

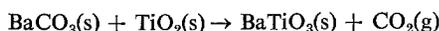
INFLUENCE DU MODE DE PRÉPARATION D'UN MÉLANGE DE POUDRES SUR UNE RÉACTION SOLIDE–SOLIDE

M. COURNIL et G. THOMAS

*Ecole Nationale Supérieure des Mines Centre de Chimie-Physique
158, cours Fauriel
42100 Saint-Etienne, France*

(Reçu le 23 décembre 1978)

The dependence of the reactivity in the solid state of powder mixtures upon the manner of mixing has been studied in the case of the reaction:



The most important parameters affecting the conversion degree are the grain size, the molar ratio of the mixture, and the method of mixing.

The authors have developed two models allowing prediction of the variations of the number of contacts between the grains as a function of the parameters studied. Experimental and theoretical results agree.

Les modèles décrivant une réaction entre deux poudres sont la plupart du temps inspirés des hypothèses de Jander [1 à 4]: la surface des grains d'un des composés est complètement couverte par l'autre et le contact s'effectue donc tout au long de cette surface constituant l'interface réactionnel.

Pour un mélange de deux composés *A* et *B* de granulométrie a priori quelconque, cette hypothèse n'est plus valable, car, même dans le cas d'une poudre compacte, le nombre de contacts entre un grain *A* et des grains *B* est limité par la morphologie de l'ensemble. D'autre part, les contacts entre grains de même espèce de type grain *A*-grain *A* ou grain *B*-grain *B* réduisent l'étendue de l'interface réactionnel.

Pour définir cet interface dans un mélange *A*–*B* quelconque il faudrait connaître:

- le nombre de contacts entre grains *A* et grains *B* (contacts "utiles")
- la proportion de ces contacts pour lesquels la réaction a effectivement lieu localement (contacts "efficaces")
- la forme de l'interface réactionnel élémentaire entre un grain *A* et un grain *B*
- la surface de cet interface et son évolution au cours de la réaction.

Tous ces paramètres ne sont pas accessibles simplement à l'expérimentateur, mais celui-ci peut jouer sur les facteurs macroscopiques tels que:

- l'état granulométrique de chacun des constituants du mélange
- le mode de préparation du milieu réactionnel (procédé de mélange, pastillage par exemple)
- la composition du mélange des deux constituants.

L'influence de ces paramètres va être étudiée expérimentalement sur la réaction solide-solide: $\text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{TiO}_2(\text{s}) \rightarrow \text{BaTiO}_3(\text{s}) + [\text{CO}_2](\text{g})$.

La réaction de formation du métatitanate de baryum BaTiO_3 à partir de BaCO_3 et TiO_2 a fait l'objet de plusieurs études expérimentales. Des réseaux d'isothermes ont été établis pour différentes granulométries de produits de départ [5], compositions et préparations du mélange réactionnel [5 à 8]. Pour notre part, dans des publications antérieures, nous avons exposé les résultats d'une étude d'influence de gaz sur la vitesse de cette réaction [9] et nous en avons déduit un modèle de mécanisme [10]; par ailleurs, la forme particulière des isothermes obtenues dans ces études a pu être expliquée par un modèle théorique de diffusion [11]. Ces quelques travaux nous ont donc permis une approche des phénomènes qui se déroulent au niveau de chaque contact élémentaire entre un grain de carbonate et un grain d'oxyde. Dans la présente publication, par contre, la réaction entre BaCO_3 et TiO_2 sera considérée de façon plus globale.

Les résultats expérimentaux qui vont être présentés sont convenablement expliqués par des modèles théoriques relativement simples permettant de prévoir l'évolution de l'interface réactionnel en fonction des facteurs "physiques" macroscopiques recensés plus haut. L'étude de ces modèles fera l'objet de la deuxième partie de ce mémoire. La première partie étant consacrée à la mise en évidence expérimentale des principaux facteurs physiques d'élaboration du mélange réactionnel.

Etude expérimentale

Mode opératoire et appareillage

Les divers échantillons de mélange, d'une masse totale de 3g ont été préparés par mise en contact des quantités respectives de BaCO_3 et TiO_2 correspondant à la composition désirée.

Le mélange a pu être réalisé de deux façons différentes:

— soit, par malaxage "doux", grâce à un mélangeur "Turbula" soumettant pendant 2h à un mouvement alternatif d'agitation relativement lent un flacon contenant conjointement les deux poudres. Cette méthode a l'avantage de ne pas modifier, du moins en apparence, les grains des différents produits.

— soit, par malaxage "dur", au moyen d'un broyeur malaxeur planétaire à billes "Pulverisette", l'échantillon est alors contenu dans une jarre de carbure de tungstène tournant à grande vitesse pendant une heure. Ce procédé, très efficace peut cependant changer de façon très sensible l'état granulométrique des échantillons.

Ce même broyeur planétaire a été utilisé également pour le broyage individuel des différents produits; les conditions de broyage sont bien sûr différentes des conditions de malaxage.

La réaction étudiée, se traduisant par un dégagement de dioxyde de carbone gazeux a pu être suivie par thermogravimétrie. L'appareillage utilisé est une microbalance "Setaram MTB 10-8" reliée à une enceinte dans laquelle on peut

réaliser une atmosphère gazeuse contrôlée. La prise d'essai (60 mg du mélange étudié) est contenue dans une nacelle en quartz placée au niveau de la zone homogène d'un four symétrique.

Les différents produits utilisés et obtenus sont caractérisés par analyse radio-cristallographique. Un microscope à balayage est utilisé pour l'examen optique des échantillons.

Etat granulométrique des composants du mélange réactionnel

Le dioxyde de titane utilisé est un produit "Koch-Light"; l'analyse radio-cristallographique révèle qu'il est constitué essentiellement de rutil avec quelques traces d'anatase. Quand il n'a subi aucun broyage, il se présente sous la forme de grains sphériques d'un diamètre de 6 à 12 μm agglomérés à des petits grains de l'ordre du micron. Après un broyage d'une durée de deux heures, on observe la présence de grains de 4 à 8 μm de diamètre parmi de nombreux petits grains de dimension inférieure au micron. Le malaxage "dur" abîme les gros grains de dioxyde de titane, les photographies montrent en effet que beaucoup d'entre eux ont disparu au profit de grains plus petits.

Des mesures d'aire spécifique ont été faites selon la méthode BET et ont conduit aux résultats présentés dans le tableau 1.

Tableau 1

Durée du broyage, mn	0	60	120	300
Aire spécifique de TiO_2 , m^2/g	1.18	3.07	7.17	8.63
Aire spécifique de BaCO_3 , m^2/g	1.36	3.02	4.12	4.60

Le carbonate de baryum utilisé est un produit "Prolabo" pour analyses. Avant broyage, il se présente sous la forme de bâtonnets enchevêtrés de 3 à 8 μm de longueur sur 0.5 μm de diamètre. Après broyage ou malaxage "dur" l'aspect de l'échantillon est complètement modifié, puisqu'on n'observe plus que des petits grains sphériques de dimensions inférieures au micron.

Dans le tableau 1 on peut également trouver la variation de la surface spécifique du carbonate en fonction de la durée du broyage.

Influence sur la vitesse de la réaction du broyage individuel de chaque constituant du mélange

La granulométrie d'un des constituants du mélange restant constante (produit non broyé), on fait varier le temps de broyage de l'autre constituant. Les échantillons étudiés sont équimolaires en BaCO_3 et TiO_2 . Le mélange ainsi constitué

a subi un malaxage "dur" pendant une heure. Les expériences permettant de suivre la réactivité du mélange sont menées sous une pression de dioxyde de carbone pur égale à 80 torr et à la température de 709°.

Ces conditions de température et de pression ont été choisies de manière à ce que seule la réaction étudiée ait effectivement lieu [6, 9, 12, 13]. Les réactions

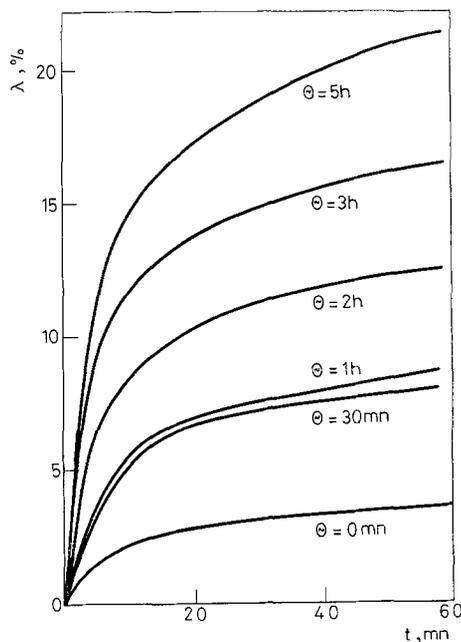


Fig. 1. Influence du temps de broyage θ de TiO_2 sur la cinétique de la réaction: BaCO_3 (non broyé) + TiO_2 (broyé) \rightarrow BaTiO_3 + CO_2 $T = 709^\circ$, $p_{\text{CO}_2} = 80$ torr

de décomposition directe du carbonate ou de formation d'autres titanates que BaTiO_3 semblent donc exclues dans ce domaine, ainsi que le confirme l'analyse radiocristallographique des produits de réaction.

Effet du broyage du dioxyde de titane

Soit λ le degré d'avancement exprimant le rapport entre la masse de dioxyde de carbone effectivement dégagée et celle correspondant à une hypothétique réaction totale conduisant à BaTiO_3 pur. Les courbes isothermes donnant le degré d'avancement en fonction du temps t ont été tracées pour différentes durées θ de broyage du dioxyde de titane (fig. 1). Ce paramètre a un effet important sur l'avancement de la réaction: la vitesse de réaction est fonction croissante du temps de broyage.

Effet du broyage du carbonate de baryum

Les isothermes $\lambda(t)$ obtenues pour des échantillons contenant du BaCO_3 plus ou moins broyé ne sont pas significativement différentes les unes des autres; donc, aux incertitudes près, on peut dire que le broyage du carbonate de baryum n'a pas d'effet sur la réaction étudiée.

Influence des différents modes de préparation des échantillons de mélange équimolaire sur la vitesse de réaction

Les deux constituants du mélange sont mis en contact grâce à un des deux procédés de malaxage dont nous disposons. Puis, pour augmenter l'efficacité de ce contact, il est possible de soumettre les échantillons à des pressions physiques pouvant atteindre 20 tonnes/cm² ($2 \cdot 10^8$ Pa) pour obtenir des pastilles.

Les expériences décrites ci-après sont toujours menées à $T = 709^\circ$ et sous une pression $p_{\text{CO}_2} = 80$ torr.

Influence de la durée du malaxage

Une première série d'expériences a été conduite sur un mélange équimolaire préparé à partir de dioxyde de titane broyé pendant 2 h et de carbonate de baryum non broyé.

Le mode de malaxage utilisé est le malaxage "dur": l'influence de la durée de l'opération est très nette; comme on peut le constater sur la figure 2, le degré

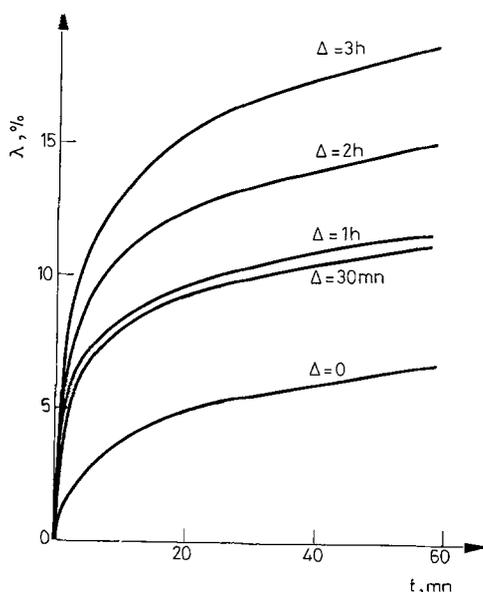


Fig. 2. Influence de la durée Δ du malaxage sur la vitesse de la réaction (BaCO_3 non broyé, TiO_2 broyé 2 h) $T = 709^\circ$, $p_{\text{CO}_2} = 80$ torr

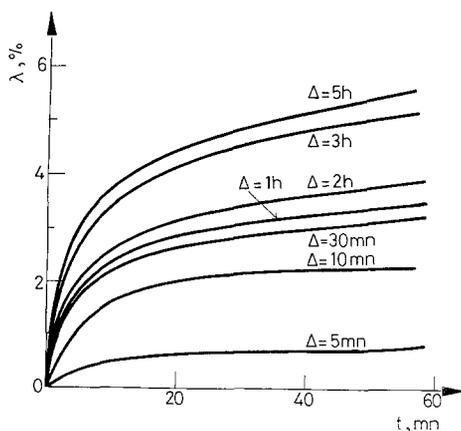


Fig. 3. Influence du temps de malaxage Δ sur la vitesse de la réaction (BaCO_3 non broyé, TiO_2 non broyé) $T = 709^\circ$, $p_{\text{CO}_2} = 80$ torr

d'avancement à temps constant est fonction croissante de la durée Δ du malaxage. L'isotherme notée $\Delta = 0$ correspond à un échantillon ayant subi le malaxage "doux" uniquement. Des expériences ont montré par ailleurs que le temps de malaxage doux n'avait pas une importance significative quant au degré d'avancement atteint, mais semblait intervenir seulement au niveau de la bonne reproductibilité des phénomènes observés.

Une deuxième série d'expériences a été menée dans les mêmes conditions mais en partant de TiO_2 non broyé (fig. 3). Le malaxage "dur" a une influence comparable, mais les degrés d'avancement atteints sont moindres, comme le laissent prévoir les résultats.

Contrairement à ce qui a été vu précédemment, un échantillon ayant subi un simple malaxage doux n'est le siège d'aucune réaction susceptible d'être détectée dans les conditions expérimentales imposées ici.

Influence de la pression exercée sur les échantillons

Selon la méthode utilisée pour la mise en contact préalable des constituants du mélange, les résultats obtenus sont très différents.

La figure 4 représente les isothermes correspondant à différentes pressions de pastillages π appliquées à un échantillon équimolaire ayant subi le malaxage dur pendant 1 h; on note que la pression exercée favorise très légèrement la réaction mais la variation constatée sur λ est à peine significative, compte tenu des incertitudes dues à la reproductibilité des résultats.

Si on réalise cette même expérience sur un échantillon qui a subi cette fois le seul malaxage doux, on note maintenant que la pression de pastillage augmente considérablement la vitesse de la réaction (fig. 5).

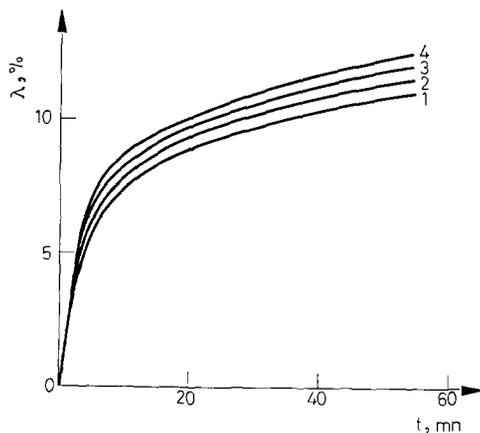


Fig. 4. Influence de la pression de pastillage π sur la vitesse de la réaction (échantillon BaCO_3 non broyé, TiO_2 broyé 2 h malaxage dur) ① $\pi = 0 \text{ t/cm}^2$, ② $\pi = 5 \text{ t/cm}^2$, ③ $\pi = 10 \text{ t/cm}^2$, ④ $\pi = 18 \text{ t/cm}^2$, $T = 709^\circ$, $p_{\text{CO}_2} = 80 \text{ torr}$

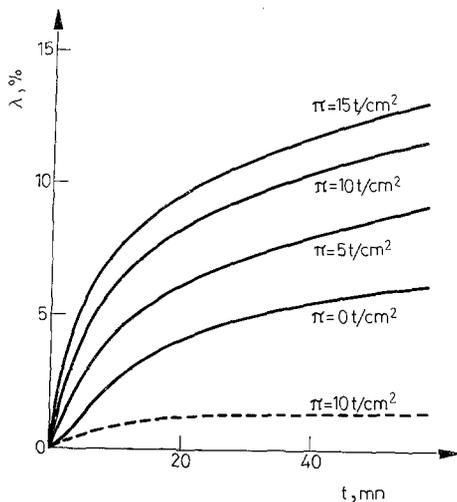


Fig. 5. Influence de la pression de pastillage π sur la vitesse de la réaction — (BaCO₃ non broyé, TiO₂ broyé 2 h) malaxage doux, - - - (BaCO₃ non broyé, TiO₂ non broyé) malaxage doux; $T = 709^\circ$, $p_{\text{CO}_2} = 80 \text{ torr}$

L'effet est encore plus spectaculaire si l'on part d'un échantillon contenant du BaCO_3 et du TiO_2 non broyés tous les deux, puisque, sans force pressante et sous l'effet du seul malaxage doux, aucune réaction n'est détectable alors que sous l'effet d'une pression de 10 t/cm^2 , la réaction se produit effectivement (fig. 5).

Influence de la composition du mélange réactionnel

La composition du mélange est représentée par le rapport stoechiométrique n qui est égal au nombre de moles de TiO_2 par mole de BaCO_3 . L'échantillon étudié en ATG a toujours la même masse totale 60 mg; il est placé à 709 °C sous la pression de dioxyde de carbone de 80 torr.

L'influence du rapport stoechiométrique n a été étudiée sur trois lots d'échantillons différents.

- le premier lot est préparé par malaxage "dur" de BaCO_3 non broyé et TiO_2 broyé 2 h (temps de malaxage: 1 h). Les quantités respectives des deux produits sont déterminées par la valeur de n .
- le deuxième lot est obtenu par malaxage "dur" de BaCO_3 non broyé et TiO_2 non broyé (temps de malaxage: 1 h).
- le troisième lot est préparé par malaxage doux de BaCO_3 non broyé et TiO_2 broyé 2 h.

L'avancement de la réaction peut être représenté, soit par la quantité de dioxyde de carbone Δm dégagée, soit par le taux de conversion du constituant le moins abondant (en nombre de moles) dans le mélange. Ce taux de réaction λ exprimé en pourcentage est donc relatif à BaCO_3 pour $n > 1$ et à TiO_2 pour $n < 1$.

Les expériences décrites ci-après ont été presque toutes réalisées pour $n > 1$ (avec une forte proportion molaire de TiO_2), car pour $n < 1$, la perte de masse détectée est faible et les résultats expérimentaux difficilement exploitables.

Les isothermes $\Delta m(t)$ et $\lambda(t)$ relatives à un même lot restent affines entre elles

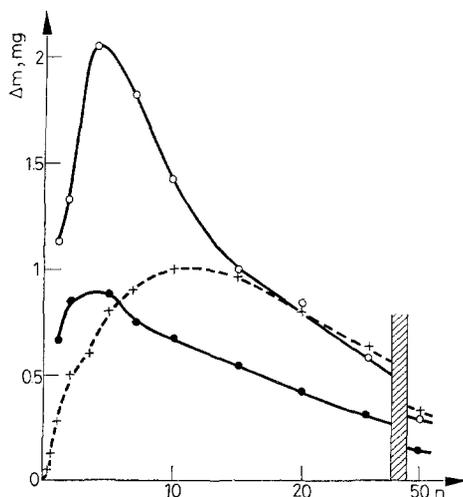


Fig. 6. Influence de la composition du mélange sur la perte de masse Δm d'un échantillon de 60 mg au bout d'1 h. de réaction. + (BaCO_3 non broyé, TiO_2 non broyé) malaxage dur; ● (BaCO_3 non broyé, TiO_2 broyé 2 h) malaxage doux; ○ (BaCO_3 non broyé, TiO_2 broyé 2 h) malaxage dur; $T = 709^\circ$, $p_{\text{CO}_2} = 80$ torr

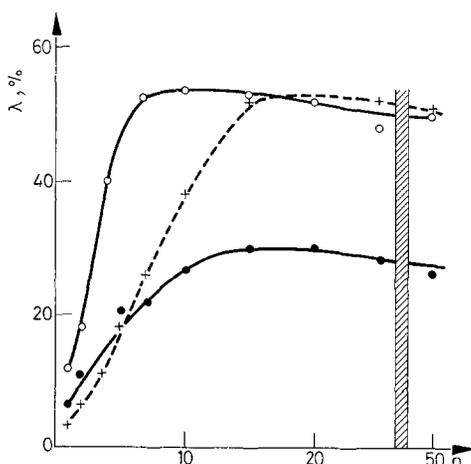


Fig. 7. Influence de la composition du mélange sur le degré de conversion de BaCO_3 au bout d'une heure. ○ (BaCO_3 non broyé, TiO_2 broyé 2 h) malaxage dur; + (BaCO_3 non broyé, TiO_2 non broyé) malaxage dur; ● (BaCO_3 non broyé, TiO_2 broyé 2 h) malaxage doux; $T = 709^\circ$, $p_{\text{CO}_2} = 80$ torr

quand n varie, on peut donc prendre comme critère de comparaison entre ces isothermes la valeur prise par Δm et λ au bout d'un temps donné.

Les valeurs de Δm obtenues au bout d'une heure d'expérience à $T = 709^\circ$ et $p_{\text{CO}_2} = 80$ torr ont été reportées en fonction de n sur les figures 6 et 7 pour chacun des trois lots d'échantillons.

Les courbes $\Delta m(n)$ présentent un maximum en fonction de n , alors que les courbes $\lambda(n)$ font apparaître une partie croissante suivie d'un palier presque horizontal. Cette allure de courbe a déjà été mise en évidence par d'autres auteurs [8]. D'autre part, l'analyse radiocristallographique des produits de réaction montre que leur composition qualitative ne dépend pas de la composition initiale du mélange: la réaction $\text{BaCO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{BaTiO}_3 + \text{CO}_2$ reste donc unique quelle que soit la valeur de n .

Essai d'interprétation qualitative des résultats expérimentaux

Influence de la granulométrie des deux constituants

Les mesures obtenues par la méthode B.E.T. ont montré que l'aire spécifique des poudres de BaCO_3 et TiO_2 est fonction croissante du temps de broyage auquel on les soumet. Les observations microscopiques ont mis en évidence également un déplacement du spectre granulométrique des produits broyés vers des dimensions de grains de plus en plus petites. Par conséquent, tout conduit à penser que la surface extérieure des grains des deux produits est augmentée

par le broyage, on peut donc estimer a priori que le nombre de contacts entre grains est d'autant plus grand que leur taille est plus petite. On peut, dès lors, s'attendre à voir augmenter l'étendue de l'interface réactionnel qui est formé de l'ensemble des contacts $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$; la réaction doit donc être favorisée par le broyage de chacun des deux constituants. Ce résultat a été vérifié expérimentalement par d'autres auteurs en faisant varier conjointement la granulométrie des deux constituants [5]. Nos résultats expérimentaux exposés précédemment vont partiellement dans ce sens: le broyage de TiO_2 a bien l'influence attendue; par contre, celui du carbonate n'a pratiquement aucun effet, mais ceci peut s'expliquer de la façon suivante: l'examen microscopique d'échantillons de BaCO_3 portés à 709° met en évidence un phénomène de frittage des grains de carbonate; la surface effectivement disponible pour la réaction solide-solide diminue et les effets du broyage sont atténués. Par contre, nous avons noté qu'à 709° les grains de TiO_2 ne sont apparemment pas modifiés par le frittage, ce qui corrobore les résultats obtenus par broyage de TiO_2 .

Influence de la préparation

Plus un échantillon pulvérulent est compact, plus le nombre de contacts entre grains est important et plus la réaction d'un mélange de deux poudres compactes se trouve favorisée. Dans notre étude expérimentale, la compacité du mélange réactionnel a été obtenue par pastillage, mais aussi grâce au malaxage dur: en effet, nos mesures de densité ont montré que les échantillons préparés par la méthode de malaxage efficace que nous utilisons sont près de deux fois plus compacts que les échantillons obtenus par malaxage doux. La pression de pastillage et le malaxage rendent les échantillons plus denses; ils favorisent les contacts $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ et conduisent à des degrés d'avancement plus importants comme l'illustrent les résultats précédents. On a constaté alors que des échantillons déjà malaxés énergiquement étaient peu affectés par la pression de pastillage (figure 4). Ce phénomène a déjà été constaté dans d'autres travaux antérieurs (5); on peut sans doute l'expliquer en considérant que le pré-malaxage des échantillons les a déjà considérablement tassés et que pression de pastillage qu'on leur a imposée ne peut plus augmenter leur compacité de façon importante.

Modèle théorique conduisant au calcul de l'interface réactionnel entre deux produits A et B pulvérulents

L'évaluation de l'étendue de l'interface réactionnel pour un mélange de deux poudres *A* et *B* quelconques est pratiquement impossible dans le cas le plus général.

Nous proposons ici une approche du problème en adoptant des hypothèses simplificatrices correspondant à des cas limites.

Hypothèses de travail

1 – On suppose que tous les grains des composés A et B ont une forme identique; ce sont des sphères de rayon respectif r_A et r_B et volume respectif v_A et v_B .

2 – On suppose que la réaction démarre et se développe exclusivement autour des zones de contact entre grain A et grain B , ce qui exclue les phénomènes de diffusion superficielle. D'autre part, faute de savoir évaluer la proportion de contacts efficaces, on peut sans doute supposer à juste titre que le nombre de contacts efficaces N_e est fonction croissante du nombre de contacts utiles N_u ; nous poserons que N_u et N_e sont proportionnels.

– La vitesse de la réaction entre les solides A et B est proportionnelle à l'aire de l'interface global $A - B$ notée A : $A = \sum_i a_i$ (a_i : aire interfaciale correspondant au $i^{\text{ème}}$ contact $A - B$). L'hypothèse n° permet de préciser $a_i \neq cte = a_0$; l'aire interfaciale A est donc le produit de l'aire élémentaire a_0 par le nombre de contacts efficaces $A - B$.

A condition de supposer que tous les contacts $A - B$ sont et restent identiques, la vitesse de réaction est alors proportionnelle au nombre de contacts $A - B$.

En adoptant ces hypothèses simplificatrices, on peut, dans ces cas simples correspondants à des mélanges limites calculer ce nombre de contacts et en déduire l'expression de la vitesse de réaction en fonction de la composition du mélange. Le problème peut être résolu dans les deux cas où les granulométries des produits de départ sont soit très voisines, soit très différentes.

Mélange de deux constituants de granulométrie voisine: modèle n° 1

On suppose dans ce paragraphe que les grains A et B ont des tailles voisines: $v_B \neq v_A$.

Le nombre de contacts $A - B$ va être calculé pour un échantillon de mélange de masse m caractérisé par le rapport stoechiométrique n : n_B et n_A étant le nombre de moles de B et A présentes dans l'échantillon avec $n = n_B/n_A$. On suppose que chaque grain est entouré de z proches voisins en contact avec lui. On note par M_A , V_A , m_A , N_A respectivement, la masse molaire de A , son volume molaire, la masse du constituant A et son nombre de grains dans l'échantillon étudié. Des notations analogues affectées de l'indice B sont employées pour le produit B . L'ensemble des symboles et notations utilisés dans cette publication sont rassemblés dans le tableau récapitulatif n° 2. Cherchons la relation entre N_A et n ; nous avons:

$$N_A = n_A \frac{V_A}{v_A}$$

$$N_A = \frac{m}{M_A + nM_B} \frac{V_A}{v_A} \quad (1)$$

où $\frac{m}{M_A + nM_B} = n_A$ est le nombre de moles de A présentes dans le mélange

et
$$\frac{V_A}{v_A}$$
 le nombre de grains A contenu dans une mole de A

de même:
$$N_B = \frac{m}{M_A + nM_B} \cdot n \cdot \frac{V_B}{v_B}$$
 (2)

Si on veut calculer le nombre de contacts entre N_A grains A et N_B grains B , on est ramené aux problèmes de dénombrement de paires qui se posent dans le traitement des modèles de solutions. Adoptons pour cela le modèle de Bragg et Williams [14]: nous supposons que chaque cellule élémentaire (c'est-à-dire un grain et son environnement de proches voisins) a la même composition que le mélange global, il n'existe alors aucune tendance à une agglomération préférentielle des grains et le nombre N_{A-B} des paires $A-B$ s'écrit:

$$N_{A-B} = z \left(\frac{N_A}{N_A + N_B} \right) \left(\frac{N_B}{N_A + N_B} \right) (N_A + N_B)$$

dans cette expression, z désigne le nombre de proches voisins d'un grain A ou B , ce nombre ne peut évidemment être constant que dans la mesure où les volumes des grains A et B restent très voisins.

En utilisant les égalités (1) et (2), il vient:

$$N_{A-B} = zV_A \cdot V_B \frac{m \cdot n}{M_A + nM_B} \frac{1}{V_A v_B + V_B v_A n}$$
 (3)

Tableau 2

Notations utilisées

$V_A(V_B)$	Volume molaire de A (de B)
$M_A(M_B)$	Masse molaire de A (de B)
$\rho_A(\rho_B)$	Masse volumique de A (de B)
$v_A(v_B)$	Volume d'un grain A (B)
$r_A(r_B)$	Rayon d'un grain A (B)
$s_A(s_B)$	Surface extérieure d'un grain A (B)
$m_A(m_B)$	Masse de A (B) dans l'échantillon
$n_A(n_B)$	Nombre de moles de A (B) dans l'échantillon
$N_A(N_B)$	Nombre de grains A (B) dans le mélange
$S_A(S_B)$	Surface extérieure de tous les grains A (B)
m	Masse totale de l'échantillon
n	n_B/n_A rapport stoechiométrique
K_B, K'_B, K''_B	Constantes ne dépendant que de B
z	Nombre de proches voisins d'un grain (modèle 1)

La vitesse de la réaction entre A et B étant proportionnelle à N_{AB} , le degré d'avancement l'est aussi.

Puisque la réaction du type: $A(s) + B(s) \rightarrow C(s) + [G](g)$ se traduit par un dégagement gazeux, pour une masse m d'échantillon ($A - nB$) on enregistre une variation de masse Δm de la forme:

$$\Delta m = k(t) \cdot N_{AB}. \quad (4)$$

La fonction $k(t)$ représente la perte de masse élémentaire au niveau d'un contact $A - B$; elle fait intervenir l'aire interfaciale élémentaire, la loi cinétique déterminée par le processus limitant de la réaction.

Des équations (3) et (4), on déduit l'expression suivante:

$$\Delta m = k(t) z V_A V_B \frac{m \cdot n}{M_A + n M_B} \frac{1}{V_A v_B + V_B v_A \cdot n}. \quad (5)$$

Pour des valeurs de n supérieures à un, on peut exprimer l'avancement de la réaction par le taux de conversion λ_A du constituant A , le moins abondant dans le mélange:

$$\lambda_A = \frac{\Delta m}{\Delta m_\infty} \quad \text{avec} \quad \Delta m_\infty = M_G \frac{m_A}{M_A} = M_G n_A$$

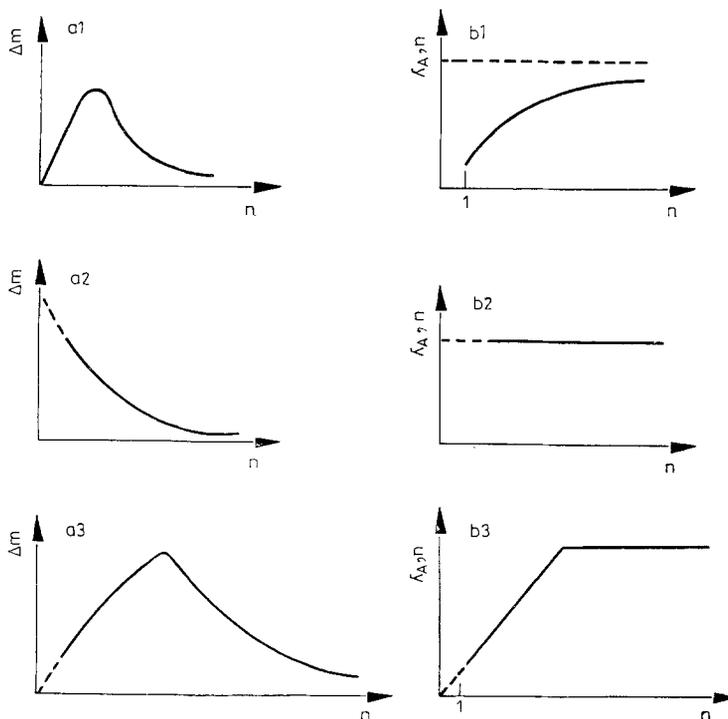


Fig. 8. Courbes $\Delta m(n)$ et $\lambda_A(n)$ prévues par les différents modèles théoriques

où m_A est la masse de A présent dans le mélange et M_G la masse molaire du gaz de la réaction.

On a vu plus haut que $n_A = \frac{m}{M_A + nM_B}$.

On déduit facilement de l'expression (5):

$$\lambda_A = \frac{k(t)}{M_G} \cdot zV_A V_B \frac{1}{v_B V_A + v_A V_B n} \quad (6)$$

de même pour $n < 1$:

$$\lambda_B = \frac{k(t)}{M_G} zV_A V_B \frac{1}{v_B V_A + v_A V_B n} \quad (7)$$

Pour une valeur donnée de t et pour des granulométries bien fixées, on peut représenter les variations de Δm et λ_A en fonction de la composition n du mélange.

La courbe $\Delta m(n)$ présente un maximum en fonction de n (fig. 8a1). La courbe $\lambda_A(n)$, est constamment croissante, d'allure homographe et comporte une asymptote horizontale, quand n devient très grand (fig. 8b1). Lorsque les grains A et B ont des dimensions assez voisines, ce premier modèle permet donc de prévoir l'influence du rapport stoechiométrique sur l'avancement de la réaction; examinons maintenant le second modèle limite.

*Mélange de deux constituants de granulométrie
très différente (modèle 2)*

On suppose par exemple que le volume des grains B est très supérieur au volume des grains A .

Les grains du composé B , beaucoup plus gros que les grains A imposent donc la forme et les dimensions d'un quasi-réseau dont ils occupent les nœuds, l'espace libre étant occupé par les petits grains de A .

On suppose que, dans toute l'étendue de l'échantillon, les grains de B sont disposés avec régularité. Pour un volume total et un type d'arrangement donnés, l'espace libre offert aux grains A est indépendant du volume effectif v_B des grains B ; le volume intergranulaire total V_e s'écrit sous la forme:

$$V_e = K_B'' \cdot m_B \quad \begin{array}{l} K \text{ constante traduisant la compacité de} \\ \text{l'empilement des grains } B. \end{array}$$

Par conséquent, le nombre N_d de "sites" disponibles pour les grains A est:

$$N_d = \frac{V_e}{v_A} = \frac{K_B'' m_B}{v_A} \quad (8)$$

Un certain nombre de ces positions interstitielles conduisent effectivement à des contacts $A-B$ utiles pour la réaction.

Un raisonnement simple permet d'écrire que le nombre de sites de A utiles est proportionnel à la surface extérieure S_B de l'ensemble des grains B et inversement proportionnelle à celle d'un grain A , s_A ; or, on a:

$$S_B = 4\pi r_B^2 N_B = 3^{2/3} (4\pi)^{1/3} \left| \frac{4}{3} \pi r_B^3 N_B \right|^{2/3} \cdot N_B^{1/3}.$$

Le facteur entre crochets représente le volume occupé par N_B grains B . On peut donc écrire:

$S_B = 3^{2/3} (4\pi)^{1/3} (m_B/\rho_B)^{2/3} \cdot N_B^{1/3} = K_B''' \cdot m_B^{2/3} \cdot N_B^{1/3}$ où ρ_B est la masse volumique du constituant B .

$$K_B''' = (4\pi)^{1/3} \left(\frac{3}{\rho_B} \right)^{2/3}, \text{ une constante ne dépendant que de } B.$$

Le nombre N_u de sites utiles que peut occuper A est donc:

$$N_u = \frac{K_B''' m_B^{2/3} N_B^{1/3}}{s_A} = \frac{K_B' m_B^{2/3} N_B^{1/3}}{v_A^{2/3}} \quad (9)$$

car $s_A = v_A^{2/3} \cdot (4\pi)^{1/3} (3^{2/3})$.

A ce stade du raisonnement, il importe de se demander si tous les sites offerts à A , utiles ou non pour la réaction, sont équiprobables, c'est-à-dire s'il n'y a pas d'interaction préférentielle $A-A$ ou $B-B$ (d'ordre électrostatique notamment dans les cas des petits grains), ou bien si la pesanteur ne tasse pas les grains d'un composé d'une manière non aléatoire (cas de gros grains A et de très gros grains B).

Toutes les positions de A sont équiprobables a priori: (modèle 2-a)

En première approximation, on suppose qu'est réalisée la configuration la plus probable, c'est-à-dire que la proportion de grains en position utile est égale à la proportion de sites utiles qui leur sont offerts.

Par conséquent:
$$\frac{N_{AB}}{N_A} = \frac{N_u}{N_d}$$

en reportant les expressions (8) et (9) des valeurs de N_u et N_d , on obtient

$$\frac{N_{AB}}{N_A} = \frac{K_B'}{K_B''} \left(\frac{N_B}{m_B} \right)^{1/3} \cdot v_A^{1/3}$$

compte tenu du fait que: $m_B = N_B \cdot v_B \cdot \rho_b$, on peut écrire:

$$N_{AB} = K_B \left(\frac{v_A}{v_B} \right)^{1/3} \cdot N_A$$

comme précédemment, on a: $\Delta m = k(t) \cdot N_{AB}$ et, en utilisant l'expression (1):

$$\Delta m = k(t) \cdot K_B \frac{V_A}{v_A^{2/3} \cdot v_B^{1/3}} \frac{m}{M_A + nM_B} \quad (10)$$

d'autre part, pour $n > 1$:

$$\lambda_A = \frac{k(t)}{M_G} K_B \frac{V_A}{v_A^{2/3} \cdot v_B^{1/3}} \quad (11)$$

de même pour $n < 1$

$$\lambda_B = \frac{k(t)}{M_G} K_B \frac{V_A}{v_A^{2/3} \cdot v_B^{1/3}} \frac{1}{n} \quad (12)$$

Le modèle suppose que l'un des constituants, B en l'occurrence, impose la forme d'un réseau, il est bien évident que cette hypothèse n'a un sens que si B est suffisamment abondant comparativement à A ; par conséquent le modèle ne peut être pris en compte que pour des valeurs de $n (= n_B/n_A)$ supérieures à une certaine limite.

Dans le domaine de validité du modèle, on peut représenter Δm et λ_A en fonction de n à t constant; la courbe $\Delta m(n)$ est un arc d'hyperbole constamment décroissant (fig. 8a2); $\lambda_A(n)$ est représenté par une droite horizontale (fig. 8b2).

Remarque: si au contraire, $v_A \gg v_B$, il suffit de reprendre le même raisonnement que précédemment.

Les résultats obtenus se déduisent de ceux du cas traité plus haut, en remplaçant A, B, n respectivement par $B, A, 1/n$, ce qui donne:

$$\Delta m = k(t) K_A \left(\frac{V_B}{v_B^{2/3} \cdot v_A^{1/3}} \right) \frac{mn}{M_A + nM_B}$$

$$\text{pour } n > 1 : \lambda_A = \frac{k(t)}{M_G} K_A \left(\frac{V_B}{v_B^{2/3} \cdot v_A^{1/3}} \right) n$$

$$\text{pour } n < 1 : \lambda_B = \frac{k(t)}{M_G} K_A \left(\frac{V_B}{v_B^{2/3} \cdot v_A^{1/3}} \right)$$

Toutes les positions de A ne sont pas équiprobables a priori: modèle n° 2-b

S'il existe une interaction forte entre les grains A et les grains B , de type électrostatique par exemple, les sites utiles, c'est-à-dire adjacents aux grains B sont occupés préférentiellement par les grains A , jusqu'à saturation; après quoi, les grains A en excès occupent les autres sites disponibles qui eux ne sont pas utiles pour la réaction (contacts $A-A$).

Il existe donc une valeur de A notée $N_{A \text{ lim}}$ telle que:

$$N_A < N_{A \text{ lim}} \rightarrow N_{AB} = N_A$$

$$N_A > N_{A \text{ lim}} \rightarrow N_{AB} = N_{A \text{ lim}} \text{ (saturation)}$$

$N_{A \text{ lim}}$ est le nombre de sites utiles offerts à A , noté N_u dans le paragraphe précédent l'expression (9) donne sa valeur:

$$N_{A \text{ lim}} = \frac{K'_B m_B^{2/3} \cdot N_B^{1/3}}{v_B^{2/3}}$$

Cette valeur limite de N_A correspond à une valeur limite n_{lim} de n qui se déduit facilement de l'expression (1) sachant que: $m_B = \frac{m \cdot n \cdot M_B}{M_A + nM_B}$ on trouve:

$$n_{\text{lim}} = \frac{V_B}{V_A} \left(\frac{v_B}{v_A} \right)^{1/3} \frac{1}{M_B^{2/3}} \frac{1}{K'_B}$$

On peut donc écrire que si n est inférieur à n_{lim} , on a:

$$N_A > N_{A \text{ lim}} \quad \text{et} \quad N_{AB} = N_{A \text{ lim}} = \left(\frac{K'_B M_B^{2/3} \cdot V_B^{1/3}}{v_A^{2/3} \cdot v_B^{1/3}} \right) \frac{m \cdot n}{M_A + nM_B}$$

$$\Delta m = k(t) K'_B \left(\frac{V_B}{v_B} \right)^{1/3} \left(\frac{M_B}{v_A} \right)^{2/3} \cdot \frac{mn}{M_A + nM_B} \quad (13)$$

d'où:

$$\lambda_A = \frac{k(t)}{M_G} K'_B \left(\frac{V_B}{v_B} \right)^{1/3} \left(\frac{M_B}{v_A} \right)^{2/3} n \quad (14)$$

pour $n > 1$ (saturation du mélange en A)

$$\lambda_B = \frac{k(t)}{M_G} \cdot K'_B \left(\frac{V_B}{v_B} \right)^{1/3} \left(\frac{M_B}{v_A} \right)^{2/3} \cdot \quad (15)$$

pour $n < 1$

Si $n > n_{\text{lim}}$ alors $N_A < N_{A \text{ lim}}$ et $N_{AB} = N_A = \frac{m}{M_A + nM_B} \frac{V_A}{v_A}$

d'où:

$$\Delta m = k(t) \frac{V_A}{v_A} \frac{m}{(M_A + nM_B)} \quad (16)$$

(mélange non saturé en A)

$$\lambda_A = \frac{k(t)}{M_G} \frac{V_A}{v_A} \quad \text{pour } n > 1 \quad (17)$$

$$\lambda_B = \frac{k(t)}{M_G} \cdot \frac{V_A}{v_A} \cdot \frac{1}{n} \quad \text{pour } n < 1. \quad (18)$$

Les courbes $\Delta m(n)$ et $\lambda_A(n)$ sont représentées à t constant sur les figures 8a3 et 8b3 respectivement, dans le cas où n_{lim} est supérieur à un. $\Delta m(n)$ présente un maximum pour $n = n_{\text{lim}}$.

$\lambda_A(n)$ comporte une partie linéaire croissante jusqu'à $n = n_{\text{lim}}$, suivie d'un palier horizontal.

Les réserves formulées au paragraphe précédent quant aux limites de validité d'un tel modèle demeurent valables.

Remarque: le cas où v_A serait au contraire très supérieur à v_B se traiterait de la même manière; on le déduit du cas précédent en remplaçant A, B, n respectivement par B, A et $1/n$. Les courbes $\Delta m(n), \lambda_A(n), \lambda_B(n)$ obtenues alors ont exactement la même allure que leurs homologues précédentes.

Accord des prévisions théoriques avec l'expérience

Les résultats de l'étude granulométrique exposés montrent clairement que les produits utilisés n'ont pas une granulométrie uniforme: le dioxyde de titane employé est composé d'un mélange de gros grains et de petits grains; la granulométrie du carbonate, un peu plus régulière, est très tributaire des traitements de malaxage ou broyage.

Par conséquent, aucun des modèles limites fondés sur l'hypothèse de granulométries uniformes des composés ne rendra compte exactement de la structure du mélange $\text{BaCO}_3 - \text{TiO}_2$; chacun ne représente qu'une part de la réalité. D'autre part lorsqu'on fait varier un paramètre pour étudier son influence sur la réaction, le même modèle n'est peut-être pas constamment applicable sur toute la gamme des valeurs prises par ce paramètre.

Il est d'ailleurs illusoire de penser trouver un modèle simple qui tienne compte exactement de facteurs aussi différents que le type du broyeur utilisé, le mode de malaxage, la pression de pastillage, . . .

Malgré tout, nous allons montrer que les modèles limites, si imparfaits et simplistes soient-ils, rendent correctement compte des phénomènes observés expérimentalement.

Compte tenu des notations adoptées jusqu'ici dans l'exposé théorique, le constituant *A* désignera désormais le carbonate de baryum, le constituant *B* le dioxyde de titane et le gaz *G* le dioxyde de carbone.

Granulométrie et mode de préparation des échantillons

On remarque que, quel que soit le modèle retenu, le degré d'avancement de la réaction exprimé par Δm , λ_A ou bien λ_B est fonction décroissante des volumes de grains v_A et v_B , à *t* et *n* constants (formules 5, 6 et 10 à 17). Cela recoupe bien les résultats expérimentaux relatifs à TiO_2 exposés et confirme l'interprétation qualitative donnée. Les modèles ne peuvent évidemment pas rendre compte du frittage de BaCO_3 .

L'influence de la pression de pastillage ou du temps de malaxage sur l'avancement de la réaction a été attribuée qualitativement à l'augmentation de la compacité des échantillons soumis à ces traitements. Ce facteur intervient directement dans les modèles théoriques:

— dans le traitement du modèle n° 2-a, on introduit la constante K_B'' qui traduit l'espace libre intergranulaire; des expressions (11) et (12), on déduit que Δm et λ_A fonctions décroissantes de K_B'' et fonctions croissantes de K_B sont donc fonctions croissantes de la compacité du mélange.

— de même, dans le traitement du modèle n° 1, *z*, le nombre moyen de proches voisins d'un grain est directement lié à la densité du mélange, *z* augmentant avec la compacité; Δm et λ_A fonctions croissantes de *z* (cf expressions (5) et (6)) augmentent donc, quand la compacité devient plus importante.

— le modèle n° 2b par contre qui suppose déjà des contacts optimum des grains *A* et *B* ne tient pas compte de l'influence de la compacité.

Il faut noter qu'un modèle plus élaboré devrait supposer que la compacité globale du mélange intervient aussi au niveau de chaque contact élémentaire en modifiant l'étendue de l'aire interfaciale entre 2 grains.

D'autre part, le rôle du malaxage "dur" n'est pas seulement d'augmenter la densité du milieu réactionnel, mais aussi de réduire la taille des grains, ce qui a d'ailleurs le même effet sur la vitesse de réaction.

Ces réserves mises à part, les modèles théoriques n° 1 et n° 2 présentés peuvent rendre compte au moins qualitativement de l'influence de la préparation constatée expérimentalement.

Composition du mélange réactionnel

- les courbes expérimentales $\Delta m(n)$ présentent un maximum (figure 6), les modèles théoriques n° 2-a et 2-b prévoient également ce maximum (fig. 8a1 et 8a3)
 - l'abscisse n_{\max} de ce maximum dépend du degré de broyage du dioxyde de titane entrant dans le mélange; on trouve expérimentalement:

$n_{\max} \neq 4$ pour une durée de broyage de 2 h (fig. 6)

$n_{\max} \neq 12$ pour un temps de broyage nul,

il semble donc que n_{\max} soit d'autant plus petit que la granulométrie de TiO_2 (composé B) est plus fine.

Or, la forme mathématique (5) de l'équation $\Delta m(n)$ établie pour le modèle n° 1 permet de calculer a priori l'abscisse du maximum:

$$n_{\max} = \sqrt{\frac{V_A M_A}{V_B M_B}} \sqrt{\frac{v_B}{v_A}} = 2.5 \sqrt{\frac{v_B}{v_A}}, \quad (15)$$

car les densités des 2 produits sont très voisines et $\frac{M_A}{M_B} = 2.5$

De même, le modèle n° 2b permet d'écrire que $n_{\max} = n_{\text{lim}}$; n_{lim} défini plus haut est proportionnel à $\left(\frac{v_B}{v_A}\right)^{1/3}$.

Les deux modèles théoriques 1 et 3 prévoient donc que n_{\max} est fonction croissante de V_B , ce qui corrobore bien les résultats expérimentaux:

Les courbes expérimentales $\lambda_A(n)$ présentent une partie croissante, quasiment linéaire suivie d'un palier horizontal. Le phénomène, très net pour les 2 courbes relatives à la préparation par malaxage "dur" est un peu plus estompé pour la troisième courbe (fig. 7).

Le modèle théorique qui rend le mieux compte de l'existence de ce palier est le modèle n° 2b (fig. 8b3).

Le modèle n° 1 prévoit cependant l'existence d'une asymptote horizontale et l'allure de la courbe théorique $\lambda_A(n)$ correspondante n'est pas très différente de celles des courbes expérimentales (fig. 8b1).

Expérimentalement, on trouve que les 2 courbes $\lambda_A(n)$ correspondant au même mode de préparation de l'échantillon, mais à une granulométrie différente de TiO_2 , présentent des paliers horizontaux de même ordonnée. Or, le modèle n° 2b prévoit bien que la hauteur du palier est indépendante de la taille des grains de TiO_2 , en effet:

$$n > n_{\text{lim}} \rightarrow \lambda_A = \frac{k(t)}{M_G} \frac{V_A}{v_A}.$$

Mais le modèle n° 1 permet de calculer la hauteur de l'asymptote horizontale à partir de la formule (6): $\lim_{n \rightarrow \infty} \lambda_A = \frac{k(t)}{M_G} z \frac{V_A}{v_A}$, donc indépendante de v_B également.

Ainsi, deux modèles théoriques limites, l'un correspondant à un mélange de grains de dimensions comparables (modèle n° 1), l'autre à un mélange de gros grains de TiO_2 et de petits grains de BaCO_3 (modèle n° 3) rendant bien compte qualitativement de l'influence de facteurs aussi divers que la granulométrie du mélange, sa densité, sa composition.

La réalité se situe sans doute à mi-chemin entre ces cas limites, car les études granulométriques ont bien montré qu'à côté de petits grains de taille comparable à ceux de BaCO_3 , le dioxyde de titane utilisé en comportait de beaucoup plus gros.

Pour compléter l'étude commencée ici et se prononcer sur la validité des différents modèles, il faudrait pouvoir travailler sur des échantillons de granulométrie uniforme et disposer de moyens de mélange qui n'abîment pas les grains, tout en permettant d'atteindre des degrés d'avancement élevés avec une reproductibilité satisfaisante.

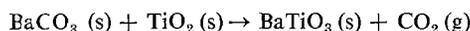
Bibliographie

1. W. JANDER, Z. Anorg. Allgem. Chem., 163 (1927) 1.
2. B. SERIN and R. T. ELLICKSON, J. Chem. Phys., 9 (1941) 742.
3. A. M. GINSTLING and I. BROUNSHTEIN, J. Appl. Chem. USSR, 23 (1950) 1327.
4. R. F. CARTER, J. Chem. Phys., 34 (1961) 2010.
5. G. SPIESS, Ber. Deut. Keram. Ges., 38 (1961) 495.
6. W. FREUNDLICH, C. R. Acad. Sci., 236 (1953) 1895.
7. I. N. BELYAEV, J. Appl. Chem. USSR, 26 (1953), 599.
8. E. CREPAZ and V. GOTTARDI, Atti ist. veneto sci. lettere ed. arti. Classe Sci. mat. e. nat., 113 (1955) 69.
9. M. COURNIL and G. THOMAS, Oxid. Metals, sous presse.
10. M. COURNIL and G. THOMAS, Oxid. Metals, sous presse.
11. M. COURNIL and G. THOMAS, J. Chem. Phys., 74 (1977) 545.
12. W. TRZEBIATOWSKI, J. WOJCIECHOWSKA and J. DAMM, Roczniki Chem., 26, (1952) 12.
13. P. TURLIER, L. EYRAUD and M. PRETTRE, C. R. Acad. Sci., 422.
14. D'après R. FOWLER et E. A. GUGGENHEIM: Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, 1949.
15. P. PASCAL, Nouveau traité de Chimie Minérale, Masson & Cie, Paris, 1958.

RÉSUMÉ — L'étude de l'influence du mode de préparation d'un mélange de poudres sur une réaction solide-solide a été abordée dans le cas de la synthèse du métatitanate de baryum à partir de rutile et de carbonate de baryum. Les principaux paramètres étudiés déterminant la réactivité du mélange solide sont la granularité des composés initiaux, la composition du mélange (définie par le rapport du nombre de moles des constituants initiaux) et enfin le mode de mise en contact des solides.

Les résultats expérimentaux obtenus s'interprètent par des modèles théoriques développés par les auteurs, permettant de prévoir l'évolution du nombre de contacts entre grains en fonction des paramètres étudiés.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Abhängigkeit der Reaktivität von Pulvermischungen in der Festphase von der Art der Mischung wurde im Falle der folgenden Reaktion untersucht:

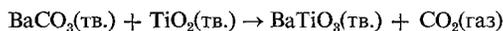


s = Festphase, g = Gasphase.

Die den Umsetzungsgrad beeinflussenden wichtigsten Parameter sind die Korngröße, das Molverhältnis des Gemisches und die Art des Mischens.

Die Autoren entwickelten zwei Modelle, welche Voraussagen bezüglich der Änderung der Zahl der Kontakte zwischen den Körnchen als Funktion der untersuchten Parameter ermöglichen. Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse sind in Übereinstimmung.

Резюме — Была изучена зависимость реакционной способности в твердом состоянии смесей порошков от способа смешения в случае реакции:



Наиболее важными параметрами, оказывающими влияние на степень превращения, являются величина зерна, молярное соотношение смеси и метод смешения. Авторы развили две модели, позволяющие установить изменения числа контактов между зернами как функцию изученных параметров. Экспериментальные и теоретические результаты согласуются.