

Mise en œuvre des Matériaux-I  
- **Les Céramiques** -

Caractérisation des  
poudres

*M. Stuer & P. Bowen*



# diapos effectives: **28**  
(sans pages de gardes, questionnaires, ...)

## Les cinq grands thèmes du cours

#1




**Comment synthétiser des poudres ?**

#2



**Comment décrire et caractériser des poudres ?**

#3




**Comment transformer et préparer les poudres ?**

#4



**Comment former les poudres ?**

#5



**Comment densifier les poudres ?**

## Sommaire

*What's on the  
- MENU -  
today ?*



- ♦ Pourquoi et comment décrire les poudres
- ♦ Échantillonnage des poudres
- ♦ Distribution de taille et forme des particules
- ♦ Techniques de caractérisation des tailles
  - Diffraction/Diffusion de lumière statique et dynamique
- ♦ Autres caractéristiques:
  - Densité
  - Porosité par mercure et adsorption de gaz
  - Surface spécifique par adsorption de gaz
  - Facteur d'agglomération

### Objectifs d'apprentissage:

- ♦ Savoir assurer une prise d'échantillon représentative
- ♦ Connaître les caractéristiques usuelles des poudres
- ♦ Connaître les techniques de mesures courantes pour les caractéristiques usuelles et leurs limites!



# **Pourquoi caractériser et comment décrire les poudres ?**

*M. Stuer & P. Bowen*



# Pourquoi caractériser les poudres?

## #1\_ Poudre

impacte

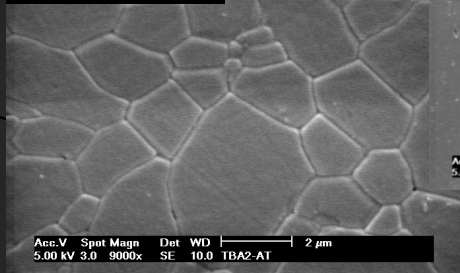
## #2\_ Microstructure

Im-  
pacte

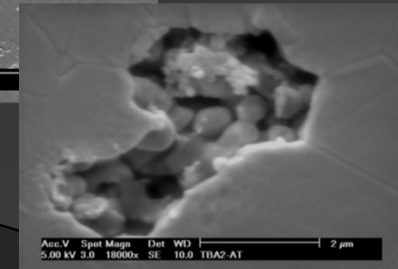
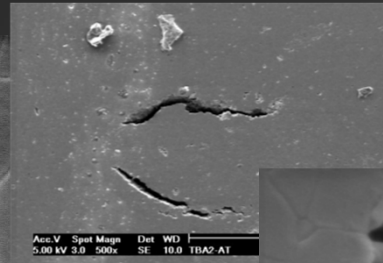
#3\_ Propriétés



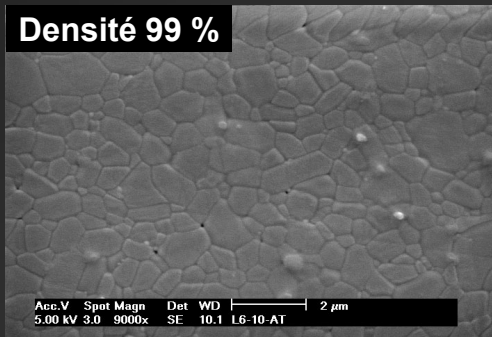
Densité 94 %



Hétérogène  
Densité faible avec défauts



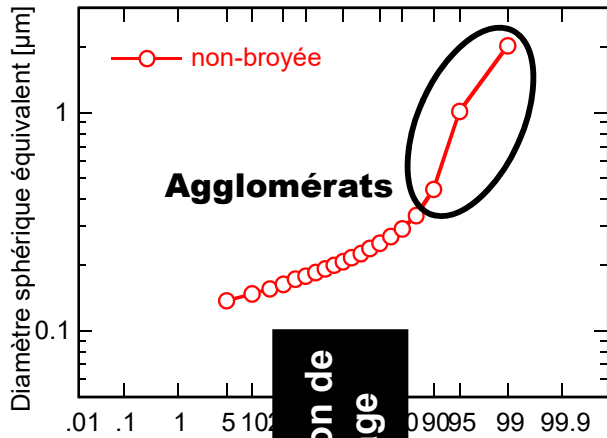
Densité 99 %



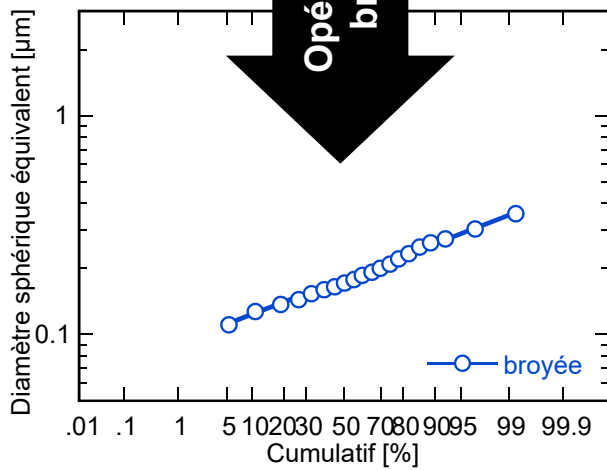
Homogène  
Densité élevée et grains fins



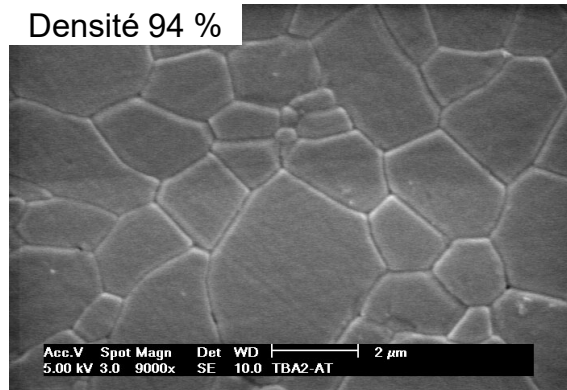
# Pourquoi caractériser les poudres? (exemple)



Opération de broyage

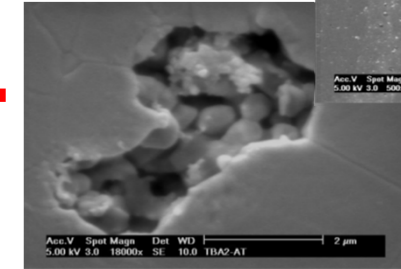


Densité 94 %

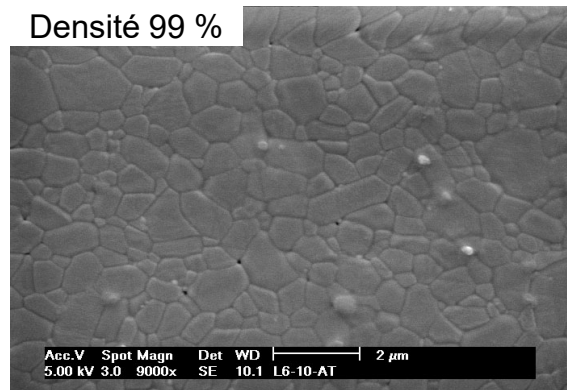


**Microstructure grossière et inhomogène**

Défauts micro-structuraux



Densité 99 %



**Microstructure fine, homogène et dense**

- Microstructure fine
- Faible distribution de taille des grains
- Densité élevée

→ **Meilleures propriétés**

Pourquoi?

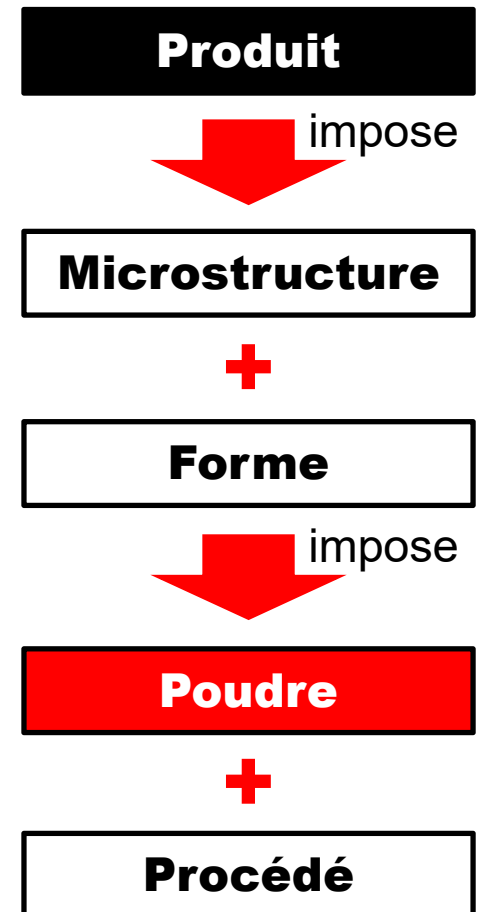
## Pourquoi caractériser les poudres?

### ♦ **Caractéristiques** de la poudre **impactent fortement**:

- **Procédé** de fabrication
- **Microstructure** de la céramique finale
- **Propriétés** de la céramique et donc des pièces finales

### ♦ On caractérise donc les poudres pour:

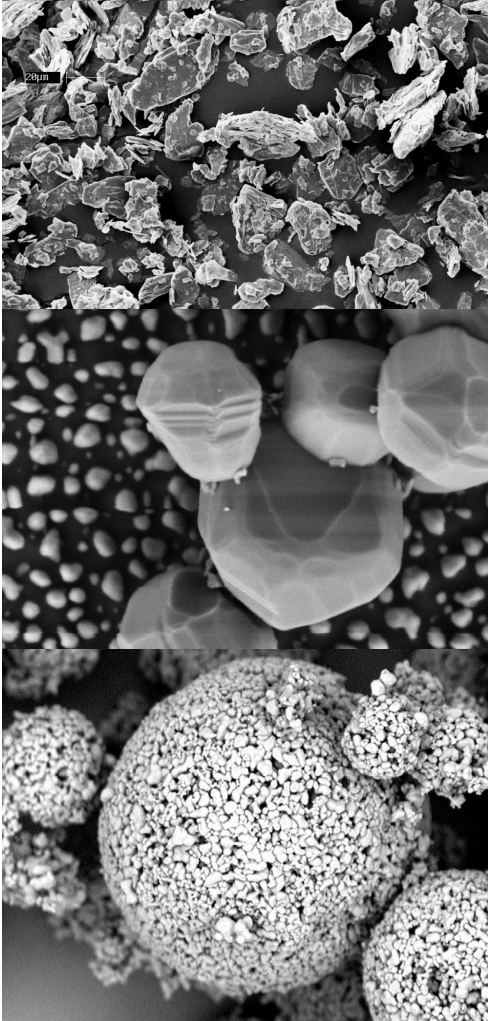
- |  |   |   |
|--|---|---|
| à l'achat / entrée de<br>ligne de production | { | - Identifier des <b>variabilités de lot-à-lot</b><br>→ dérive des propriétés selon lot de production de poudre  |
|  |   | - Identifier des problèmes de <b>ségrégation</b><br>→ dérive des caractéristiques selon position dans le packaging  |
|  |   | - Évaluer des effets éventuels du <b>stockage</b> des poudres<br>→ dérive des propriétés avec le temps de stockage  |
| sur la ligne de<br>production                | { | - <b>Établir et valider la gamme de production</b><br>→ gamme doit être adaptée à l'échelle de production et aux variabilités de lot-à-lot de la poudre autorisée |
|  |   | - Assurer une <b>qualité</b> de produit <b>adaptée et constante</b><br>→ détecter la non-conformité pour mitiger ou écarter                                       |





## Quelles sont des caractéristiques pour décrire une poudre

Enter Text  
and Press  
Send





# Comment décrire une poudre ? (caractéristiques importantes)

♦ Taille et distribution de taille	<i>Monomodale, bimodale, serrée, large, ...</i>
♦ Morphologie	<i>Facettée, ronde, ...</i>
♦ Facteur de forme	<i>Équiaxe, allongée, ...</i>
♦ Surface spécifique	<i>Différence selon état de surface, agglomération, ...</i>
♦ Phase cristalline	<i><math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, <math>\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3</math>, ...</i>
♦ Composition chimique (pureté, additifs)	<i>Pure, dopée, contaminée, ...</i>
♦ Facteur d'agglomération	$\geq 1$
♦ Homogénéité	<i>Ségrégée, mélangée, ...</i>
♦ Masse volumique (absolue, apparente)*	
♦ Écoulement*	
♦ Compactage*	

\* à voir aux travaux pratiques



**Comment assurer que  
la caractérisation se  
fait sur un échantillon  
représentatif ?**

*M. Stuer & P. Bowen*



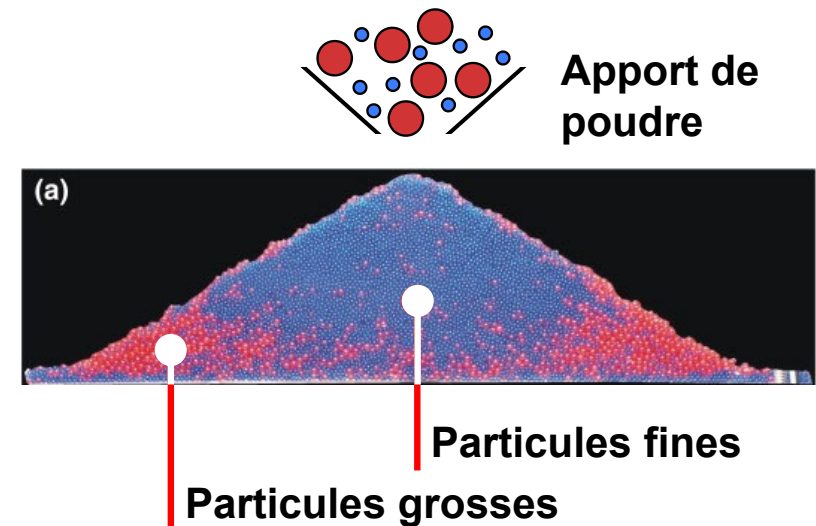
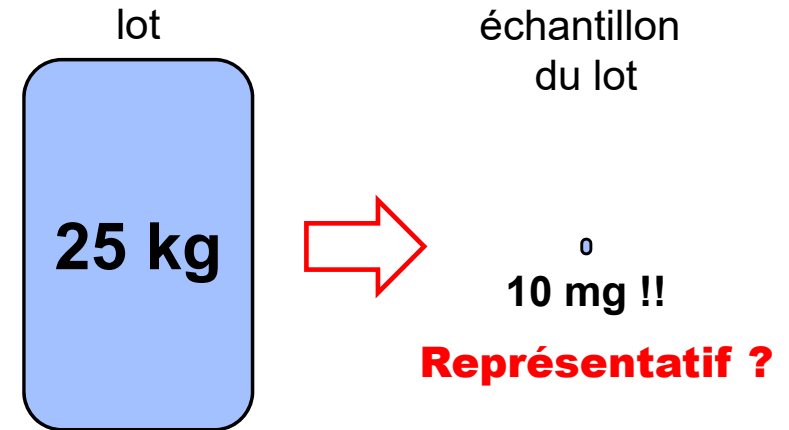
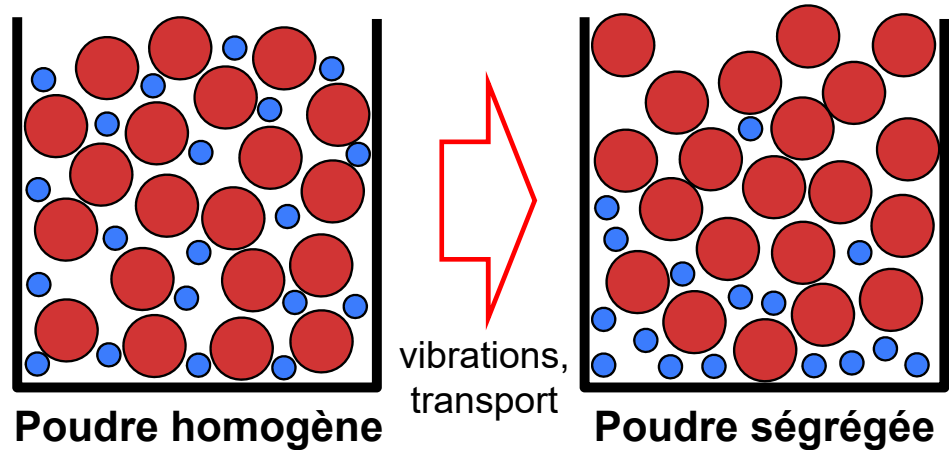
## Echantillonnage: Contexte

### ◆ Problème:

- Achat 25 kg à 1000 kg
- Caractérisation du lot sur 10 mg à 50 g

Est-ce un échantillon représentatif?

- ◆ Un risque majeur lors de l'échantillonnage est lié à la **ségrégation** des particules



## Echantillonnage: Règles d'or

### ◆ Règle 1

Toujours échantillonner une poudre lorsqu'elle est en mouvement

### ◆ Règle 2

Prendre plusieurs petits échantillons à différents intervalles de temps plutôt qu'un seul grand échantillon

### ◆ Pas toujours possible !

— Autres méthodes:

- Cône et division en quarts
- Mélange en pots

### ◆ En plus, il faut une **statistique** suffisante !!! (voir suite)



Echantillonneur rotatif typique de laboratoire  
(Anglais: « Spinning Riffler »  
ou « Rotary Sample Divider »)



## Echantillonnage: Poids minimum

- ♦ Si on observe un écart-type  $\sigma_{éch}$  sur la mesure d'une grandeur donnée entre les échantillons, alors pour atteindre un **niveau de confiance à 95%** que la vraie valeur de la grandeur mesurée sur l'ensemble est déterminée avec une **tolérance X**, il faut prélever  $n$  échantillons:

$$n = \left( \frac{2 \cdot \sigma_{éch}}{X} \right)^2$$

Fonction de l'état de mélange  
(e.g. ségrégation) de la poudre

- ♦ **Notez:** l'écart-type sur les échantillons ( $\sigma_{éch}$ ) affecte  $n$  rapidement  
→ un **bon mélange** avant la prise d'échantillon est **important** !

## Echantillonnage: Poids minimum absolu

- ♦ Il y a un poids minimum ( $W_m$ ) nécessaire afin d'obtenir un échantillon représentatif, **indépendamment** de la procédure d'échantillonnage!

$$W_m = 0.5 \left( \frac{\rho_p}{\sigma_i^2} \right) \left( \frac{1}{w_1} - 2 \right) \left( \frac{d_{u,1}^3 - d_{l,1}^3}{2} \right) \times 10^3$$

- $W_m$  : poids minimum [g]
- $\sigma_i$  : variance de l'erreur tolérée de l'échantillon
- $\rho_p$  : mass volumique de la poudre [g/cm<sup>3</sup>]
- $w_1$  : fraction massique de la classe la plus grossière
- $d_{u,1}$  : diamètre maximum de la **classe la plus grossière** [cm]
- $d_{l,1}$  : diamètre minimum de la **classe la plus grossière** [cm]

Car déterminante comparé au plus fines  
(Voir exemple slide suivante)

Plus la taille des grosses particules ou agglomérats est élevée, plus l'échantillon minimum absolu est élevé!

Moins il y a des grosses particules ou agglomérats, plus l'échantillon minimum absolu est élevé!

- ♦ Le rapport entre  $d_{u,1}$  et  $d_{l,1}$  devrait être  $\leq 2:1$

## Echantillonnage: Poids minimum absolu

### Application numérique

- ◆ Pour une analyse de taille par tamisage d'une poudre de quartz ( $\rho_p = 2.65 \text{ g cm}^{-3}$ )

Taille supérieure [cm]	Taille inférieure [cm]	Fraction massique [%]	Taille éch. nécessaire [g]
<b>0.0542</b>	<b>0.0420</b>	<b>0.06</b>	<b>37'554</b>
0.0420	0.0300	2.5	414
0.0300	0.0212	19.2	14.9
0.0212	0.0150	35.6	1.32

- ◆ Un échantillon de **37.5 kg** de poudre est nécessaire pour une **erreur tolérée de 5%**
- ◆ Acceptant une **erreur de 100%** sur la classe supérieure **plus que 93.9 g** de poudre seraient nécessaires...  
**→ C'est embêtant ! Pourquoi ?**

## Pour la caractérisation des poudres un échantillonnage correct est

POLL  
OPEN

1. toujours important
2. important pour les industriels seulement
3. sans importance si on va mettre en œuvre le lot entier d'une poudre après caractérisation
4. indépendant de la distribution de tailles de particules



# **Description de taille, de distribution de taille et de forme des particules**

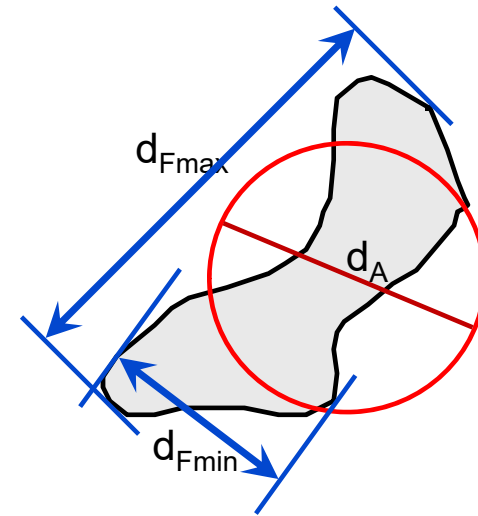
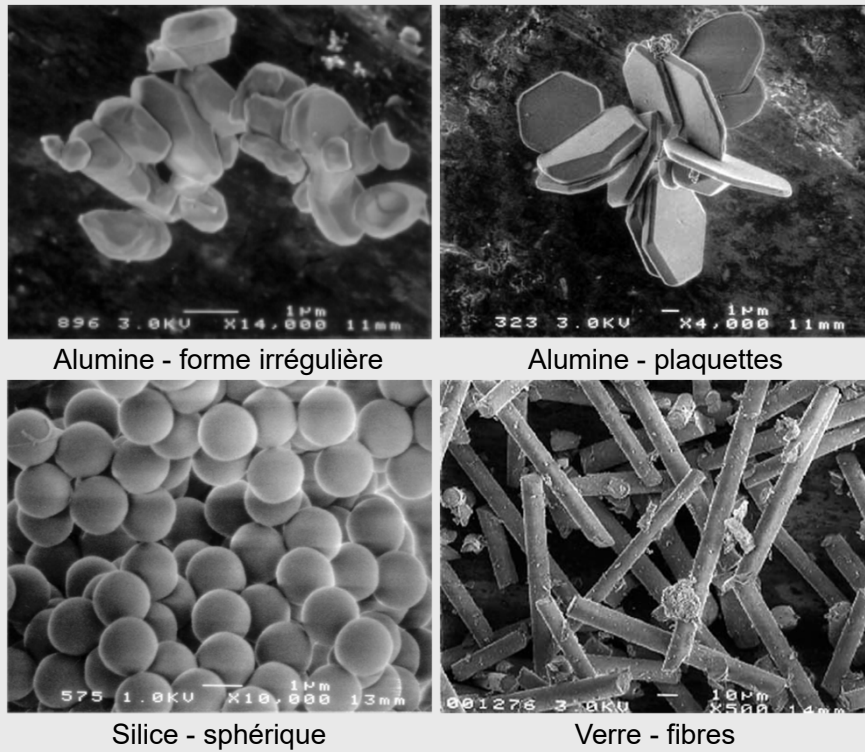
*M. Stuer & P. Bowen*



## Particules: Formes et diamètres différents

Particules viennent en toutes formes et tailles ! ➡

Les mesures de diamètres aussi !

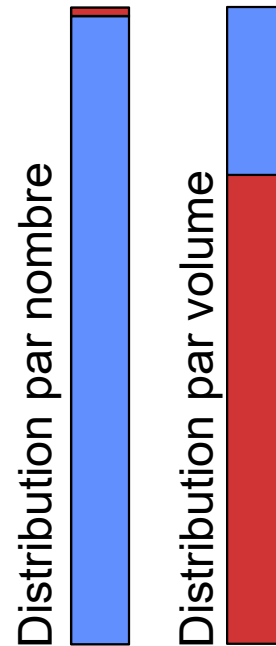
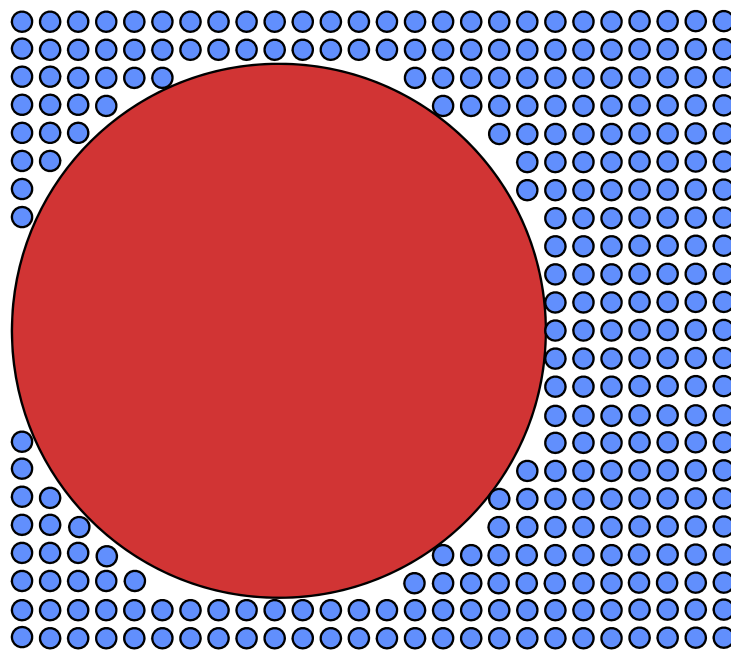


$d_{Fmax}$  : diamètre de Féret maximal  
 $d_{Fmin}$  : diamètre de Féret minimal  
 $d_A$  : diamètre circulaire équivalent avec même surface **A** projetée que la particule

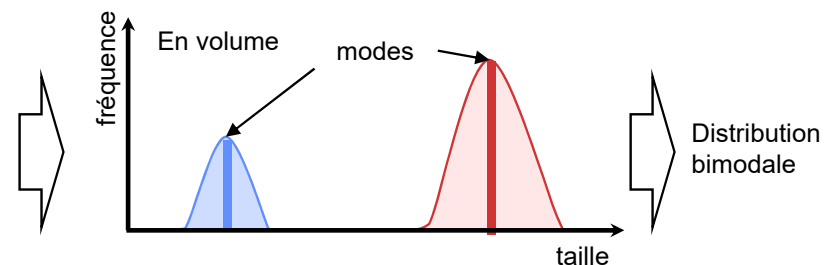
**Il faut toujours définir/connaître:**  
**le diamètre et la méthode** utilisée pour la mesure du diamètre

## Particules: Distribution des tailles

- ♦ Il y a **différentes métriques** pour représenter la distribution de taille des particules et il faut choisir la bonne selon cas de figure!
- ♦ Prenons la distribution schématique ci-dessous:



- ♦ Selon qu'on prenne
  - une distribution en nombre ou
  - une distribution en volumeon a des distributions largement différentes avec la même poudre!

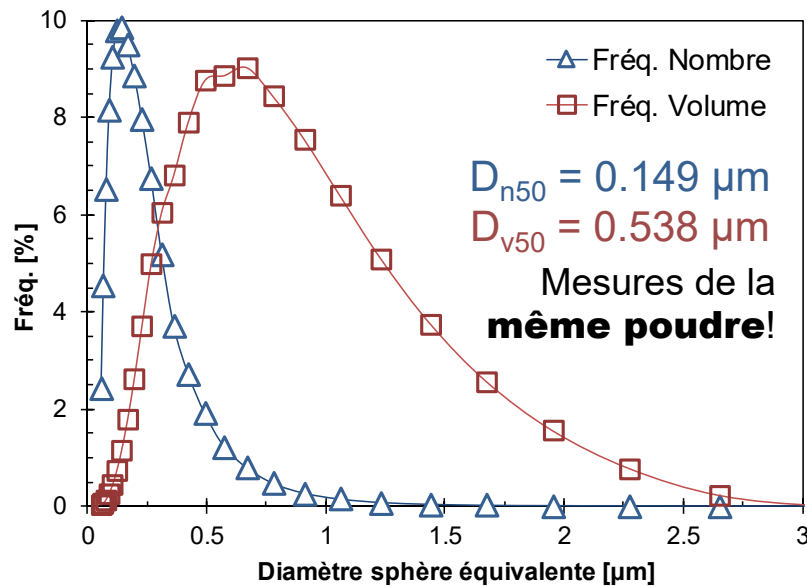




## Particules: Distribution des tailles

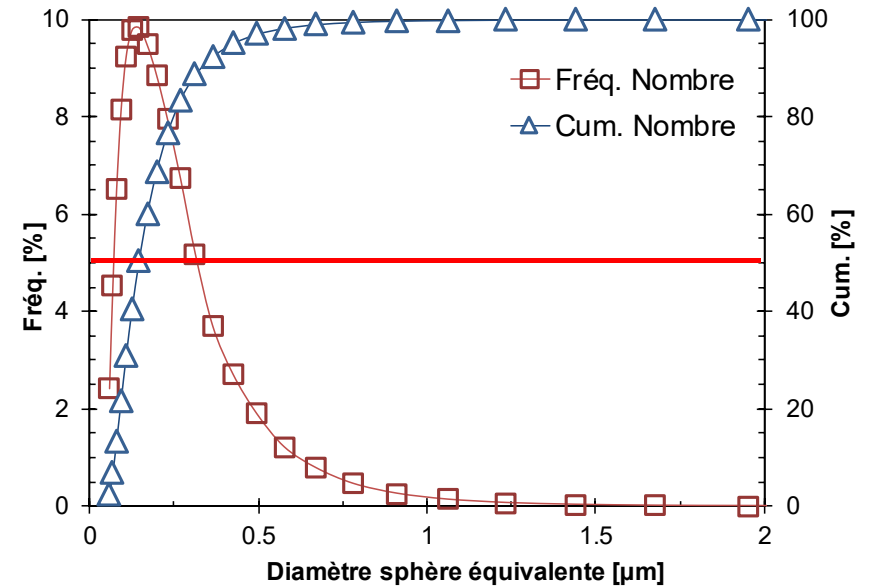
### ◆ Différentes **métriques** de distribution:

- Par volume
- Par nombre
- ...



### ◆ Différentes **représentations**:

- En fréquence
- En cumulatif



Pensez à choisir la **bonne métrique et représentation fonction de l'application !**



## Particules: Distribution des tailles

### ♦ **Attention:**

Des distributions peuvent avoir le **même diamètre** moyen avec **différentes largeurs!**

♦ Il faut donc impérativement **deux paramètres** statistiques:

**Tendance centrale**



**Distribution**

Mode  
Moyenne  
Médiane

Écart type  
Étendue de mesure (anglais: span)

♦ Voir exemples courants sur la diapo suivante (suivant le même code de couleurs)...

# Particules: Distribution des tailles

Diamètres moyens (=tendance centrale)

- ♦ Nombre - longueur  $d_{nl} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$
- ♦ Nombre - volume  $d_{nv} = \sqrt[3]{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}}$
- ♦ Surface - volume  $d_{sv} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^n d_i^2 N_i}$
- ♦ Surface spécifique  $d_{BET} = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} (\mu m)$
- ♦ Nombre - surface  $d_{ns} = \sqrt[2]{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^n N_i}}$

- ♦ Longueur - surface  $d_{ls} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^n d_i N_i}$
- ♦ Volume - moment (Poids - moment)  $d_{vm} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^4 N_i}{\sum_{i=1}^n d_i^3 N_i}$

Distributions

- ♦ **Écart-type** (pour chaque diamètre):

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum f_i (d_{x,i} - d_x)^2}{V_x}}$$

- ♦ Autre manière pour décrire la largeur de distribution est l'**étendue de mesure**:

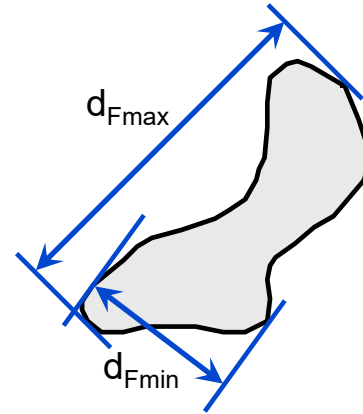
$$Span = \frac{d_{x,90} - d_{x,10}}{d_{x,50}}$$

Description

## Particules: Facteurs qui décrivent la forme

### ◆ Facteur de forme:

$$\frac{\text{Axe majeur}}{\text{Axe mineur}} \Rightarrow \frac{d_{Fmax}}{d_{Fmin}} \geq 1$$

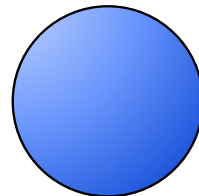


### ◆ Facteur de sphéricité ( $W_w$ ):

$$\text{Surface spécifique} = \frac{\text{surface}}{\text{masse}} \quad [m^2/g]$$

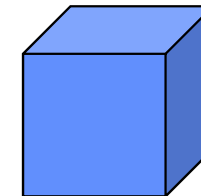
$$W_w = \frac{\text{Surface spécifique d'une sphère possédant le même volume que la particule}}{\text{Surface spécifique de la particule}}$$

$W_w \leq 1$ , car:



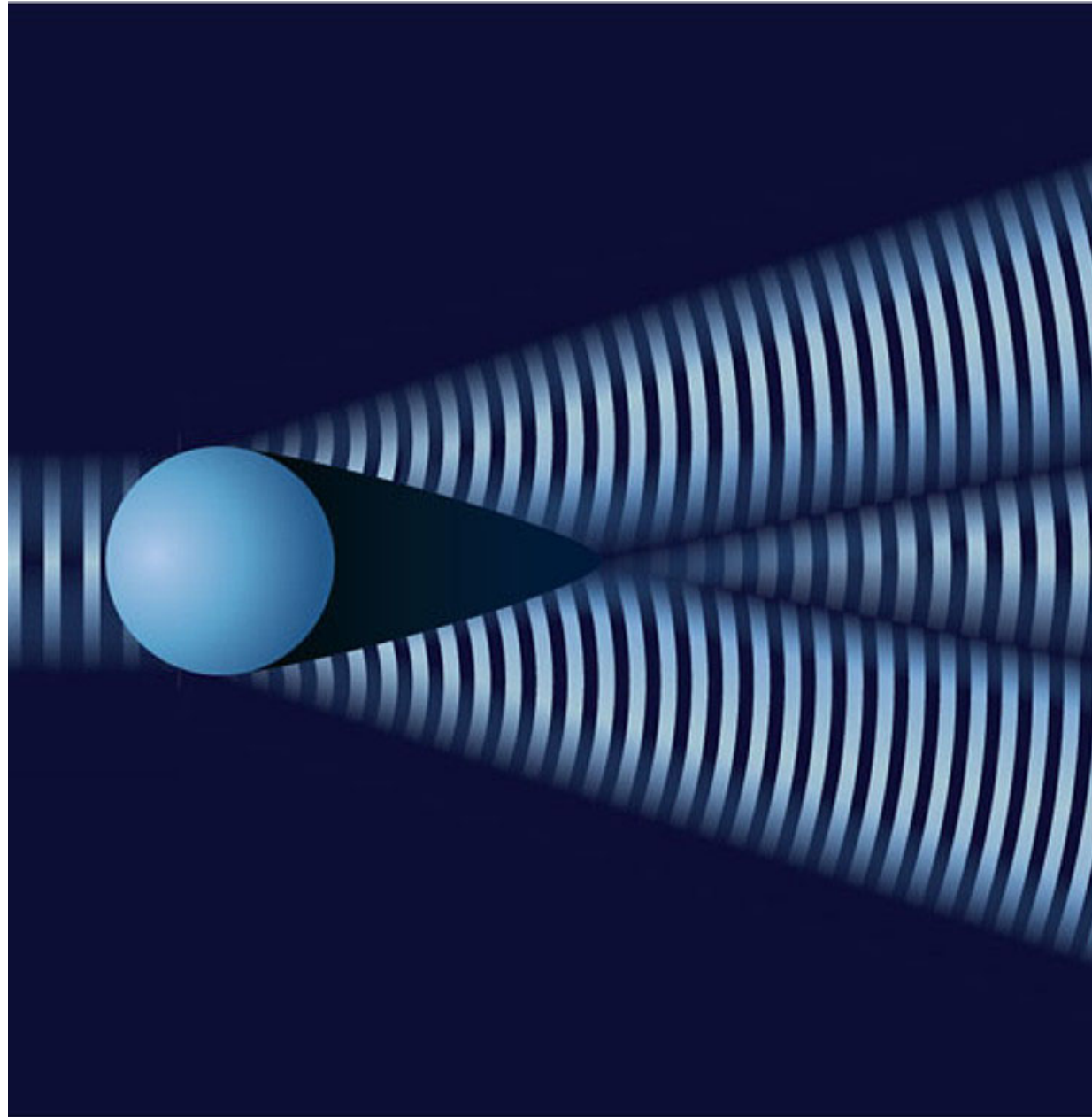
À volume égal:

$$\mathbf{s}_{\text{sphère}} < \mathbf{s}_{\text{forme non-sphérique}}$$



# **Difficultés liées à la caractérisation des tailles et méthodes courantes**

*M. Stuer & P. Bowen*

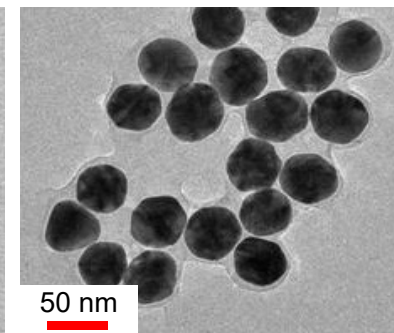
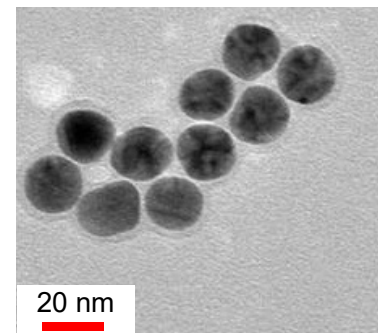




# Tailles: Caractérisation de taille et forme des particules

- ♦ Il y a **beaucoup de méthodes** de caractérisation des tailles de particules
  - Presque toutes les méthodes supposent une **forme de particules sphérique**, ce qui est **rarement le cas** !
  - Selon méthode utilisée, la **largeur** de la distribution des tailles **peut influencer la mesure** !!!
- ♦ **Conséquences:**
  1. Méthode utilisée **influence la distribution** des tailles calculée (à partir du signal mesuré)
  2. Mesure de la distribution des tailles des particules **peut être erronée** !

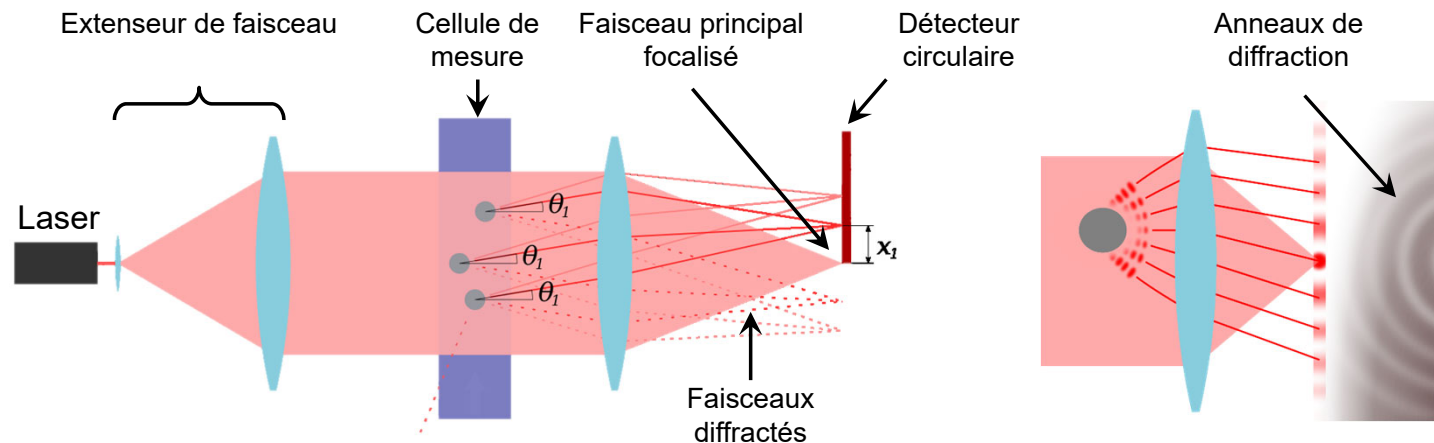
	Method	TEM	CPS	PCS
Au colloidal 20 nm	$D_{\text{TEM}} / D_{\text{v50}}$ [nm]	18.4	17.3	15.6
	Déviati on standard [nm]	1.9	0.1	0.3
Au colloidal 50 nm	$D_{\text{TEM}} / D_{\text{v50}}$ [nm]	47.7	48.1	50.1
	Déviati on standard [nm]	2.3	0.3	1.2



## Tailles: Diffusion laser statique

### Effet de la forme et de l'approximation sphérique des particules

#### ♦ Cas de la diffusion laser statique



#### Avantages

- Analyse **rapide** (< 1 min)
- Plage dynamique de taille des particules grande:  **$0.2 \mu\text{m} < x < 3000 \mu\text{m}$**
- Mesures à sec et en suspension possibles

#### Limitations

- Problèmes avec distributions élargies (fit des motifs de diffraction)
- Si particules fines (<1  $\mu\text{m}$ ) → Diffraction de Mie
- Indices de réfraction similaires entre particules et liquide (p.ex. particules en polymères)
- Problèmes avec **particules non-sphériques** (voir suite)

## Tailles: Diffusion laser statique

- ♦ Limitations liées à la forme, surtout si **particules non-sphériques élongées**, car motif de diffraction fortement **anisotrope** (voir illustration à droite)\*  
 ➔ Motif de diffraction nécessite résolution X-Y
- ♦ Gabas et al.\* ont démontré qu'il est néanmoins possible de mesurer les dimensions min/max pour des particules déviant fortement du sphérique:

Illustration **motifs de diffraction de Fraunhofer**



Diaphragme **circulaire**

Diaphragme **carré**

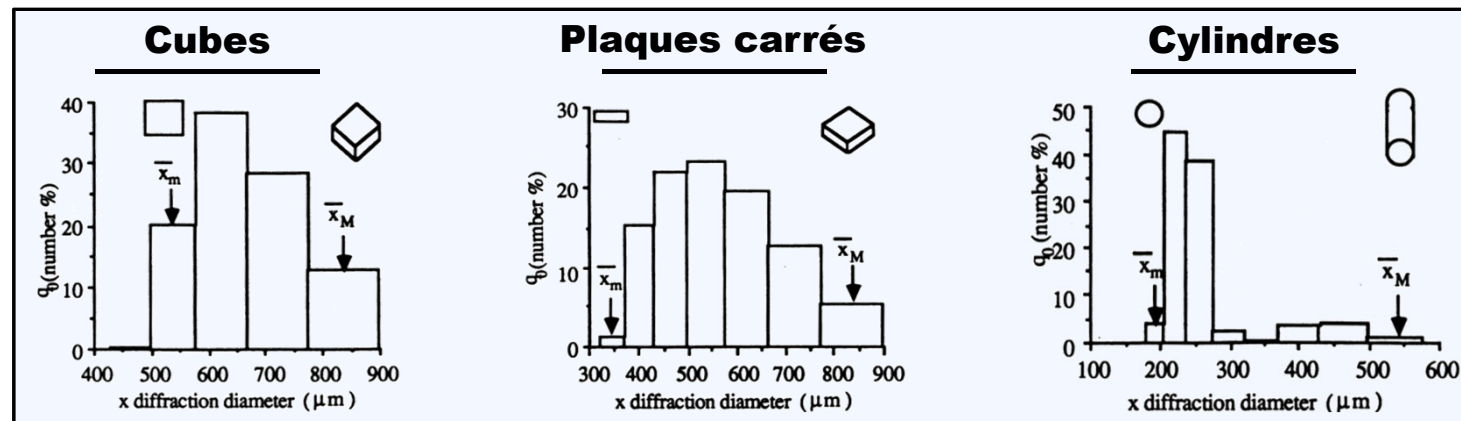


Diaphragme **rectangulaire**

**Forme diaphragme illustre ± effet de la forme des particules**

**Forme:**

**Distribution mesurée:**

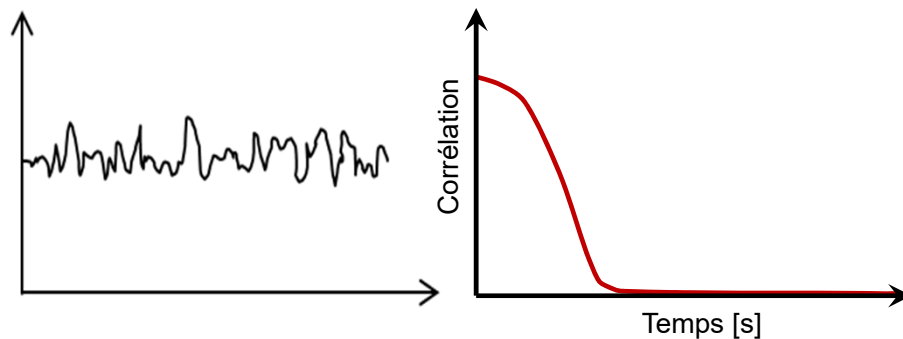


## Tailles: Diffusion laser dynamique

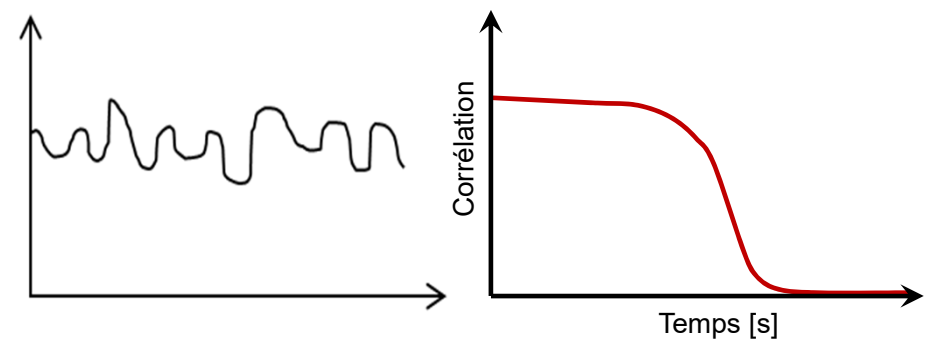
### Effet de la largeur de distribution de taille des particules

#### ♦ Cas de la diffusion laser dynamique

(synonymes: Spectroscopie de corrélation de photons\*, Dynamic light scattering, Quasielastic light scattering (nom d'origine))



**Petites** particules = mouvement Brownien **rapide**



**Grandes** particules = mouvement Brownien **plus lent**

#### Avantages

- Analyse **rapide** (< 1 min)
- Compatible avec les **nanoparticules**
- **Petits échantillons** de mesure

#### Limitations

- Viscosité et température doivent être connues et stables
- Diamètre hydrodynamique influencé par la concentration ionique, les dispersants, ... (voir chapitre 3, suite du cours)
- Problèmes avec **distributions larges** (voir slide suivante)

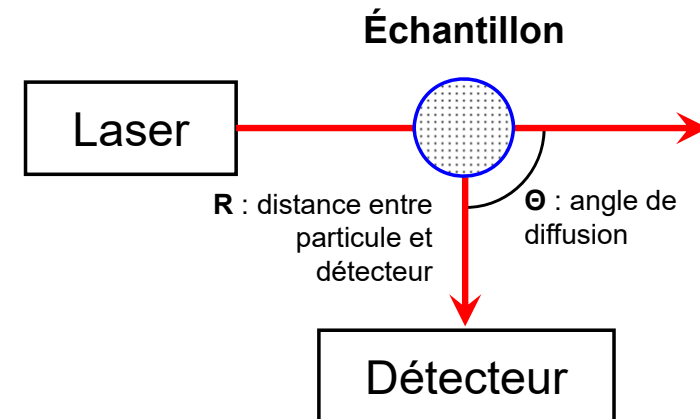


## Tailles: Diffusion laser dynamique (Corrélation des photons)

### ♦ Limite de Rayleigh ( $d \ll \lambda$ )

$$I = I_0 \left( \frac{1 + \cos^2 \theta}{2R^2} \right) \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)^2 \left( \frac{d}{2} \right)^6, \quad I \propto d^6 \text{ et } I \propto \lambda^{-4}$$

- $I_0$  : intensité incidente
- $\lambda$  : longueur d'onde dans le milieu
- $d$  : diamètre de particule
- $n = n_1/n_0$  indice de réfraction relatif avec
  - $n_1$  : indice de réfraction de particule
  - $n_0$  : indice de réfraction du milieu



Pour des distributions larges, les **grandes particules** peuvent rapidement **masquer le signal des petites**

Une particule avec une **taille double** donne **64x l'intensité de signal !**

## Tailles: Liste méthodes courantes

Méthode	Médium	Plage dynamique de tailles (μm)	Échantillon (g)	Temps*	Type diamètre déterminé
<b>Microscopie</b>					
Optique	Liquide/gaz	400-0.5	<1	C-L	Aire projetée
Électronique	Vide	400-0.001	<0.1	C-L	Féret
<b>Tamissage</b>					
	Air	8000-37	50	M	Tamis
	Liquide	5000-5	5-20	L	
<b>Sédimentation</b>					
Gravité	Liquide	100-0.5	<5	M-L	Stokes
Centrifugation	Liquide	300-0.02	0.01- 2	M	Mass
Ultra centrifugation	Liquide	0.001...	<0.1	M-L	Aire projetée
<b>Diffusion de lumière</b>					
Statique	Liquide/gaz	3000-0.02	<0.1-2	C	Volume
Dynamique / Corrélation des photons	Liquide	1-0.002	<0.1	C	Hydrodynamique
Traçage (par vidéo)	Liquide	>20nm	<0.001	M	
<b>Adsorption de gaz</b>					
d <sub>BET</sub>	Gaz/Vide	5-0.005	<5	L	Surface-Volume

\* Temps d'analyse: **C** = court (< 20 min); **M** = moyen (20-60 min); **L** = long (> 60 min)

## **Le choix (et protocole) de la méthode de caractérisation**

POLL  
OPEN

1. se fait indépendamment de la distribution de taille des particules
2. se fait indépendamment de la tailles des particules
3. impacte la validité de la mesure
4. peut être négligé tant que l'échantillonnage se fait correctement

1. Mesurent directement le volume des particules pour en déduire un rayon
2. Calculent une distribution de taille à partir d'un signal, qui peut varier selon la méthode utilisée
3. Évaluent la forme des particules avant d'en mesurer la taille
4. Donnent la même distribution



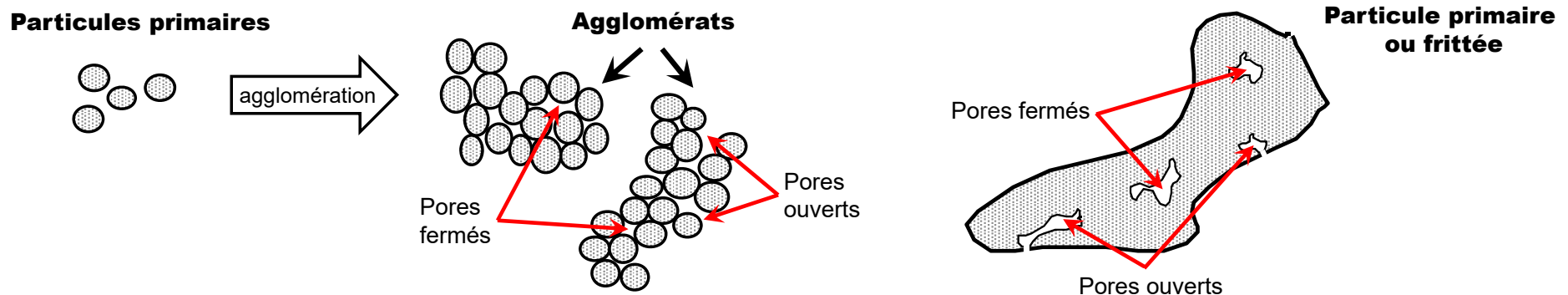
**Autres méthodes de  
caractérisation  
courantes:**  
***Masse volumique,  
porosité et surface  
spécifique***

M. Stuer & P. Bowen



## Autres: Masse volumique

### ♦ Deux types de pores: les **pores ouverts** et les **pores fermés**



### ♦ On distingue entre la **masse volumique**:

#### — **Absolue**

**Indépendante** de la **porosité ouverte**, mais **dépendante** de la **porosité fermée** !

➔ Tient compte seulement des pores imperméables, ne diffère pas entre poudre compactée ou non

#### — **Apparente**

**Dépendante** de la **porosité ouverte** et de la **porosité fermée**

➔ Tient compte de toutes porosités, diffère entre poudre compactée ou non

## Autres: Masse volumique absolue par pycnométrie

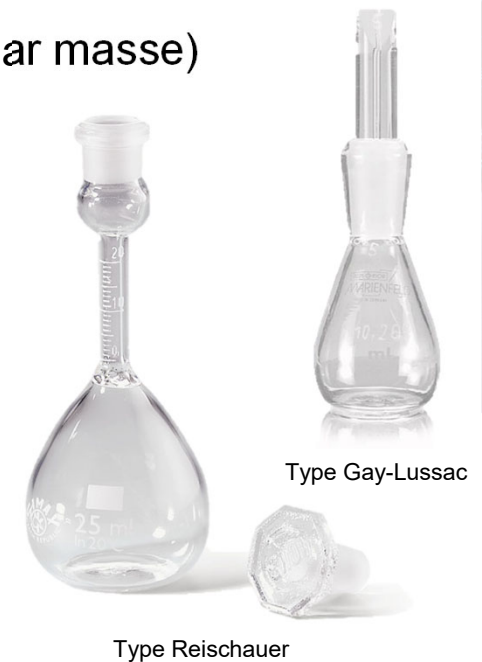
- ♦ **Principe:**
  1. **Chambre calibrée** est remplie avec un fluide et sa *masse* est mesurée afin de **déterminer le volume** ( $v_{pyc}$ )
  2. Un échantillon **sec**, de masse connue ( $m_{éch}$ ), est placé dedans et le changement de *masse* du fluide nécessaire pour remplir la chambre est utilisé pour calculer le **volume de l'échantillon** ( $v_{éch}$ )

$$\rho_{abs} = \frac{m_{éch}}{v_{éch}} = \frac{m_{éch}}{v_{pyc} - \frac{m_{liq}}{\rho_{liq}}} \left[ \frac{g}{cm^3} \right] \quad (\text{méthode par masse})$$

- ♦ Si on compare la **masse volumique absolue mesurée** ( $\rho_{abs}$ ) avec la **masse volumique théorique** ( $\rho_{th}$ ), alors pour:

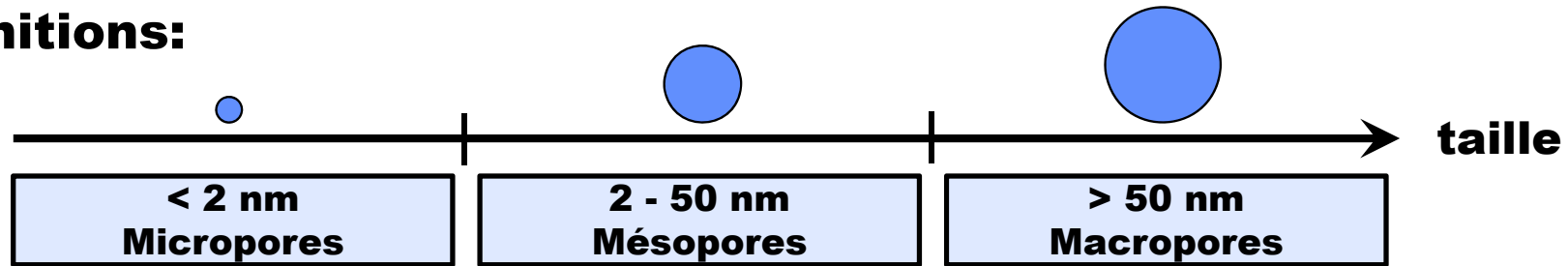
- Matériaux **purs** et **non-poreux**  
 Matériaux **purs** et **porosité ouverte** uniquement }  $\rho_{abs} = \rho_{th}$
- Matériaux **purs** et avec **porosité fermée** }  $\rho_{abs} < \rho_{th}$

**Comment peut-on mesurer  $\rho_{th}$  ?**



## Autres: Mesure de porosité

### ♦ Définitions:



- ♦ Il y a **2 méthodes principales** pour mesurer **la porosité et la distribution de tailles des pores** d'un compacte / agglomérat de poudre:

#### Porosité au mercure

(anglais: Mercury Intrusion Porosimetry, MIP)

##### Avantages:

- Plage dynamique de mesure des tailles large
- Préparation des échantillons est simple
- Mesure assez rapide (env. 1 heure)

##### Limitations:

- Test destructif (contamination de l'échantillon au mercure = toxique)
- **Surévaluation des fines**

#### Isothermes d'adsorption-désorption d'azote

(anglais: nitrogen adsorption desorption, NAD)

##### Avantages:

- Test non-destructif
- Permet aussi de mesurer la surface spécifique

##### Limitations:

- Conditionnement de l'échantillon nécessaire
- Plage dynamique de mesure des tailles moyenne
- **Surévaluation des fines** (plutôt désorption)
- Mesure lente (quelques heures)



## Autres: Porosité au mercure

- ♦ **Principe:** Comme le mercure **ne mouille pas** la plupart des matériaux céramiques, on suit le **volume de mercure** pénétrant un échantillon **fonction de la pression appliquée**

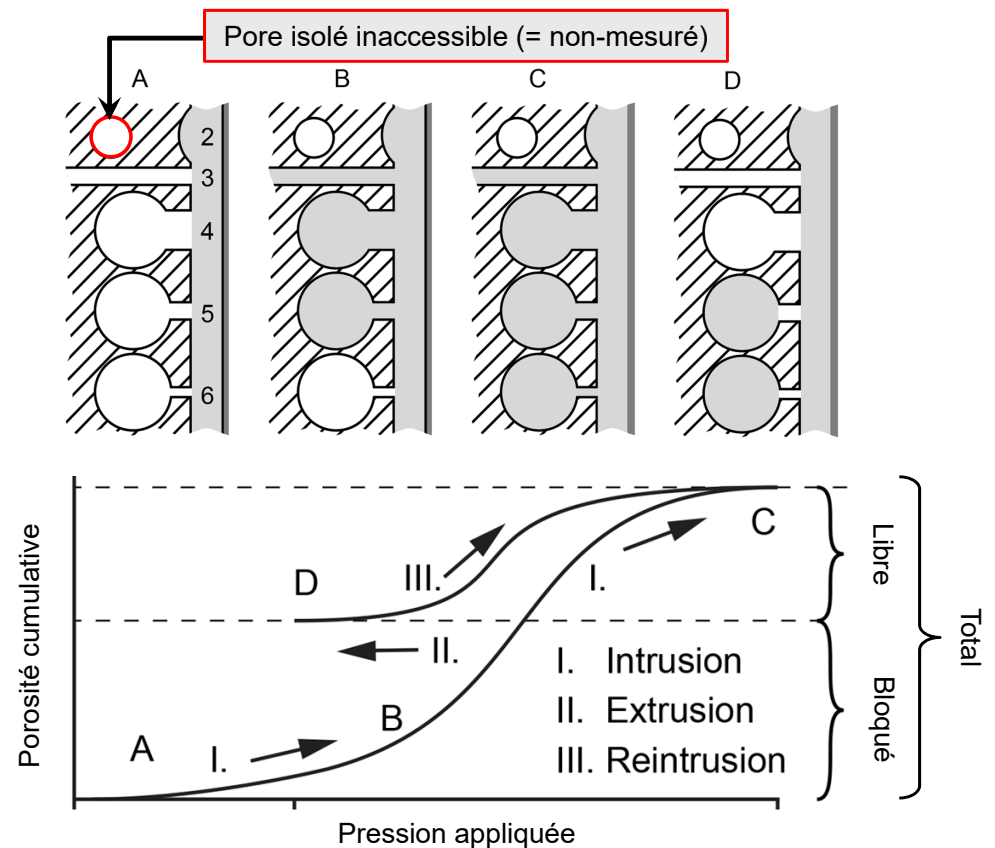
- ♦ Supposant une géométrie de **pore cylindrique**, le rayon du pore ( $r$ ) fonction de la pression ( $P$ ) est donnée par la loi de Young-Laplace:

$$r = \frac{-2\gamma_{lv} \cos \theta}{P} \rightarrow P \uparrow \rightarrow r \downarrow$$

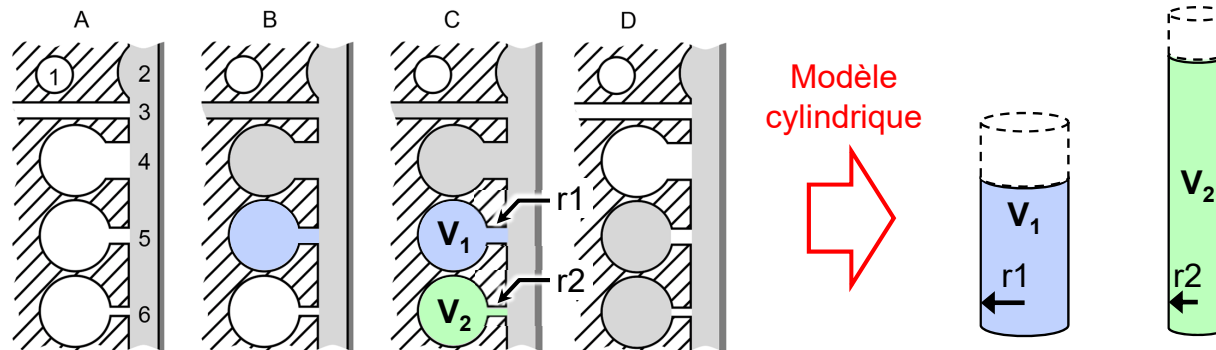
$\theta$  : angle de mouillage Hg-solide

$\gamma_{lv}$  : tension superficielle du Hg

- ♦ **Domaine de mesure:**  
250  $\mu\text{m}$  jusqu'à 2 nm environ  
(plage dynamique de tailles large)



## Autres: Porosité au mercure



- ♦ Suivant la loi de Laplace et le modèle cylindrique, **on surévalue la fraction des porosités fines:**  
*Le volume nécessaire pour remplir un pore est attribué à la classe des pores dont le diamètre d'accès plus grand (car il peut y avoir plusieurs accès) correspond à la pression au moment de son remplissage!*
- ➔ Le **rayon caractéristique du pore** est donc **supérieur ou égal** au **rayon correspondant à la pression appliquée** de mercure.
- ♦ Il y a des alternatives au modèle cylindrique pour réduire l'erreur d'interprétation des mesures



Quantachrome PoreMaster®

## La porosité au mercure mesure la porosité totale?

POLL  
OPEN

1. Vrai
2. Faux

## Autres: Porosité et surf. spéc. par adsorption de gaz

### ♦ Principe (pour azote):

On mesure la **quantité d'azote adsorbée fonction de la pression d'azote jusqu'à atteindre la pression de saturation** ( $P_0$  = pression de vapeur aux conditions de mesure) pour un **échantillon sec** placé sous vide à  $-196^\circ\text{C}$  ( $=T_{\text{azote liq.}}$ ). Ensuite, on réduit la pression pour la mesure de désorption. L'isotherme d'adsorption ou de désorption est utilisé pour le calcul de porosité.

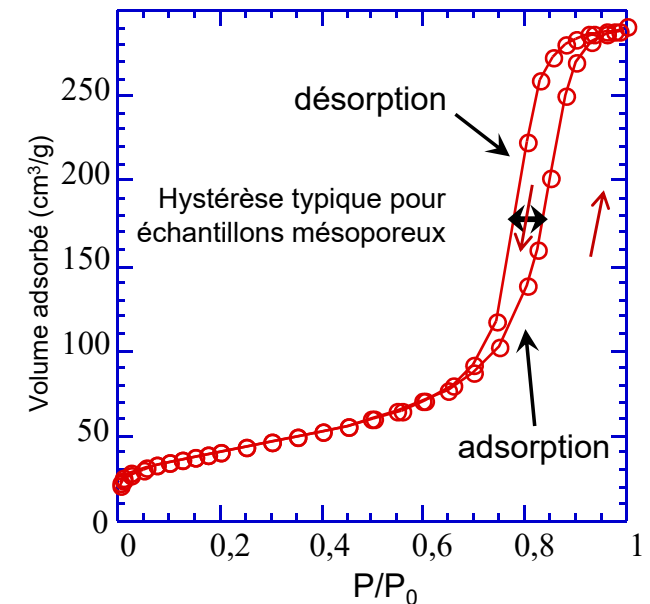
- ♦ Supposant une géométrie de **pore cylindrique**, le rayon des pores ( $r$ ) peut être évalué à partir de l'**équation de Kelvin** (connaissant l'épaisseur de la couche adsorbée ( $t$ ) fonction de la pression ( $P$ ) du gaz):

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2\gamma_{lv} V_{m,l} \cos \theta}{(r - t)RT}$$

- |                   |   |                    |                            |
|-------------------|---|--------------------|----------------------------|
| - $\gamma_{lv}$ : | tension superficielle de l'interface liquide-vapeur | - la paroi du pore |                            |
| - $V_{m,l}$ :     | volume molaire du liquide                           | - $R$ :            | constante des gaz parfaits |
| - $\theta$ :      | angle de contact entre le liquide et                | - $T$ :            | température absolue        |

### ♦ Domaine de mesure:

200 nm jusqu'à 2 nm environ (en-dessous éq. de Kelvin pas valide)



Isotherme d'adsorption/désorption d'azote typique d'une poudre céramique mésoporeuse

Méthode de séchage usuelle pour une poudre céramique:

- Si mesure de surface spécifique → 1 h sous azote à  $200^\circ\text{C}$
- Si mesure de porosité → 24 h sous vide à  $200^\circ\text{C}$

## Autres: Porosité et surf. spéc. par adsorption de gaz

- ♦ **Principe:** La capacité de **monocouche** calculée à partir de l'isotherme d'adsorption pour des pressions relatives ( $P/P_0$ ) **entre 0.05 et 0.3** (modèle BET)

- ♦ **Isotherme est décrit par:**

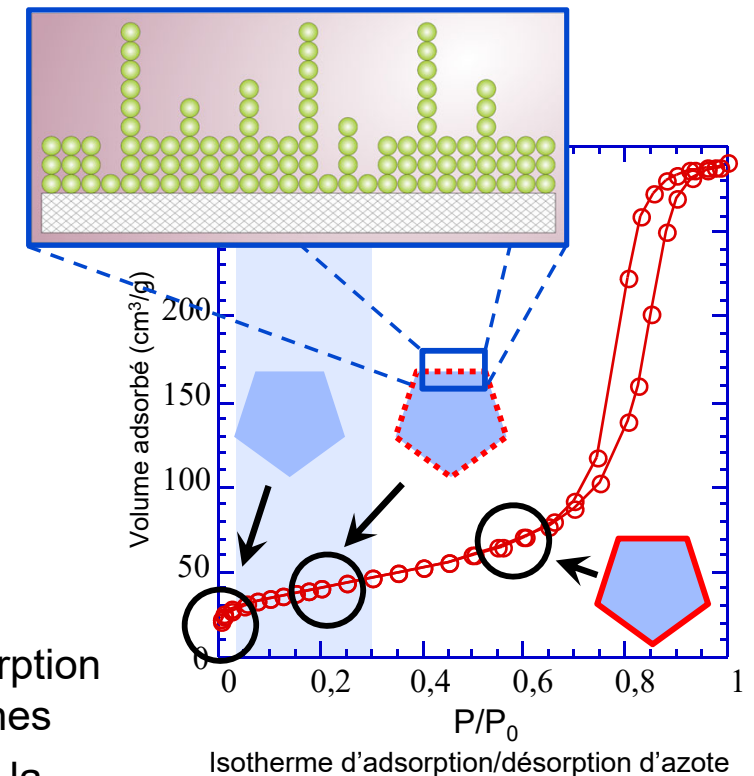
$$\underbrace{\frac{P}{V_a(P_0 - P)}}_Y = \underbrace{\frac{1}{V_m C}}_{Y_0} + \underbrace{\frac{C-1}{V_m C}}_m \cdot \underbrace{\left(\frac{P}{P_0}\right)}_X$$

Souvent 5 pressions de mesure  
(Méthode BET 5 points)

- $V_m$  : capacité/volume de la monocouche → à déterminer
- $V_a$  : volume de gaz adsorbé à pression  $P$
- $C$  : constante lié à la chaleur d'adsorption de la première couche de gaz et chaleur de liquéfaction du gaz → à déterminer

- ♦ **Notez:**

- Le modèle BET est une **extension de la théorie** d'adsorption de monocouche **de Langmuir** à l'adsorption de multicouches
- Hypothèses: (1) Évap./cond. de couches équivalentes après la première couche et (2) infinité de couches à  $P_0$  (pour  $T$  donnée)



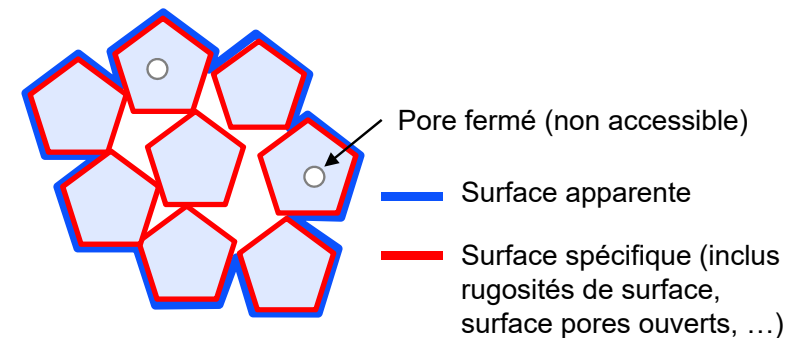
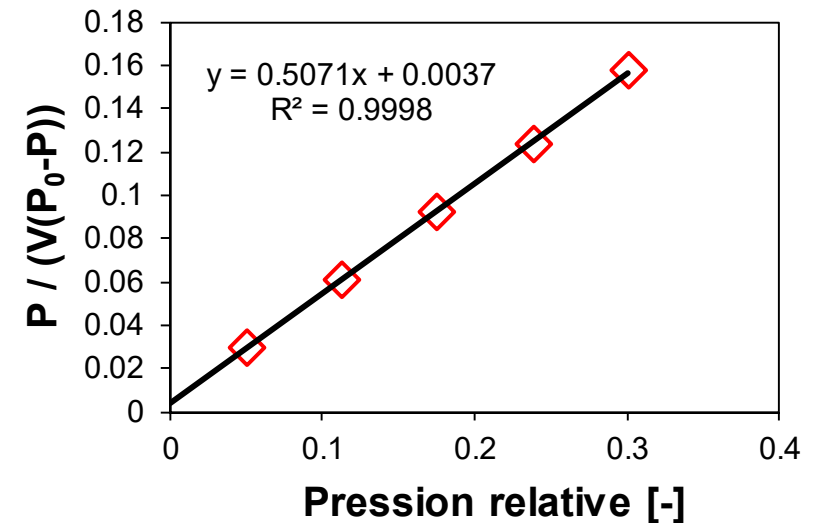


## Autres: Porosité et surf. spéc. par adsorption de gaz

- ◆ Lorsque l'isotherme suit une courbe **linéaire**, l'ordonnée à l'origine ( $Y_0$ ) et la pente ( $m$ ) servent à calculer la capacité de la monocouche,  $V_m$  [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]
- ◆ La **surface spécifique** est alors donnée par:

$$S_{BET} = \frac{N_A V_m A_N}{V_0} [\text{m}^2/\text{g}]$$

- $N_A$  : nombre d'Avogadro
- $V_0$  : volume molaire du gaz en conditions normales de température et de pression (CNTP)
- $A_N$  : aire d'occupation pour la molécule de gaz adsorbée égale à:
  - $\text{N}_2$  :  $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  @ 77 °K (liq.  $\text{N}_2$ )
  - $\text{Kr}$  :  $21.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  @ 77 °K (liq.  $\text{N}_2$ )
  - $\text{Ar}$  :  $14.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  @ 87 °K (liq.  $\text{Ar}$ )
  - $\text{CO}_2$  :  $17.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  @ 273 °K (eau glacée)



## La mesure de surface spécifique par adsorption d'azote (modèle d'adsorption BET)

POLL  
OPEN

1. Est insensible à la rugosité des particules
2. Est insensible à la porosité ouverte des particules
3. Est insensible à la distribution de taille des particules
4. Est insensible à la porosité fermée des particules

## Autres: Porosité et surf. spéc. par adsorption de gaz

- ◆ Connaissant  $S_{BET}$  et le  $d_{v50}$  il est possible de calculer le **facteur d'agglomération** d'une poudre.
- ◆ Le facteur d'agglomération  $F_{ag}$  se calcule comme suit:

$$F_{ag} = d_{v50}/d_{BET} \text{ avec } d_{BET} = k/(S_{BET} \cdot \rho)$$

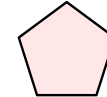
- $d_{v50}$  : Diamètre médian en volume d'azote
- $d_{BET}$  : Diamètre moyen (calculé à partir de la surface spécifique) -  $\rho$  : Masse volumique de la poudre
- $S_{BET}$  : Surface spécifique mesurée par adsorption -  $k$  : **Paramètre géométrique**

- ◆ Valeurs du **paramètre géométrique**:

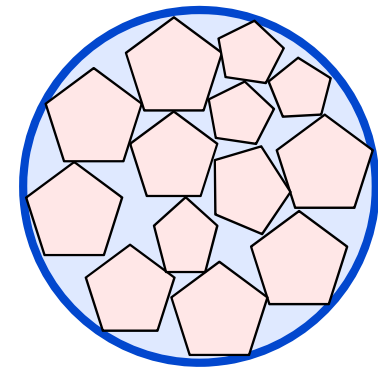
Forme	Paramètre géométrique	Forme	Paramètre géométrique
sphère	6	Cylindre (1:1)	6
ellipsoïde (1:2:4)	7.6	cube	7.4
cylindre (1:2)	5	parallélépipède (1:4:4)	9.4
cylindre (1:10)	4.2	Plaque (1:10)	24

- ◆ Notez que les **poudres fines** ont une inclination accrue de former des **agglomérats** (force de van der Waals) ou des **agrégats** (liaisons chimiques)

Particule primaire



Particule mesurée



agglomérat ou agrégat de particules primaires

## Acquis de formation et questions

What was on the  
- MENU -  
today ?



### ◆ Acquis

- Caractéristiques typiques des poudres et leur importance
- Échantillonnage: Méthodes et poids minimums
- Distributions de taille: méthodes courantes
- Masse volumiques: absolue (théorique) et apparente
- Porosité ouverte, fermée et distribution de taille des pores
- Surface spécifique: méthode BET par adsorption d'azote
- Facteur d'agglomération

### ◆ Questions

- Quelles sont les 2 paramètres essentiels pour décrire une distribution de taille?
- Quelle est la supposition la plus courante sur la forme d'une particule?
- Comment mesurer les distributions de taille de 20 nm à 1 mm ?
- Comment mesurer les tailles de 1 à 1000  $\mu\text{m}$ ?
- Comment mesurer la surface spécifique d'une poudre?
- Comment mesurer la porosité d'une poudre ou d'un compacte de poudre (corps vert)?