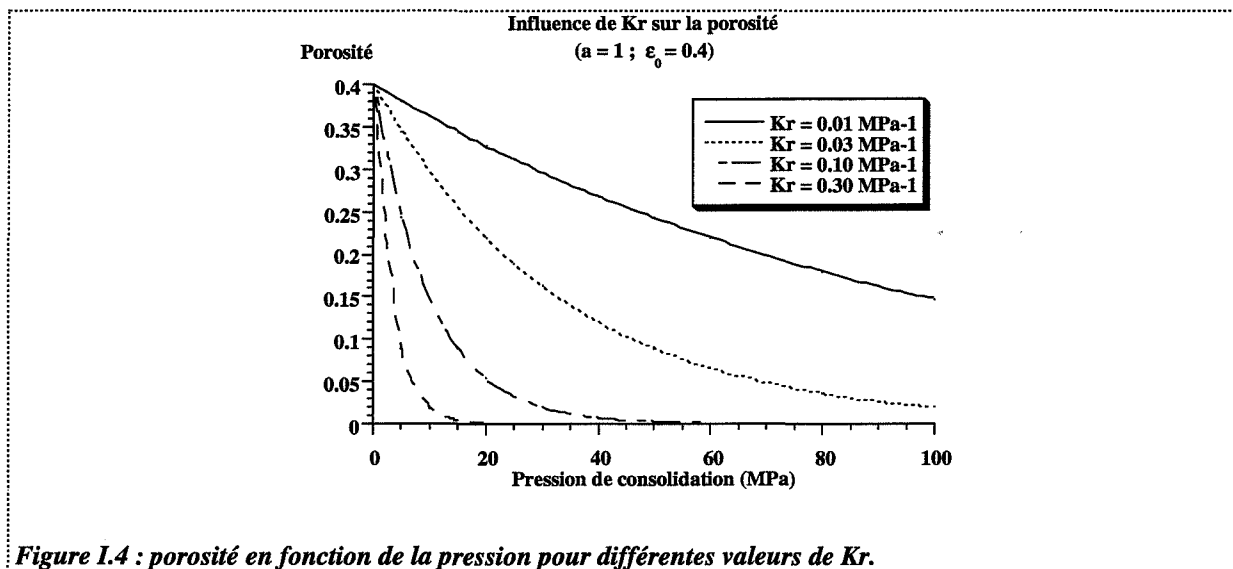


Figure I.4 : porosité en fonction de la pression pour différentes valeurs de  $K_r$ .

### A.1.2. Lois surface spécifique-pression

Les études de surface spécifique ou de porosité avec la pression sont les plus simples et constituent les principales caractérisations macroscopiques de la texture, avec la taille et la forme des grains [19].

Alors que les évolutions de la porosité avec la pression appliquée ont été étudiées aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental [4, 14, 17, 20, 18], les évolutions de la surface spécifique n'ont donné lieu qu'à très peu de recherches.

Les premiers travaux sur cette question ont été effectués par Higuchi [21, 22]. Cet auteur observe pour de nombreuses substances une augmentation rapide de la surface spécifique au premier stade de la compaction, indiquant la création de nouvelles surfaces au sein du compact, due à un phénomène de fragmentation des grains initiaux. Un maximum de surface spécifique est obtenu à une pression donnée, dépendant essentiellement de la substance comprimée. Au-delà de cette pression, une diminution de la surface spécifique est observée lorsque la pression appliquée augmente, due cette fois-ci à un phénomène de liaison à froid [21]. Pour plus de clarté, nous parlerons de déformation plastique.

Dans d'autres domaines, céramique ou métallurgique, seul le phénomène de déformation plastique est pris en compte. Il correspond à l'observation d'une décroissance de la surface spécifique avec la pression.

Enfin, un comportement différent de ceux évoqués a été observé par Armstrong et coll. [23]. Après la chute classiquement observée de la surface spécifique, une seconde remontée de la

surface est enregistrée pour des pressions supérieures à 250 MPa. Les substances présentant un tel comportement sont réputées être très élastiques ; l'allure de la courbe surface spécifique-pression de ces produits semble corrélée à la recouvrance élastique (§ A.3.).

### A.1.2.1. Relation existante. Modèle par éléments finis

A notre connaissance, il n'existe pas de relations entre la surface spécifique et la pression. Seuls Saint-Raymond et Thomas [16, 17] ont développé un modèle par éléments finis que nous avons sommairement décrit (§ A.1.1.2.).

La surface spécifique globale du système  $S_g$  soumis à la pression  $P$  est la somme des surfaces spécifiques intergranulaire  $S_{ge}(P)$  et intragranulaire  $S_{gi}(P)$  :

$$S_g(P) = \underbrace{S_{gi0} \sum_{i=0}^{n_c} \left(\frac{1+s}{s}\right)^{-i} N_{Ri}(P)}_{\text{surface intragranulaire}} + \underbrace{S_{ge0} \sum_{i=0}^{n_c} \left(\frac{1+s}{s}\right)^{-\frac{2}{3}i} N_{Ri}(P)}_{\text{surface intergranulaire}} \quad (I.29)$$

où :  $S_{gi0}$  et  $S_{ge0}$  sont respectivement les surfaces spécifiques intra et intergranulaire de la poudre initiale,  
 $n_c$  est le nombre de classes granulaires,  
 $s$  est le rapport de volume entre les grains fragmentés et ceux non encore fragmentés de la classe granulaire précédente,  
 $i$  est le numéro de la classe granulaire,  
 $N_{Ri}(P)$  est le nombre relatif de grains dans chaque classe granulaire  $i$  en fonction de la pression.

Le calcul de  $N_{Ri}(P)$  s'effectue en considérant deux phénomènes, fragmentation et déformation plastique. Le modèle fait intervenir deux paramètres  $K$  et  $B$  représentant respectivement l'aptitude à la fragmentation et à la déformation plastique.

Le système d'équations complexes obtenu ne peut se résoudre analytiquement. Les fonctions  $N_{Ri}(P)$  sont déterminées numériquement avec pour valeur initiale : à  $P = 0$ ,  $N_{R0} = 1$ , c'est-à-dire que tous les grains initiaux sont dans le même état, ni déformés, ni fragmentés.

Ce modèle permet également de calculer la porosité du système granulaire à la pression  $P$  en se basant sur les deux phénomènes physiques vus précédemment :

$$\varepsilon(P) = \frac{\frac{\varepsilon_e}{1 - \varepsilon_e} V_v(P) + \varepsilon_i V_v(P)}{\frac{\varepsilon_e}{1 - \varepsilon_e} V_v(P) + 1 - \varepsilon_i + \varepsilon_i V_v(P)} \quad (I.30)$$

### A.1.2.2. Nouveau modèle simplifié. Relation littérale entre surface spécifique, porosité et pression

---

Notre objectif est d'obtenir un modèle expliquant à la fois les variations de porosité et de surface spécifique en utilisant une approche plus simple que celle développée par Saint-Raymond, mais en se basant toujours sur des bilans de population [24].

#### A.1.2.2.1. Hypothèses

---

- Le milieu granulaire initial est composé de  $N_{R0}$  grains sphériques monodispersés symbolisé par  $\langle k \rangle^*$  (volume de solide par grain  $V_{gk}$ ) de rayon  $R_k$ , sans porosité interne. Chaque grain est entouré par un volume poreux symbolisé par  $\langle \rangle_k$ , égal quel que soit le grain considéré. D'où la relation :

$$\langle k \rangle = \langle k \rangle^* + \langle \rangle_k$$

- Les grains  $\langle k \rangle^*$  sont constitués de  $k$  cristallites « élémentaires » symbolisés par  $\langle 1 \rangle^*$  (volume de solide par grains 1 :  $V_{g1}$ ). Les grains  $\langle 1 \rangle^*$  sont supposés insécables, et obtenus par fragmentation des grains  $\langle k \rangle^*$ . Lorsque la pression augmente, le nombre  $N_k$  de grains  $\langle k \rangle^*$  diminue, à cause de la fragmentation ou de la déformation plastique et le nombre  $N_1$  de grains  $\langle 1 \rangle^*$ , augmente dans une première phase (issus de la fragmentation de grains  $\langle k \rangle^*$ ), puis diminue ensuite (le phénomène de déformation plastique devient prépondérant vis-à-vis de la fragmentation).

- Le milieu granulaire, dans un état donné, est composé de deux parties :

- un volume de solide  $C_i$  totalement compacté (sans porosité interne ou intragranulaire),
- un volume non compacté, dans lequel la porosité est égale à la porosité initiale de l'empilement granulaire.

L'étape de fragmentation (ou de fissuration) permet de former des cristallites  $\langle 1 \rangle^*$  d'après la réaction suivante (sans modification de volume poreux) :



où  $k_F$  est la constante de fragmentation ( $\text{MPa}^{-1}$ ).

Les variations des nombres de grains des deux classes granulaires  $dN_k$  et  $dN_1$  sont proportionnelles à l'incrément de pression  $dP$ , et respectivement proportionnelles à  $N_k$  et  $N_1$ .

Lorsque les surfaces de grains  $\langle k \rangle^*$  ou  $\langle 1 \rangle^*$  sont placées côte à côte, la déformation plastique permet de diminuer la surface globale, et les grains passent dans le volume totalement compacté. Les lacunes ( $\langle \rangle_k$ , volume poreux  $V_{pgk}$ ) ou ( $\langle \rangle_1$ , volume poreux  $V_{pg1}$ ) associées à chaque type de grains ( $\langle k \rangle^*$ ) ou ( $\langle 1 \rangle^*$ ) sont annihilées selon les réactions :



$$\langle k \rangle \rightarrow 0 \quad \text{et} \quad \langle 1 \rangle \rightarrow 0$$

A chaque incrément de pression, le volume poreux associé au grain  $\langle k \rangle^*$  décroît d'une quantité  $V_{pgk} dN_k$  et le volume poreux associé au grain  $\langle 1 \rangle^*$  diminue de la quantité  $V_{pg1} dN_1$ . La variation  $dV_{pe}$  du volume poreux peut être considérée comme la somme des deux termes précédents :

$$dV_{pe} = V_{pgk} dN_k + V_{pg1} dN_1$$

☛ **Variations dues au phénomène de fragmentation ou de fissuration (F) :**

D'après la réaction (I.31) :

$$(dN_1)_F = -k (dN_k)_F$$

avec :

$$(dN_k)_F = -k_F N_k dP \quad (I.32)$$

et :

$$(dN_1)_F = k_F k N_k dP \quad (I.33)$$

Chaque grain  $\langle k \rangle$  présentant un volume poreux  $k$  fois plus grand que celui du grain  $\langle 1 \rangle$ , nous pouvons écrire :

$$V_{pgk} = k V_{pg1} \quad (I.34)$$

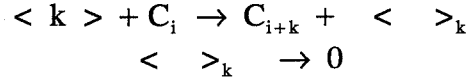
L'intégration des relations (I.32) et (I.33) donne l'évolution des deux classes granulaires ( $N_k$  et  $N_1$ ) avec la pression appliquée  $P$ , en ne considérant que le phénomène de fragmentation (F).

☛ **Variations dues à la déformation plastique (DP) : passage dans le compact :**

Deux cas peuvent être considérés, car le développement de la partie compactée peut à la fois être dû à l'incorporation d'un grain  $\langle k \rangle$  ou d'un grain  $\langle 1 \rangle$ . Les réactions suivantes expliquent l'absorption par le compact  $C_i$  de grains  $\langle k \rangle$  ou  $\langle 1 \rangle$ . Le résultat est un compact plus grand  $C_{i+k}$  ou  $C_{i+1}$  :



et ces réactions peuvent être considérées comme l'addition de deux réactions. Ainsi, (I.35) est la succession de :



Les deux réactions (I.35) et (I.36) sont caractérisées par des vitesses de réaction différentes,  $k_{ck}$  et  $k_{c1}$  ( $\text{MPa}^{-1}$ ). Nous supposons, de même qu'en fragmentation, que les lois de variations de  $N_k$  et  $N_1$  pour des déformations plastiques (DP) suivent des lois du premier ordre :

$$\left( \frac{dN_k}{dP} \right)_{DP} = -k_{ck} N_k \quad \text{et} \quad \left( \frac{dN_1}{dP} \right)_{DP} = -k_{c1} N_1$$

L'intégration de ces relations permet d'avoir l'évolution des deux classes granulaires  $N_k$  et  $N_1$  pour le phénomène de passage dans le compact.

#### A.1.2.2.2. Equations constitutives

---

Les variations globales de  $N_k$  et  $N_1$  seront exprimées par :

$$dN_k = \left( \frac{dN_k}{dP} \right)_F + \left( \frac{dN_k}{dP} \right)_{DP} = -\left( k_F + k_{ck} \right) N_k dP$$

et :

$$dN_1 = \left( \frac{dN_1}{dP} \right)_F + \left( \frac{dN_1}{dP} \right)_{DP} = \left( k_F k N_k - k_{c1} N_1 \right) dP$$

L'intégration des expressions précédentes conduit à :

$$N_k = N_{k0} e^{-(k_F + k_{ck})P} \quad \text{(I.37)}$$

et :

$$N_1 = \frac{N_{k0} k k_F e^{-k_{c1}P}}{k_{c1} - k_F - k_{ck}} \left[ e^{(k_{c1} - k_F - k_{ck})P} - 1 \right] \quad \text{(I.38)}$$

Remarque : Conditions limites :

$$\begin{array}{lll} P = 0 & N_1 = 0 & N_k = N_{k0} \\ P \rightarrow \infty & N_1 \rightarrow 0 & N_k \rightarrow 0 \end{array}$$

La surface spécifique (surface développée par unité de masse),  $S_g$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), est définie comme :

$$S_g = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{S_i N_i}{V_0 N_0 \rho}$$

Le milieu granulaire étant constitué de deux classes de sphères, la surface spécifique s'écrit simplement :

$$S_g = \frac{4 \pi R_k^2 N_k + 4 \pi R_1^2 N_1}{\rho N_{k0} \frac{4}{3} \pi R_k^3} \quad (I.39)$$

où :  $\rho$  ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) représente la masse volumique du solide de départ,  
 $R_1$  (m) sont les rayons de chaque grain  $\langle 1 \rangle$  ou  $\langle k \rangle$ .

La conservation de la masse (I.34) permet d'obtenir une relation entre  $R_1$  et  $R_k$  :

$$R_1 = k^{-1/3} R_k \quad \text{et} \quad k = \left( \frac{R_k}{R_1} \right)^3$$

Dans ce cas, l'équation (I.39) devient :

$$S_g = \frac{3}{\rho R_k} \left[ \frac{N_k}{N_{k0}} + k^{-2/3} \frac{N_1}{N_{k0}} \right]$$

En considérant les relations (I.37) et (I.38) :

$$S_g = \frac{3}{\rho R_k} \left[ e^{-(k_F + k_{ck})P} + \frac{k^{1/3} k_F e^{-k_{cl}P}}{k_{cl} - k_F - k_{ck}} \left[ e^{(k_{cl} - k_F - k_{ck})P} - 1 \right] \right] \quad (I.40)$$

Remarque : Conditions limites :

$$\begin{aligned} P = 0 & \quad \Rightarrow \quad S_g = \frac{3}{\rho R_k} = S_{g0} \\ P \rightarrow \infty & \quad \Rightarrow \quad S_g \rightarrow 0 \end{aligned}$$

$S_{g0}$  ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) est la surface spécifique initiale de la poudre.

Le phénomène de déformation plastique est le seul phénomène, d'après nos hypothèses, à assurer une diminution de porosité. Par conséquent, le volume poreux global ( $V_{pe}$ ) aura pour variation :

$$dV_{pe} = V_{pgk} (dN_k)_{DP} + V_{pg1} (dN_1)_{DP}$$

Au cas où la fragmentation est suivie d'un réarrangement, on pourrait écrire aussi un terme  $(dN_k)_F \Delta V_{pe}(P)$ . La difficulté de formuler  $\Delta V_{pe}$  et l'importance jugée secondaire d'un tel terme, nous ont conduit à ne pas en tenir compte. La relation entre le volume poreux et la porosité  $\varepsilon$  s'écrit alors simplement :

$$\frac{V_{pe}}{V_{s0}} = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \quad (I.41)$$

où  $V_{s0}$  est le volume de solide initial.

D'après cette définition, il est possible d'obtenir :

$$\frac{V_{pgk}}{V_{gk}} = \frac{\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} = \frac{V_{pg1}}{V_{g1}} \quad (I.42)$$

où  $\varepsilon_0$  est la porosité initiale.

D'après les relations (I.34), (I.41) et (I.42) :

$$\frac{d\left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}\right)}{\left(\frac{\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0}\right)} = \frac{N_k}{N_{k0}} k_{ck} dP + \frac{N_l}{N_{k0}} \frac{k_{cl}}{k} dP$$

Ce qui conduit après intégration à :

$$\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} = \frac{\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} \left[ \frac{1}{k_F + k_{ck}} \left[ k_{ck} + \frac{k_{cl} k_F}{k_{cl} - k_F - k_{ck}} \right] e^{-(k_F + k_{ck})P} - \frac{k_F}{k_{cl} - k_F - k_{ck}} e^{-k_{cl}P} \right] \quad (I.43)$$

Remarque : Conditions limites :

$$\begin{aligned} P = 0 & \Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_0 \\ P \rightarrow \infty & \Rightarrow \varepsilon \rightarrow 0 \end{aligned}$$

#### A.1.2.2.3. Influence des diverses constantes du modèle

Les deux expressions littérales  $\varepsilon(P)$  et  $S_g(P)$  font intervenir quatre paramètres :  $k$ ,  $k_F$ ,  $k_{ck}$  et  $k_{cl}$ . Ces paramètres caractérisent :

- la fragmentation ( $k_F$  et  $k$ ),
- la déformation plastique ( $k_{ck}$  et  $k_{cl}$ ).

Pour déterminer l'influence de ces différents paramètres, le système suivant (tableau I.1) a été pris comme référence et nous avons fait varier chacun des paramètres en gardant les autres constants.

$k_F$ (MPa <sup>-1</sup> )	$k$	$k_{ck}$ (MPa <sup>-1</sup> )	$k_{cl}$ (MPa <sup>-1</sup> )	$\varepsilon_0$
0,0042	2154	0,0102	0,0016	0,36

**Tableau I.1 : paramètres de référence.**

### Paramètres de fragmentation :

$k$  est le nombre de cristallites  $\langle 1 \rangle^*$  compris dans un grain initial  $\langle k \rangle^*$ . Ce paramètre n'a pas d'influence sur la porosité, puisque cette propriété est strictement indépendante de  $k$  (I.43).

Dans ce cas (figure I.5), la surface spécifique est pratiquement proportionnelle à  $k^{1/3}$ , conformément à (I.40).

Remarque : *Le phénomène symétrique de la fragmentation, c'est-à-dire l'agrégation, peut être traité par ce modèle en considérant des valeurs de  $k$  inférieures à 1, traduisant l'association d'espèces  $\langle 1 \rangle^*$  pour former des espèces  $\langle k \rangle^*$  : la surface spécifique, dans ce cas, décroîtrait immédiatement.*

$k_F$  ( $\text{MPa}^{-1}$ ), la constante de fragmentation, a une influence similaire à la constante  $k$  sur la surface spécifique (figure I.6). Une faible valeur de  $k_F$  donne une porosité plus faible. En fait, dans ce cas, au-dessous de 50 MPa, la porosité ne dépend quasiment pas de  $k_F$ .

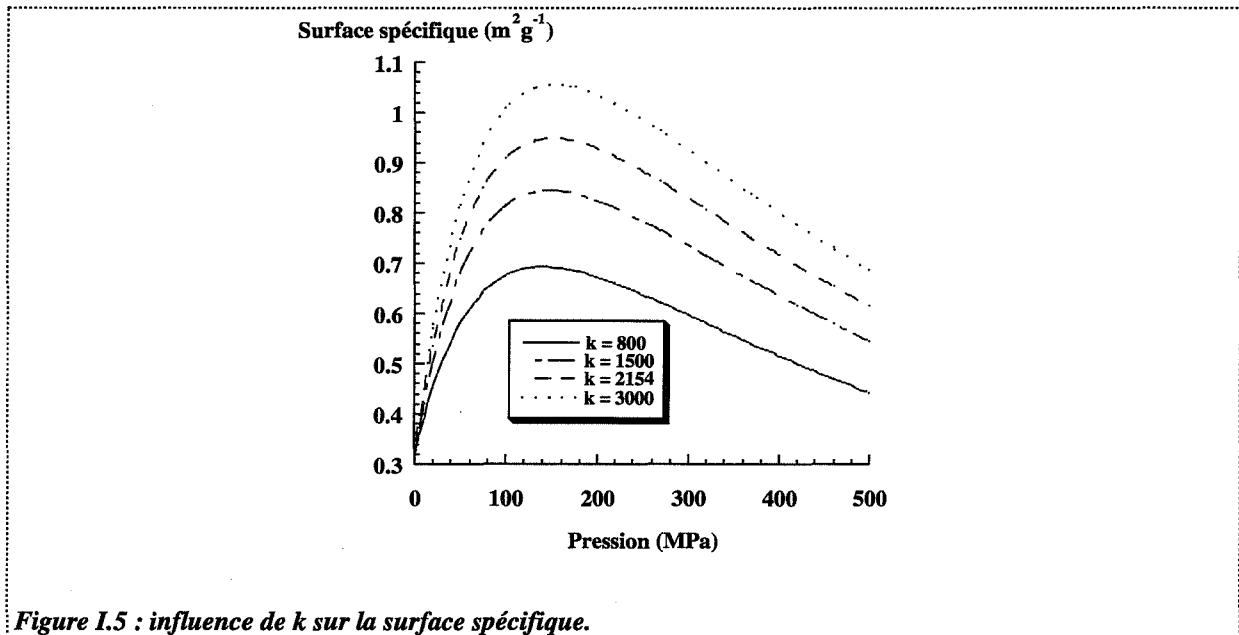


Figure I.5 : influence de  $k$  sur la surface spécifique.

Dans nos hypothèses, la fragmentation n'a pas d'influence directe sur l'évolution de la porosité. Or, la figure I.6 souligne que pour de fortes pressions, l'influence de  $k_F$  est non négligeable. En fait, lorsque  $k_F$  varie, les évolutions des classes granulaires  $N_k$  et  $N_1$  sont sensibles (figure I.7), et comme les constantes de déformation plastique  $k_{ck}$  et  $k_{c1}$  sont différentes, le passage des grains  $\langle k \rangle^*$  ou  $\langle 1 \rangle^*$  dans le compact s'effectue de façon non identique.

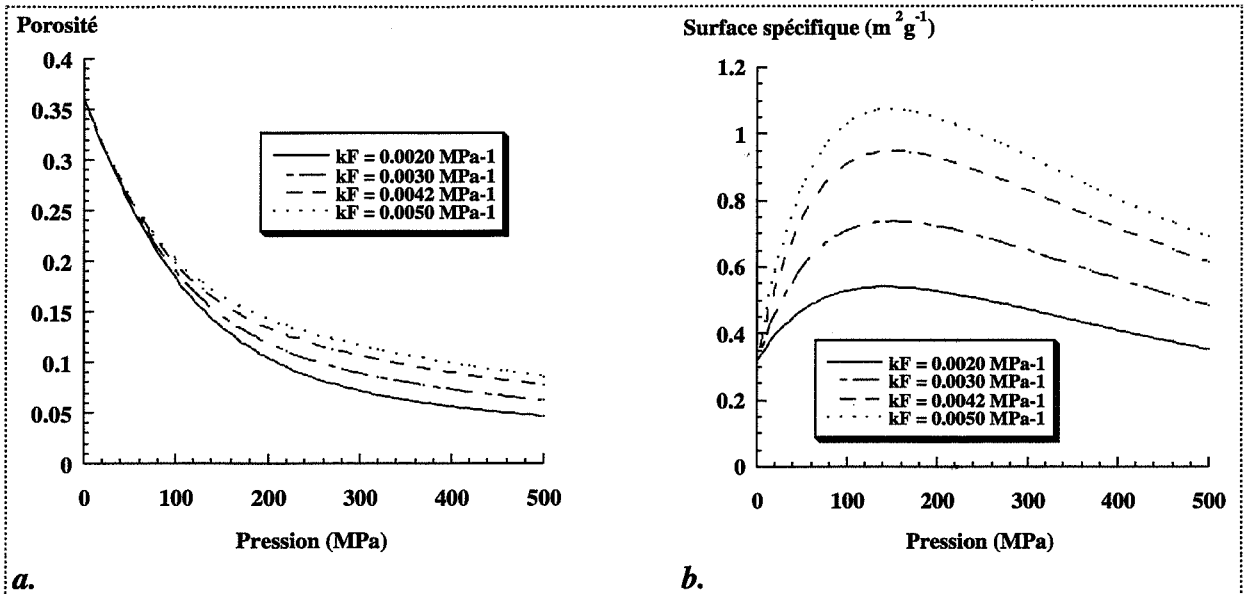


Figure 1.6 : influence de  $k_F$  sur la porosité et la surface spécifique.

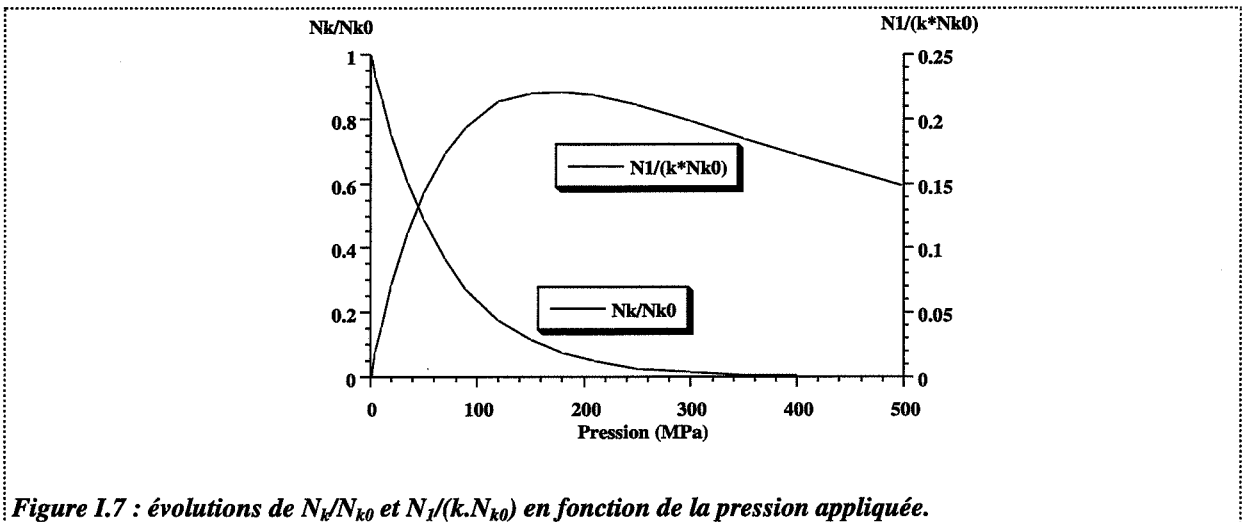
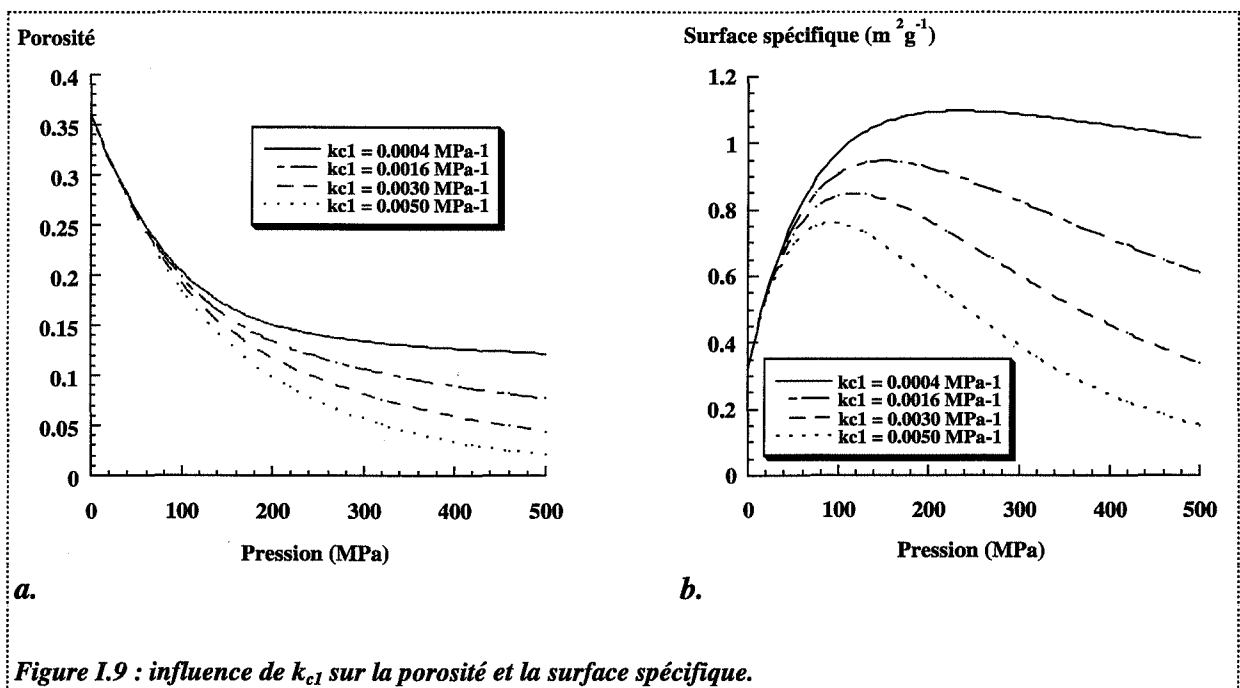
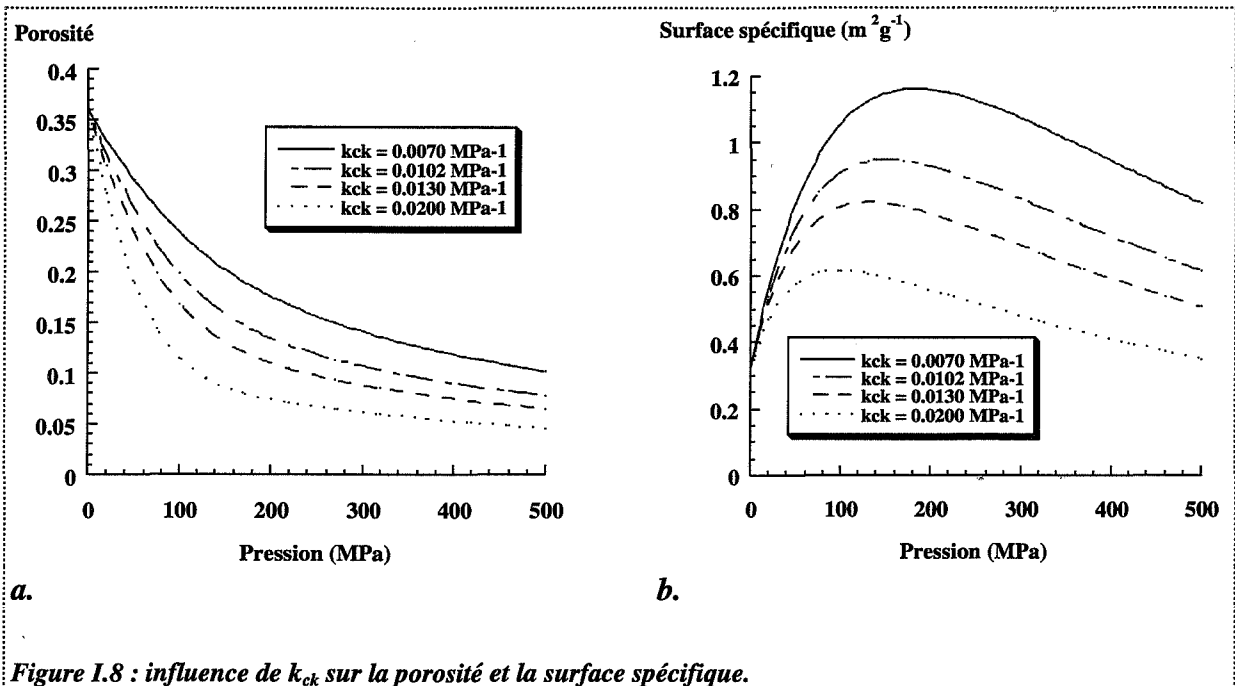


Figure 1.7 : évolutions de  $N_k/N_{k0}$  et  $N_l/(k.N_{k0})$  en fonction de la pression appliquée.

☛ Paramètres de déformation plastique :

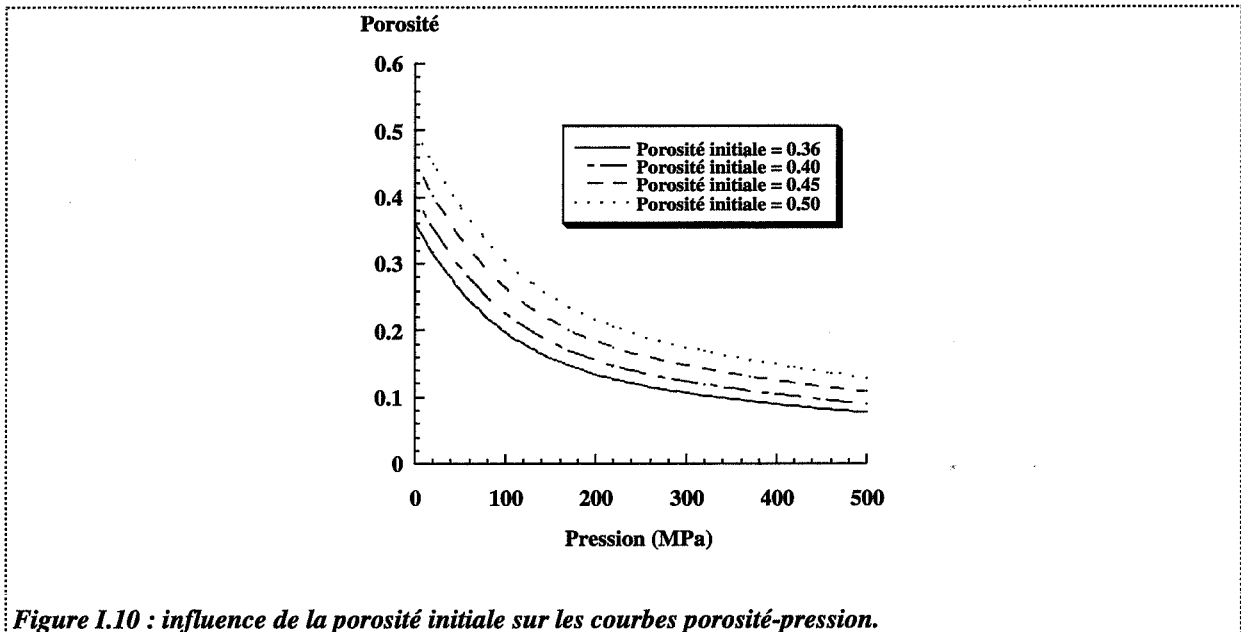
$k_{ck}$  ( $\text{MPa}^{-1}$ ) et respectivement  $k_{c1}$  ( $\text{MPa}^{-1}$ ), sont définis comme des vitesses de réaction pour le passage dans le compact de grains  $\langle k \rangle^*$  ou  $\langle 1 \rangle^*$ .

La surface spécifique, de même que la porosité, évolue avec la pression de façon similaire quelle que soit la constante,  $k_{ck}$  ou  $k_{c1}$  (figures I.8 et I.9).



☛ **Influence de la porosité initiale  $\epsilon_0$  :**

La figure I.10 souligne le fait que la porosité initiale a une forte influence sur l'évolution de la porosité avec la pression.



### A.1.2.3. Comparaison de ce modèle avec le modèle quasi-chimique

Le modèle quasi-chimique développé (§ A.1.1.2.) permet d'interpréter l'évolution de la porosité avec la pression grâce essentiellement au paramètre  $K_r$ , qui intègre tous les phénomènes physiques de la compaction, c'est-à-dire les réarrangements consécutifs à la déformation ou à la fragmentation  $K_r = K_r(k_{c1}, k_{ck}, k_F, k)$ .

Les constantes du modèle développé au § A.1.2.2. sont relatives à chaque phénomène et permet de décrire les phénomènes de la compaction de façon plus approfondie. Il met en avant deux groupes de paramètres :  $k$  et  $k_F$  liés à la fragmentation,  $k_{ck}$  et  $k_{c1}$  liés aux déformations plastiques. Ainsi, ce modèle, plus complexe que le modèle précédent, est le seul capable de représenter simultanément les variations de porosité et les variations des surfaces spécifiques.

## A.2. Etude de type « cinétique ». Influence de la vitesse du poinçon et du temps de maintien à une pression P fixée

Le facteur temps présente un impact économique énorme, justifiant ainsi son étude. Ce paramètre du procédé s'avère très important sur les propriétés finales du compact. Le facteur temps intervient sur les 4 termes de l'intégrale définie dans l'introduction de ce chapitre. Nous nous limiterons à l'étude de deux variables :

- ☛ l'influence de la vitesse de montée en pression (terme intégral 1),
- ☛ l'influence du temps de contact sous pression ( $t_{1P}$ ) en gardant constantes les autres variables opératoires (terme intégral 2).

Les paramètres que nous étudions ont déjà fait l'objet de travaux [25, 26] soulignant leurs fortes influences sur les propriétés des comprimés obtenus.



## A.2.1. Lois porosité-temps

---

### A.2.1.1. Influence de la vitesse

---

Le paramètre vitesse de compression est très étudié [27] sur différentes presses de type industriel. Les produits pharmaceutiques sont à la fois sensibles aux phénomènes de fragmentation et de déformation plastique, mais dans des proportions variables. Or, les composés [27] totalement ou partiellement fragmentaires ne présentent pas de sensibilité à la vitesse de compression. Ainsi, l'étude de ce paramètre semble utile à la détermination du mécanisme dominant [28] pour une poudre (de texture contrôlée) donnée. Ceci permet d'approcher le problème des mélanges binaires où les deux composés se densifient de façon opposée [29].

### A.2.1.2. Influence du temps de maintien à une pression $P$ fixée. Approche quasi-chimique

---

L'objectif est ici d'obtenir un modèle fondé sur des considérations quasi-chimiques permettant d'interpréter les évolutions de porosité avec le temps de maintien à une pression  $P$ . Il s'agit de faire varier le temps de maintien  $t_{IP}$  défini dans l'introduction (équation I.2), en gardant toutes les autres variables temporelles constantes.

#### A.2.1.2.1. Hypothèses

---

Nous présentons une nouvelle approche des phénomènes cinétiques intervenant quand le système est maintenu dans des conditions de pression uniaxiale isobare, après une montée en pression rapide effectuée en matrice cylindrique dans des conditions reproductibles (vitesse de déplacement du poinçon constante par exemple), amenant le système granulaire dans des conditions « hors équilibre » particulières.

Ainsi, arrivé à une pression  $P$  donnée, un état de porosité donnée est obtenu instantanément (ce n'est pas un état « thermodynamique »). Lorsque la pression de consolidation est maintenue constante, une diminution de porosité est observée que nous proposons de modéliser par une analogie cinétique. La réaction suivante correspond à la disparition progressive des lacunes par réarrangement du système granulaire consécutif aux phénomènes déjà vus :

$$a < >_{i,0} = 0 \quad (I.23)$$

Deux résolutions analytiques sont obtenues selon la valeur de  $a$  ( $a = 1$ , loi du premier ordre et  $a = 2$ , loi du second ordre).

#### A.2.1.2.2. Mise en équations. Réaction d'annihilation de lacunes du premier et du second ordre

---

Lorsque la réaction d'annihilation des lacunes est du premier ordre ( $a = 1$ ), la vitesse isobare de cette réaction quasi-chimique s'exprime par :

$$-\frac{dC_{tP}}{dt} = k_{1P} C_{tP} - k_{2P} \quad (I.44)$$

où :  $C_{tP}$  est la concentration en lacune à tout instant  $t$  sous la pression  $P$   
 $k_{1P}, k_{2P}$  sont les constantes de vitesse respectivement de consommation et de production des lacunes sous la pression  $P$ .

Après l'intégration entre  $C_{0P}$ , concentration initiale à  $t = 0$  (sous la pression  $P$ ), et  $C_{tP}$ , concentration à un temps quelconque (sous la pression  $P$ ), et en posant :

$$\frac{k_{2P}}{k_{1P}} = C_{\infty P} \quad (I.45)$$

où  $C_{\infty P}$  est la concentration en lacunes pour un temps infini (sous  $P$ ), c'est-à-dire la concentration « d'équilibre », l'équation suivante est obtenue :

$$C_{tP} = C_{\infty P} + (C_{0P} - C_{\infty P}) e^{-k_{1P}t} \quad (I.46)$$

Or, par définition, si  $V_m$  est le volume molaire des lacunes, nous pouvons écrire :

$$C_{tP} = \frac{\varepsilon_{tP}}{V_m} \quad C_{0P} = \frac{\varepsilon_{0P}}{V_m} \quad C_{\infty P} = \frac{\varepsilon_{\infty P}}{V_m}$$

D'où la loi de porosité du premier ordre :

$$\varepsilon_{tP} = \varepsilon_{\infty P} + (\varepsilon_{0P} - \varepsilon_{\infty P}) e^{-k_{1P}t} \quad (I.47)$$

N.B. :  $\varepsilon_{0P}$  est fonction des conditions initiales sous lesquelles le système a atteint la pression  $P$ .

Lorsque la réaction d'annihilation des lacunes est du second ordre ( $a = 2$ ), l'équation cinétique suivante est alors obtenue :

$$-\frac{dC_{tP}}{dt} = k_{1P} C_{tP}^2 - k_{2P} \quad (I.48)$$

avec :

$$\frac{k_{2P}}{k_{1P}} = C_{\infty P}^2 \quad (I.49)$$

L'équation reliant la porosité et le temps devient :

$$\epsilon_{tP} = \frac{\epsilon_{\infty P} \left( 1 + A e^{-2 \frac{k_{1P}}{v_m} \epsilon_{\infty P} t} \right)}{1 - A e^{-2 \frac{k_{1P}}{v_m} \epsilon_{\infty P} t}} \quad (I.50)$$

avec :

$$A = \frac{\epsilon_{0P} - \epsilon_{\infty P}}{\epsilon_{0P} + \epsilon_{\infty P}} \quad \text{et} \quad \epsilon_{\infty P} = \epsilon_{\infty P} (\epsilon_{00}, \text{ et } P)$$

Pour des ordres de réactions différents de 1 ou 2, il n'est pas possible d'obtenir de relations analytiques simples, mais une résolution numérique reste toujours possible.

#### A.2.1.2.3. Influence du paramètre $k_{1P}$ de l'équation du premier ordre sur $\epsilon(t)$ à $P$ fixé

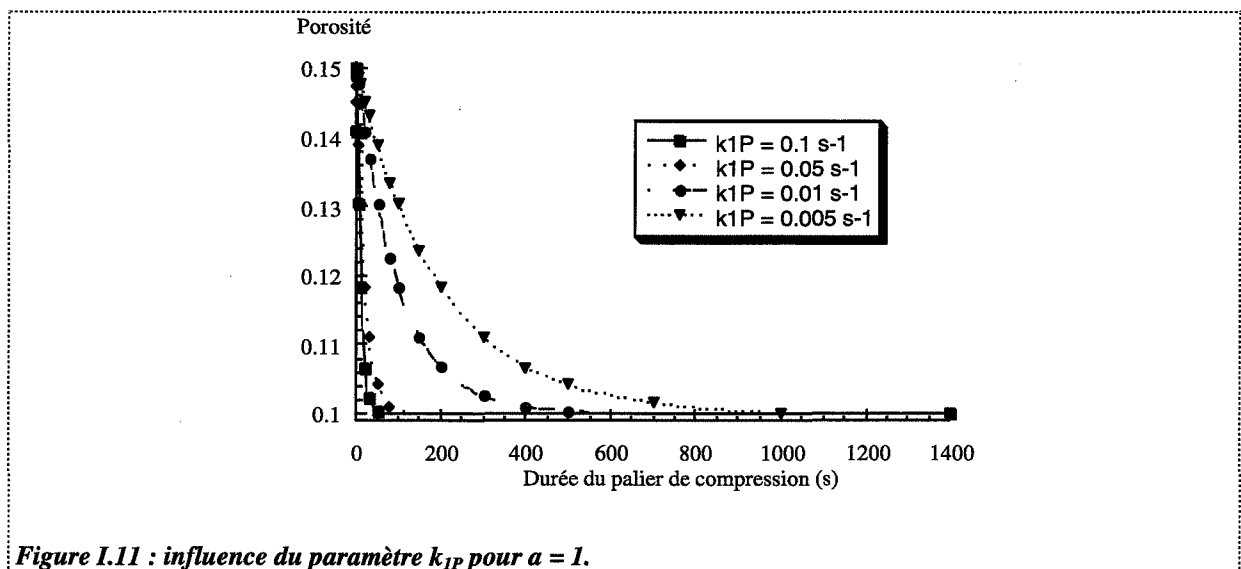
La figure I.11 donne l'évolution de la porosité avec le temps de contact à une pression  $P$ , en faisant varier  $k_{1P}$  pour  $a = 1$ .

Les conditions de cette simulation numérique sont :

$$P = 100 \text{ MPa}$$

$$\epsilon_{0P} = 0,15$$

$$\epsilon_{\infty P} = 0,10$$



L'équilibre « thermodynamique » est atteint d'autant plus vite que la constante de vitesse  $k_{1P}$  est élevée.

#### A.2.1.2.4. Influence du paramètre $k_{1P}/V_m$ de l'équation du deuxième ordre sur $\varepsilon(t)$ à P fixé

Les valeurs de  $k_{1P}$  et  $V_m$  sont deux paramètres de l'équation que nous regroupons en un seul paramètre :  $k_{1P}/V_m$ . Lorsque la valeur de ce paramètre varie (figure I.12), l'évolution de la porosité en fonction du temps de contact à la pression P, est obtenue. Les conditions de simulation de ces courbes sont les mêmes que pour le § A.2.1.2.3.

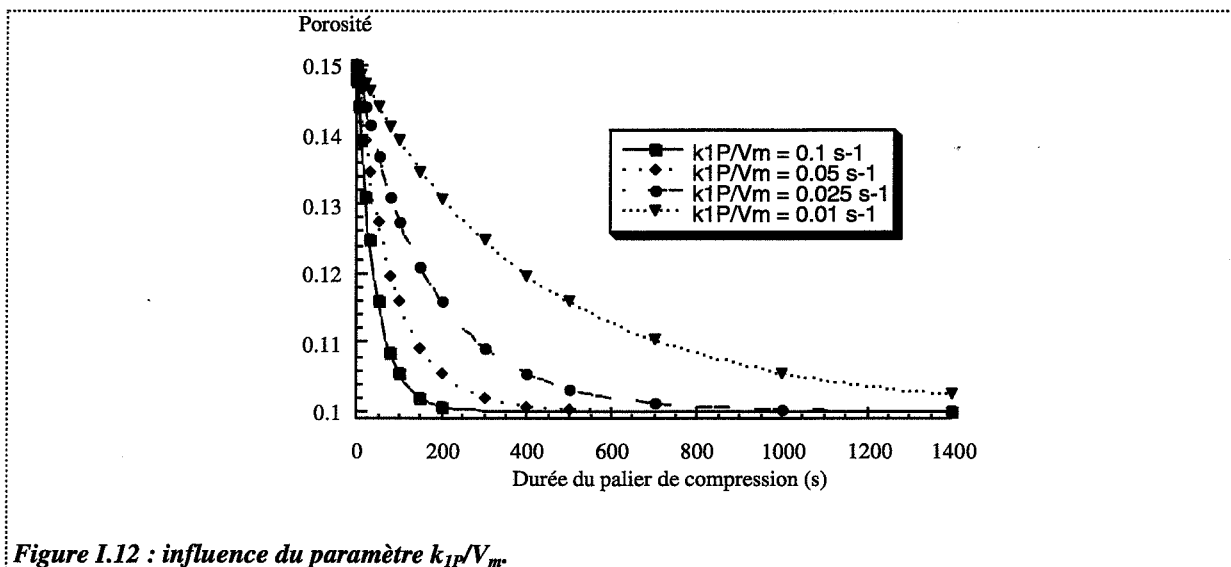


Figure I.12 : influence du paramètre  $k_{1P}/V_m$ .

Nous constatons que l'équilibre thermodynamique est plus vite atteint lorsque la constante de vitesse  $k_{1P}/V_m$  est élevée.

#### A.2.1.2.5. Evolution du paramètre $k_{1P}$ avec la pression

En cinétique classique, homogène ou hétérogène, la constante de vitesse  $k_A$  évolue avec la température T selon la loi d'Arrhénius (I.51) :

$$k_A = A e^{-\frac{B}{T}} \quad (I.51)$$

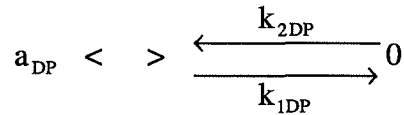
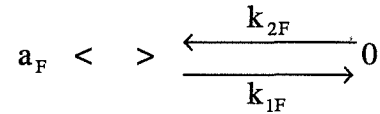
où A et B, différents pour chaque réaction, sont des termes constants pour une réaction donnée. Ces deux constantes ont une signification physique qui touche à l'interprétation microscopique du déroulement des réactions.

Nos raisonnements par analogie ne nous donnent pas de loi pour évaluer l'évolution des constantes de vitesse ( $k_{1P}$ ) en fonction de la pression. Seul un retour d'expérience pourra nous guider vers l'établissement d'une loi.

Néanmoins, nous pouvons déjà postuler que la disparition des lacunes peut s'effectuer :

- soit par réarrangement dû à un tassement ou une fissuration,
- soit par réarrangement mécanique dû à une déformation plutôt plastique du solide.

Ceci pourrait s'exprimer en écrivant que deux mécanismes de réarrangement indépendants sont en parallèle, avec les réactions correspondantes :



La vitesse globale de disparition des lacunes sera :

$$-\frac{dC_{tP}}{dt} = -\left(\frac{dC_{tP}}{dt}\right)_F - \left(\frac{dC_{tP}}{dt}\right)_{DP}$$

d'où les relations, évidentes si  $a_F = a_{DP}$  :

$$k_{1P} = k_{1F} + k_{1DP}$$

$$k_{2P} = k_{2F} + k_{2DP}$$

avec le même ordre de réaction  $a_F = a_{DP} = a$ .

Ces relations ne seront pourtant pas appliquées telles quelles car les deux mécanismes ne sont pas du tout indépendants.

Notre approche consistera simplement et seulement à écrire le passage progressif d'un domaine basse pression où la fragmentation prédomine à un domaine haute pression où la DP est le phénomène majeur. Le domaine intermédiaire sera décrit en introduisant un coefficient de pondération  $\alpha(P)$  (voir Chapitre II, § A.3.2.1.2.).

## **A.2.2. Lois surface spécifique-temps**

---

A notre connaissance, il n'existe aucune relation entre la surface spécifique et le temps dans la littérature sur la compression des poudres.

### **A.2.2.1. Dualité fragmentation-plasticité**

---

Les poudres pharmaceutiques possèdent à la fois un caractère fragmentaire et plastique, dont la « proportion » dépend de la structure et de la texture des grains considérés. Selon la zone de pression, le caractère fragmentaire ou plastique domine [30].

Certaines poudres (métallurgie, céramique) sont essentiellement plastiques.