

**CENTRE UNIVERSITAIRE
OUARGLA**

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES
PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT

Spécialité: Chimie Industrielle
Option: Génie Chimique

THÈME:

**Synthèse et Caractérisation de Silicates
Complexes Préparés par Chimie en Solution**

Réalisés par:

- MESSAOUDI Zoubir
- MEBROUKI Belkhir

Encadré par:

Dr D. BENBERTAL

Session : 1997/1998

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا

إهداء

أهدي هذا العمل المتواضع الى :

. والدتي العزيزة

. الى إخوتي وإخواتي وخاصة (إيمان)

. الى كل أقاربي

. الى كل الأصدقاء وخاصة (طارق

هنيني)

. الى كل طلبة معهد الكيمياء الصناعية

وخاصة دفعة 98/97

بلخير مبروكي

إهداء

أهدي هذا العمل المتواضع الى :

- والدي الكريمين

- كل إخوتي وأخواتي وخاصة (بلخير،

عبد الحميد، الأنزهري)

- الى كل الأصدقاء وخاصة (مراج الهلة،

نادية شلاوشي)

- الى طلبة معهد الكيمياء الصناعية وخاصة

دفعة 97 / 98

- وكل من ساعدنا في إنجاز هذا العمل

تربير مسعودي

♣ SOMMAIRE ♣

•Introduction générale	02
•Chapitre I : Silicium - Silice - Silicates	03
1-1 : Introduction	03
1-2 : Silicium	03
1-2-1 : propriétés physiques	05
1-2-2 : propriétés chimiques	09
conclusion	10
1-3 : Silice	10
1-3-1 : structure générale de la silice	10
1-3-2 : différentes variétés de silice	18
1-4 : Silicates	18
1-4-1 : structure des silicates	18
1-4-2 : différentes méthodes de préparation des silicates	26
1-4-3 : caractérisation des matériaux silicates	34
•Chapitre II : Etude Antérieure	34
•Chapitre III : Partie expérimentale	39
Utilisation de la potasse alcoolique comme réactif de poudre métallique pour la synthèse de silicates	39
III-1 : Introduction.....	39
III-2 : Synthèse à nouveau du KHSi_2O_5	41
III-3 : Mécanisme réactionnel	46
III-3-1 : Propriétés chimique de la réaction	46
III-4 : Réaction Silicium - Métal - Potasse alcoolique	46
III-4-1 : Introduction	46
III-4-2 : Etude de la réaction	48
III-4-3 : Préparation du mélange réactionnel	48
III-4-4 : Réaction Silicium - Fe - Potasse alcoolique.....	52
III-4-5 : Réaction Silicium - Cu - Potasse alcoolique	53
III-4-6 : Réaction Silicium - Co - Potasse alcoolique	56
III-4-7 : Réaction Silicium Fe - Co - Potasse alcoolique	56
III-5 : Synthèse d'Alumino-Silicates	58
III-5-1 : Réaction Silicium - Al - Potasse alcoolique	59
III-5-2 : Réaction entre KHSi_2O_5 ou $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et AlCl_3	59
III-5-3 : Réaction entre $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et Al en poudre	59
•Annexe	64
•Conclusion générale	85
•Bibliographie.....	86

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Parmi les différentes voies possibles de synthèse de silicates, deux sont essentiellement utilisées : la chimie du solide et les techniques sol-gel .

Si la chimie du solide a l'intérêt d'être simple à mettre en oeuvre, le traitement thermique qui suit le broyage des poudres se fait généralement à des températures très élevées, ce qui engendre une importante consommation d'énergie.

Le procédé sol-gel , en revanche , se fait à basse température , et son gros intérêt découle de la possibilité d'obtenir une grande homogénéité dans la phase solution . mais les principaux inconvénients de cette méthode proviennent du coût élevé des précurseurs utilisés , ainsi que de leurs grandes différences de réactivité , le contrôle de l'hydrolyse du sol est complexe et dépend de nombreux paramètres (température , PH de la solution , vitesse d'hydrolyse , réactivité de chaque précurseur présent dans la solution). ce qui explique que cette technique soit assez complexe dans son utilisation .

Le cas idéal serait de trouver une méthode ayant les avantages décrit précédemment , c'est à dire simple de mise en oeuvre se faisant à basse température et permettant d'obtenir un silicate homogène , sans en avoir les inconvénients . Des études ont été déjà faites ont permis de découvrir une nouvelle voie de synthèse regroupant tous ces avantages , elle réside en l'attaque d'une solution de potasse alcoolique molaire sur de poudre de silicium dans des conditions bien précises qui seront reproduites dans ce projet a fin de maîtriser cette nouvelle technique . partant de celà , les études ont été poursuivies pour tenter d'obtenir des silicates complexes susceptibles d'avoir des intérêt technologiques ou purement chimiques .

C'est ainsi qu'à été tentée la synthèse de silicates composites dont les propriétés intéressantes sont bien connues comme dans le cas des aluminosilicates (réfractaires et propriétés optique de la mullite) , les essais ont été faits selon différentes méthodes : par la réaction décrite précédemment , mais en utilisant un ou par réaction d'échange ionique entre un sel et le silicate, ou encore par chimie du solide à partir du même silicate , le traitement thermique ne nécessitant dans ce cas qu'une température modérée .

Ce projet comprend en plus de travail expérimental , une recherche bibliographique approfondie sur l'intérêt de la chimie du silicium et des silicates suivi d'une annexe on est décrite une technique expérimentale utilisée pour caractériser les composés obtenus

CHAPITRE I

Silicium - Silice - Silicates

I ♣ SILICIUM - SILICE - SILICATES ♣

I - 1 - Introduction :

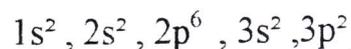
L'écorce terrestre est essentiellement formée de silicates . parmi tous les matériaux brutes utilisés par l'homme . La silice et ses composés sont les plus largement répandus, abondants et bon marché .

L'élément de base de leur composition chimique est le silicium et de leur structure est le tétraèdre SiO_4 . Dans les silicates les plus simples, les tétraèdres sont présents dans la structure sous forme d'ions $[\text{SiO}_4]^{4-}$ associés à des cations métalliques qui forment avec l'oxygène des liaisons ioniques fortes [1].

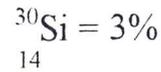
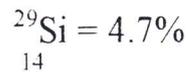
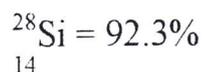
I - 2-SILICIUM

Le silicium est le deuxième élément par ordre d'importance dans la croûte terrestre où il se trouve en abondance sous forme d'oxyde simple silice (SiO_2) ou complexe (silicates) .

Le silicium est le 14^{ème} élément de la classification périodique ($Z=14$) c'est le deuxième élément de la colonne IVA tableau (I.1), il se situe au-dessous du carbone dont il a la même structure électronique est :



Le silicium naturel est un mélange de trois isotopes .



I -2-1-Propriétés Physiques :

C'est un corps solide, gris, cristallisé en octaèdres du système cubique . Il n'en existe qu'une variété stable . elle a la structure du diamant figure (I.1) .

Chaque atome de silicium est au centre de gravité d'un tétraèdre régulier ayant un atome de Si à chaque sommet figure (I.1) [2] .

La distance Si — Si est $2,34\text{\AA}$, ce qui conduit à un rayon atomique de $1,17\text{\AA}$.

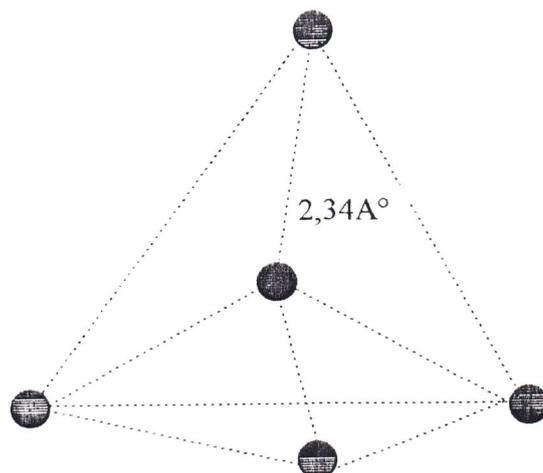


Fig (I.1) Structure de Silicium

C'est un édifice tridimensionnel à liaisons exclusivement covalences, comme le diamant, il a d'ailleurs une dureté proche de celle de diamant figure (I.3.a) [3], et une masse volumique : $2,36\text{g/cm}^3$ du même ordre de grandeur, mais plus faible, étant donné son rayon atomique plus grand.

Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1420
Température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	2300

I -2-2-Propriétés Chimiques :

Le silicium donne avec de nombreux corps simples, des composés très stables à la suite de réaction fortement exothermiques, il doit pour cela rompre les solides liaisons de covalence de sa structure type diamant.

Action des corps simples :

- **Hydrogène** : se combine difficilement au silicium pour donner des monosilanes.



- **Métaux** :

Ils sont nombreux à donner des alliages avec le silicium . L'un des mieux connus et le silicium de magnésium .la courbe de cristallisation du binaire Si—Mg fig (I.2) révèle en effet l'existence d'une combinaison définie Mg_2Si contenant 63% de Mg et fondant vers 1100°C . le degré d'oxydation du silicium y est -IV .

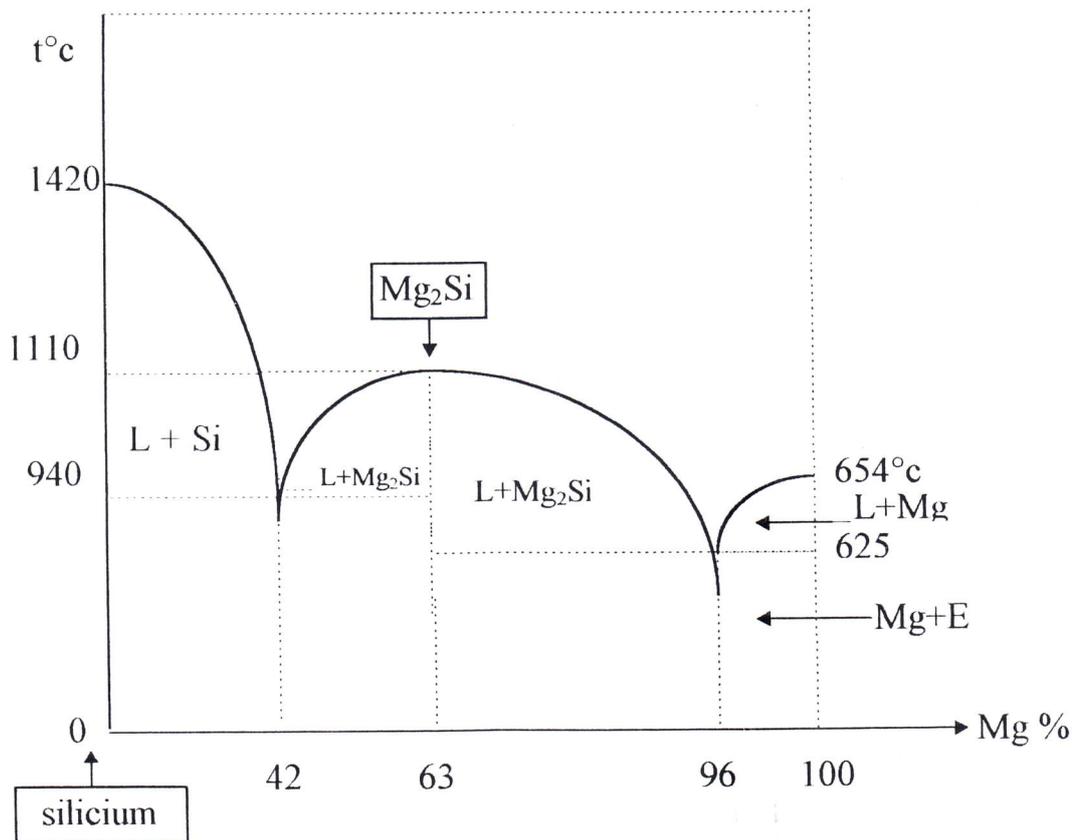
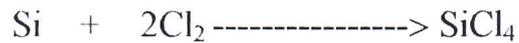


Fig (I.2) Courbe de cristallisation du binaire Si — Mg [1].

- **Halogènes** :

Réagissent directement sur le silicium



•Oxygène:

Le silicium brûle bien dans l'oxygène à partir de 400°C ; il se forme du dioxyde de silicium SiO₂ ou silice .



•Azote , Carbone, Bore :

A 1000°C , formation de nitrures Si₃N₄ , SiN₃ ,

A 2000°C , formation d'un carbone : SiC

A 2000°C , formation de borures : SiB₃ , SiB₆ ,.....

Ces corps sont très durs . Le plus important ; est le carbure de silicium SiC, est utilisé comme abrasif comme réfractaire (F 2700°C) . figure (I.3) montre sa structure .

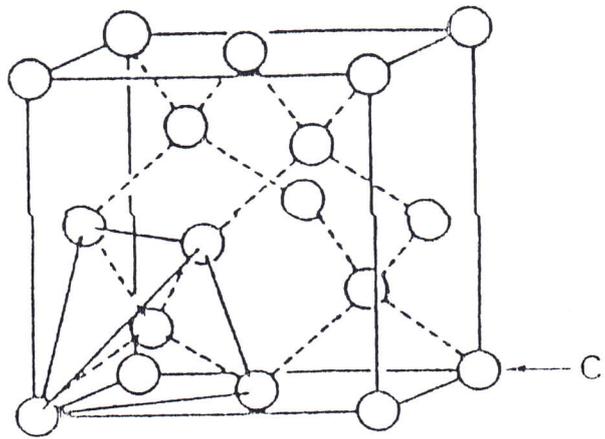


Figure (I.3.a) Structure cubique - Diamant

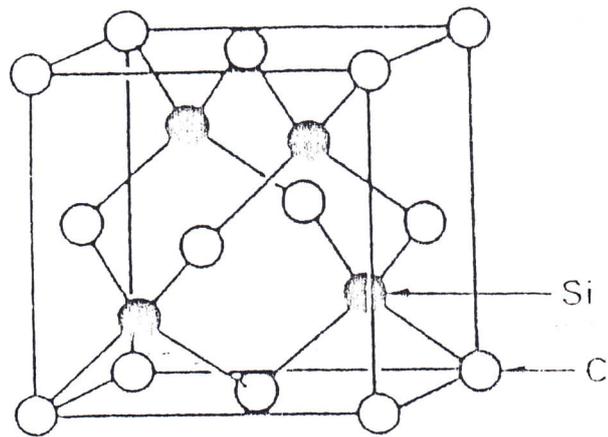


Figure (I.3.b) Structure de Carbure de Silicium

- **Conclusion :**

Le silicium présente des propriétés remarquables dans l'industrie de la micro-électronique pour la fabrication de circuit intégrés , on le retrouve dans les ordinateur , les montres et les installations sonores , ainsi que dans la robotique et l'automatisation des machines .

Dans la suite de ce chapitre , nous décrivons en détails deux composés importants du silicium , il s'agit de la silice et des silicates .

I-3-LA SILICE

I-3-1-Structure générale de la silice :

La silice est connue sous de nombreuses formes l'une : cristallisées (quartz, tridymite , cristobalite) , les unes amorphes (verre de silice) . Dans tous les cas , le motif structural est le même : le tétraèdre SiO_4 . figure (I.4) chaque atome de silicium est au centre de gravité d'un tétraèdre régulier ; il est lié par covalence à 4 atome d'oxygène disposés aux quatre sommets
 $\text{Si} - \text{O} = 1.60\text{\AA}$.

Les tétraèdres sont liés les uns aux autres , dans une construction tridimensionnelle , par un seul sommet , l'atome d'oxygène , commun à deux tétraèdres assurant la liaison entre deux atomes de Si . Le motif $[\text{SiO}_4]$ contient un atome bien propre ; mais les quatre atomes d'oxygène sont chacun communs à deux motifs $[\text{SiO}_4]$ chacun de ces motifs contient en propre $4/2 = 2$ atomes d'oxygène $[4]$.

D'on la formule de la silice $(\text{SiO}_2)_n$ on tout simplement : SiO_2 . simple formule de composition figure (I.5) .

I-3-2-Différentes variétés de silice :

Les variétés de silice se distinguent par différences de disposition géométriques des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{-4}$.

•**Silice cristallisée** : Il en existe trois variétés :-

••**quartz (α)** : ou cristal de roche , rhomboédrique se trouve , plus au moins par dans les granites , est utilisé comme abrasif . sa masse volumique est 2.65g/cm^3 figure (I.6) .

••**Tridymite et Cristobalite** : existent dans certaine roches éruptives à l'état métastables à froid figure (I.7) . leur intérêt vient des transformation qui vont suivre concernant le quartz (α) chauffé .

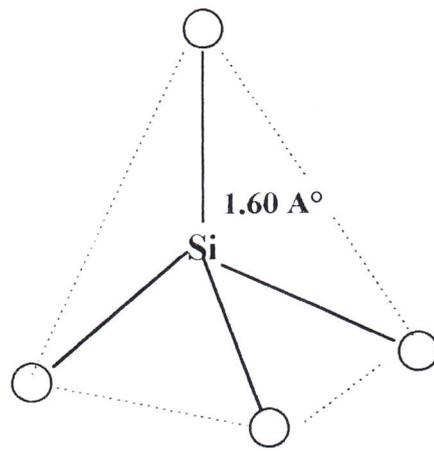


Figure (1.4) Le Tétraèdre élémentaire SiO_4

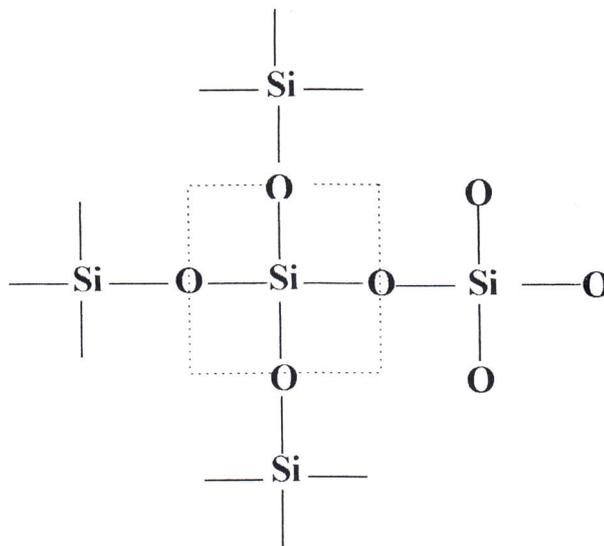


Figure (1.5) La Structure de la Silice

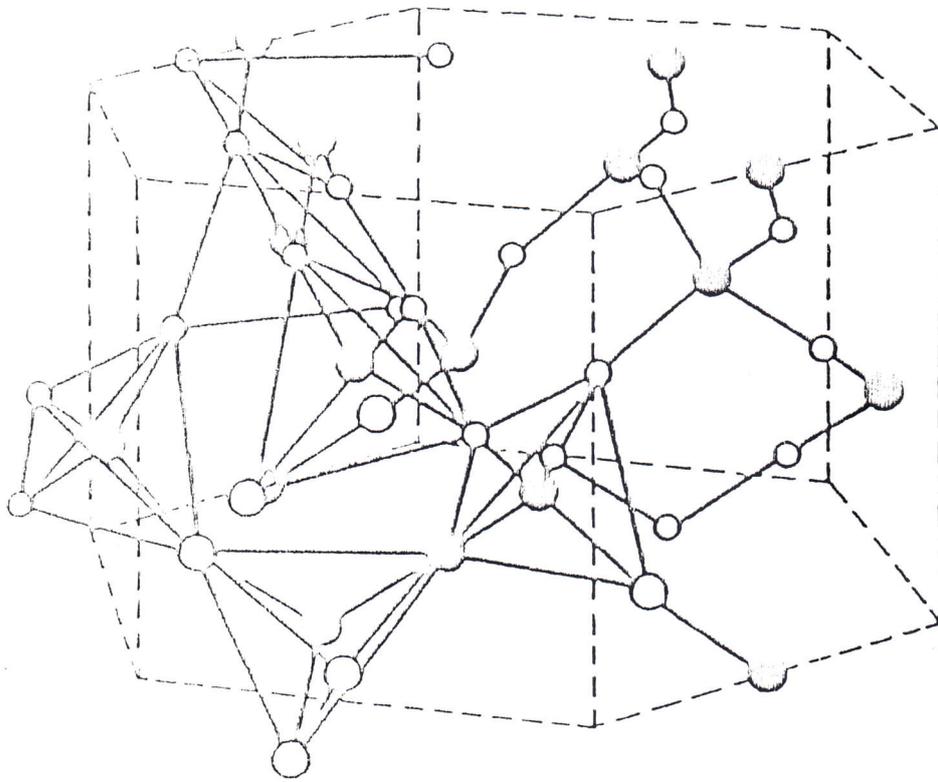


Figure (1.6) Structure de Quartz.

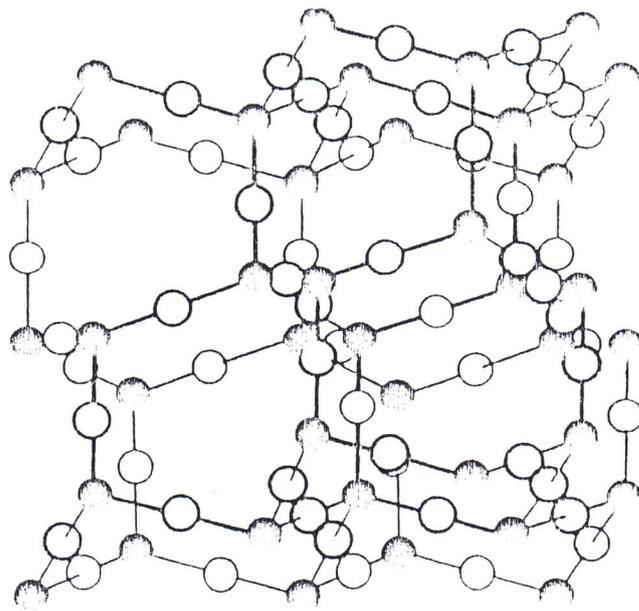


Figure (I.7.a) Structure de Tridymite

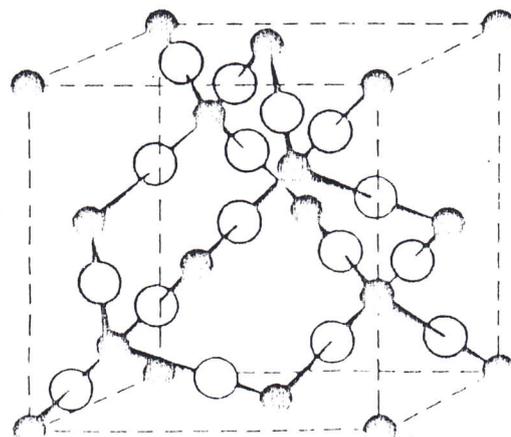
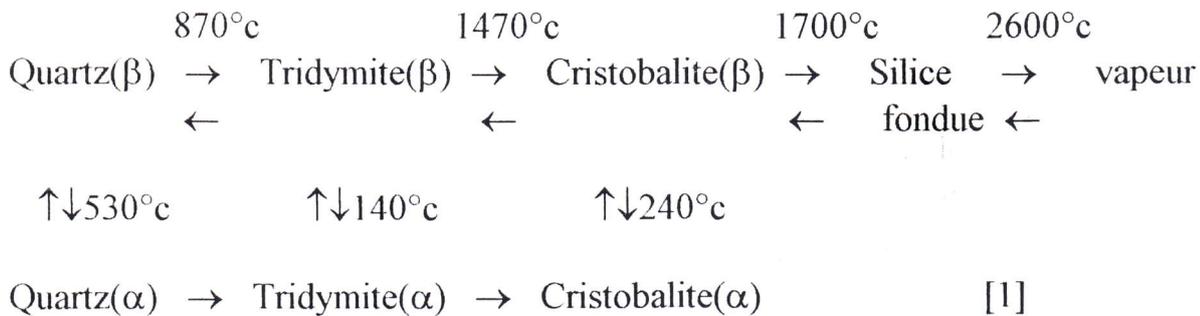


Figure (I.7.b) Structure de Cristobalite



Chacun des trois variétés existe sous deux formes : (forme stable à froid et forme stable à chaud) .

Ces transformation ont fait l'objet de nombreuses études , car la silice est utilisée comme réfractaire dans les voûtes de nombreux fours métallurgiques .

On notera la grande stabilité de la silice aux température élevées , stabilité qui découle de l'énergie considérable de la liaison Si — O = 108 Kcal dans CO₂.

•Silice Vitreuse :

La silice fondue est refroidie , reste vitreuse ; c'est toujours une macromolécule formée de tétraèdre SiO₄ , mais partiellement désorganisée sans distribution géométrique figure (I.8) .

Régulier , ce verre de silice est réfractaire , très résistant aux variations brusques de température par suite de son faible coefficient de dilatation figure (I.9) (5 à 6 fois plus faible que celui de Pyrex) . Il est transparent aux UV jusqu'à 0.2A° et est utilisé pour cela en optique [2].

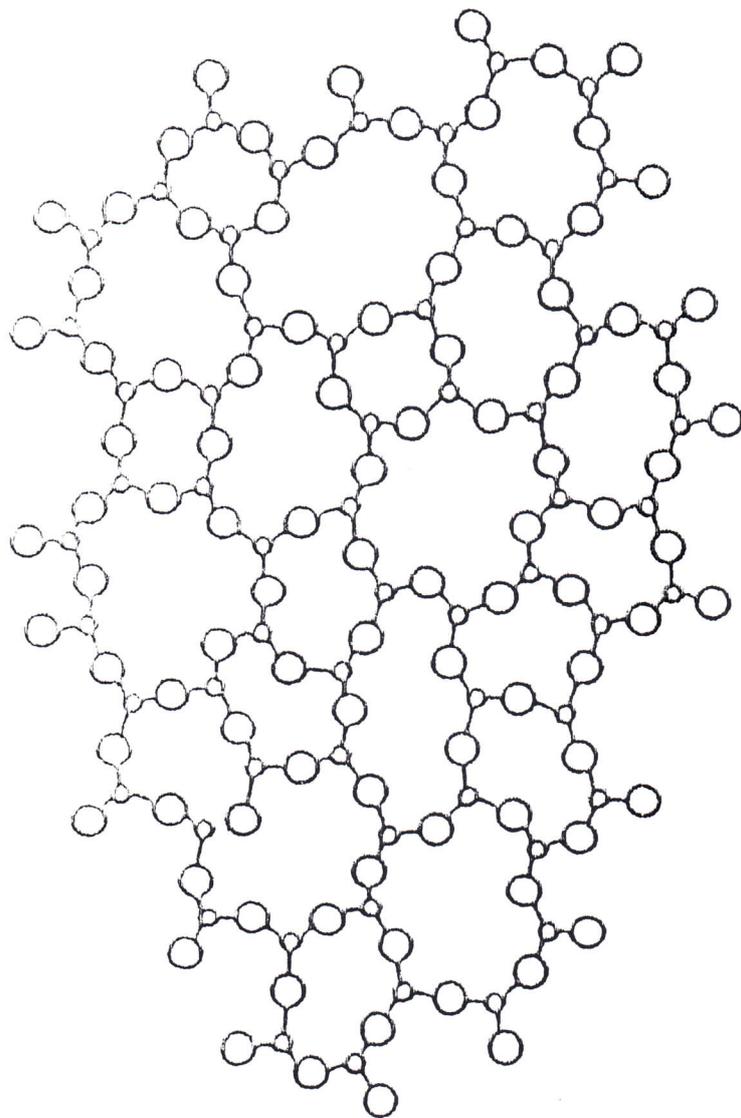


Figure (1.8) Structure de Slice vitreuse

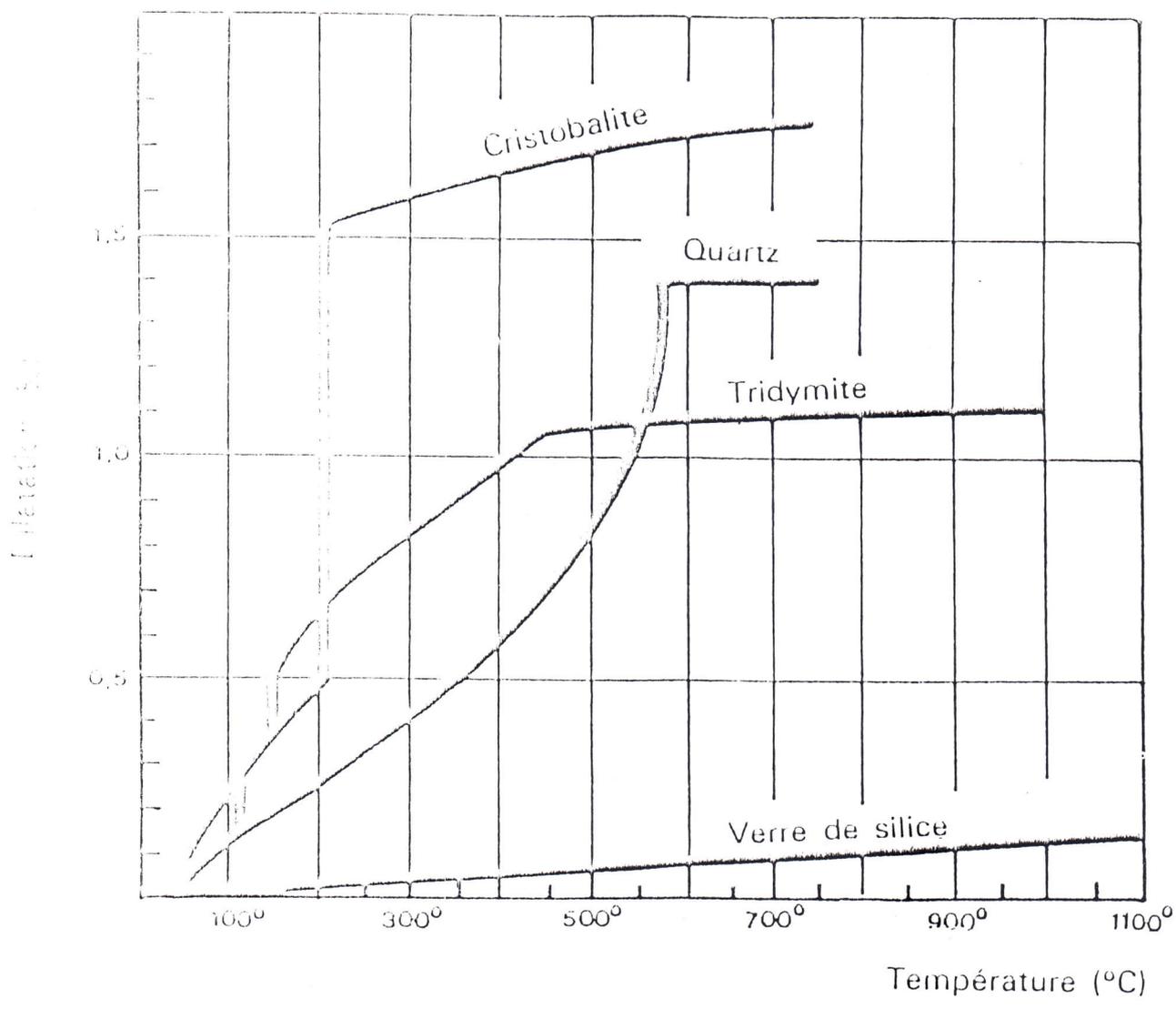


Figure (1.9) Dilatation des différents structure de la Silice

•Silice hydratée :

Elle s'obtient par action d'un acide fort , comme HCl , sur un solution de silicate alcalin :



Elle présente tous les aspects possibles entre la solution colloïdale et le gel de silice suivant la concentration du silicate alcalin .

C'est une macromolécule formée de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ associés sans ordre géométrique , certain oxygènes sont remplacés par des groupement OH^- et emprisonnant des molécule H_2O dans intervalles du réseau (I.10) .

Il faut noter que la silice amorphe est un excellent adsorbant , un catalyseur (cracking des pétroles lourds) . Et un support de catalyseur très employés [1].

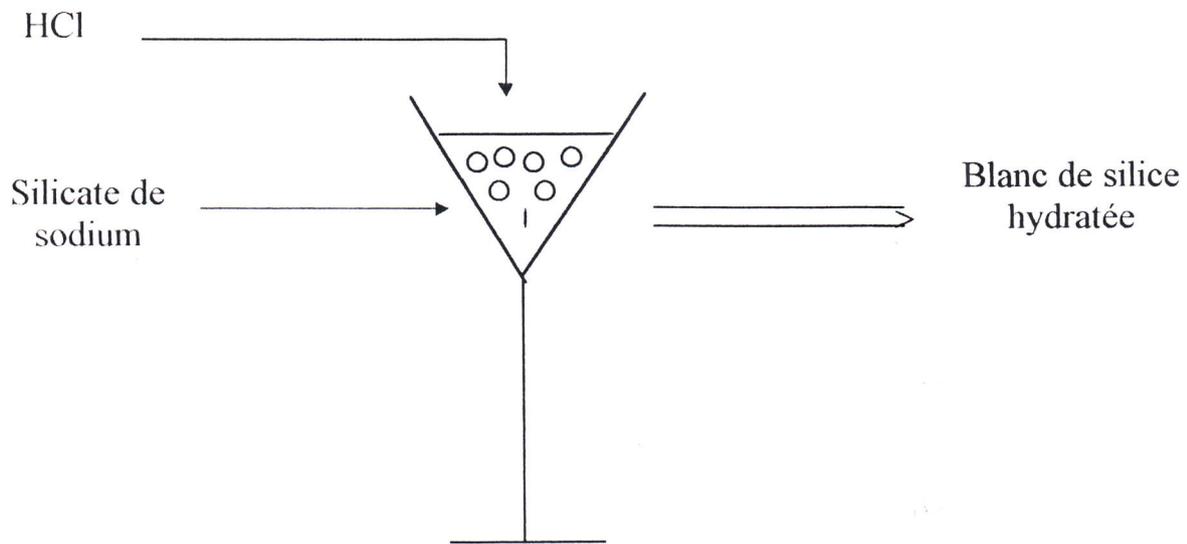


Figure (I.10) Précipitation de Silice hydratée

I-4-SILICATES

I-4-1-Structure des silicate:

Les silicates naturels cristallisés sont très nombreux et seul , l'étude de ces cristaux aux rayon X a permis de la structure des différents l'élément structural est ; comme dans la silice , le tétraèdre $[\text{SiO}_4]$, mais les modes d'association de ces groupement tétraédrique par mise en commun d'un atome d'oxygène sont bien plus nombreux que dans la silice elle même .

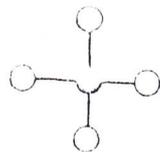
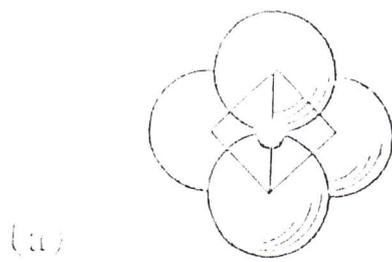
Les tétraèdres sont présent dans la structure sous forme d'ions $[\text{SiO}_4]^{-4}$ associés à des cations métalliques qui forment avec l'oxygène des liaisons ionique fortes . La Forstérite (Mg_2SiO_4) et le Zircon (ZrSiO_4) .

Les tétraèdre SiO_4 figure (I.11.a) peuvent s'associer en mettant en commun un certain nombre d'oxygène , pour former des structures de dimensions finie ou infinie (polymères) on distingue ainsi les disilicates on deux tétraèdres SiO_4 s'associent en partagent un oxygène et qui sont caractérisés par la présence de l'anion $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$, figure (I.11.b), chaque SiO_4 peut partager deux oxygènes avec deux tétraèdres voisins pour former des structures en chaînes linéaires simples (pyroxène) figure (I.11.C) . Il peut également mettre en commun trois oxygènes pour former des structures en chaînes doubles (amphibole) figure (I.11.d) . Ou en couches figure (I.11.e) . qui constituent la couche tétraédrique des phyllosilicates . L'architecture des silicates peut être très complexe . Ainsi dans les phyllosilicates , les cation métalliques (Mg^{+2} , Al^{+3}) , qui ont un degré de coordination égal à 8 sont également disposés en couche (couche octaédrique O) figure (I.12) . Qui représente la structure du feuillet élément Talc ($\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$) qui est un phyllosilicat dont le feuillet élémentaire est constitué de deux couches tétraèdres et d'un e couche octaédrique . celle-ci contient un certain nombre d'ions OH^- qui viennent compléter la coordination octaédrique du magnésium [5].

La liaison entre les feuillets élémentaires des phyllosilicates est assuré par des forces de valence secondaire .

I-4-2-Différentes méthodes de préparation des silicates :

Depuis quelques années l'élaboration des matériaux d'une façon générale passe de plus en par de la méthode traditionnelle qu'on peut qualifier de physique (chauffage) vers les méthode chimique (sol-gel , solution , ...).



Si

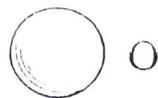
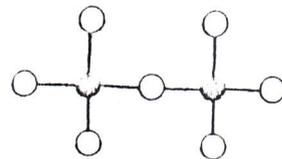
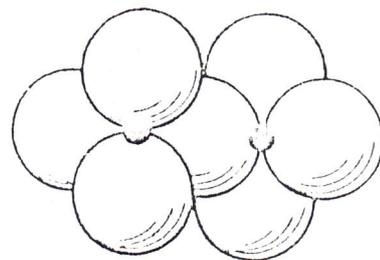


Figure (L.11.a) Structure $(\text{SiO}_4)^{4-}$

Figure (L.11.b) Anion $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{2-}$

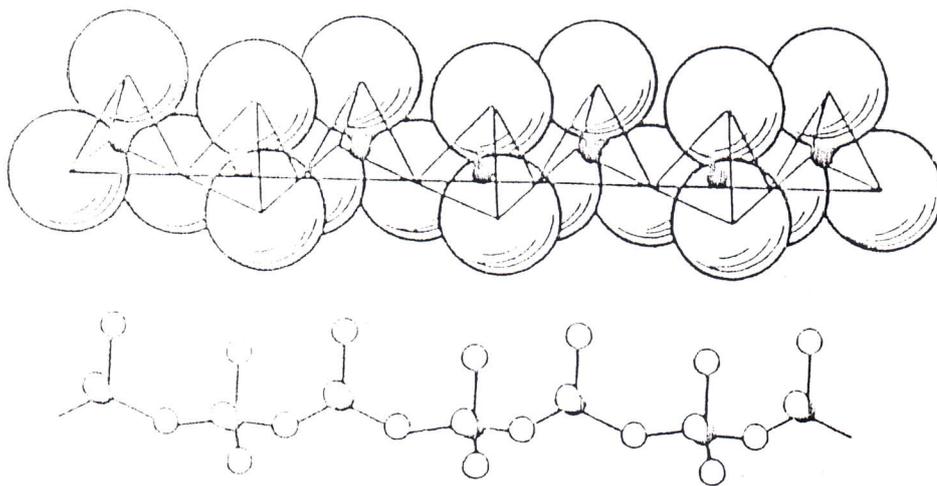


Figure (L.11.c) Type de Pyroxène $(\text{Si}_2\text{O}_3)^{2-}$

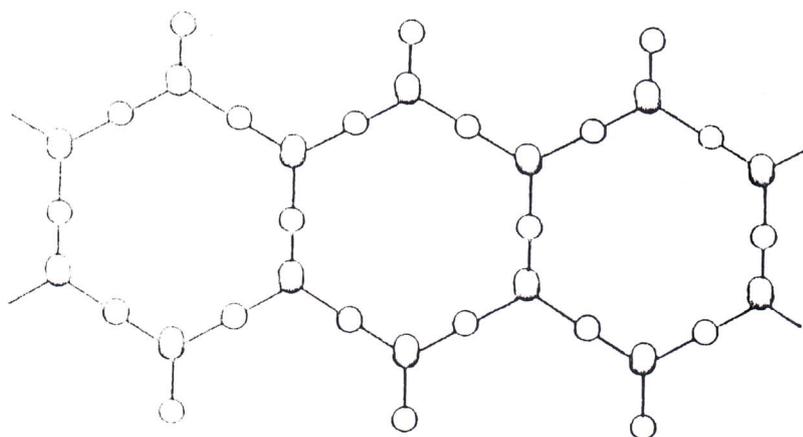
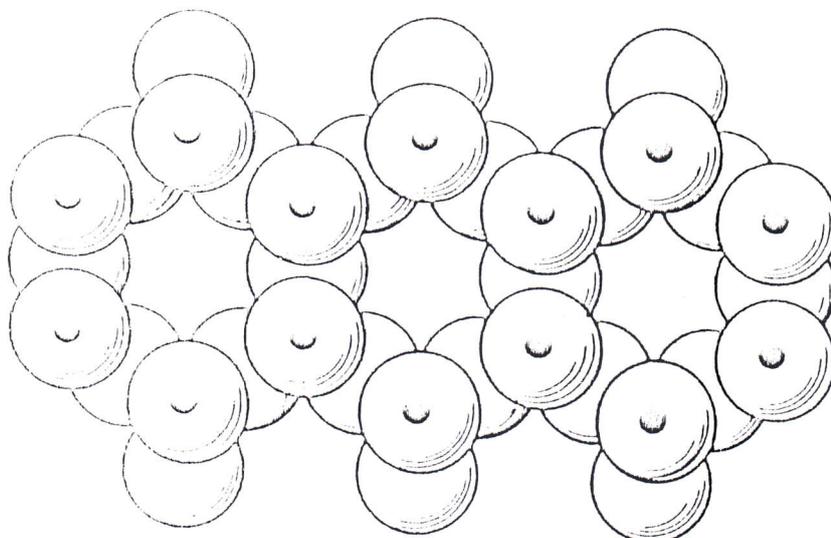
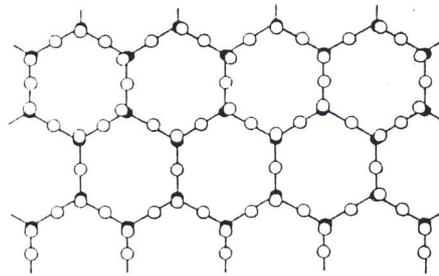
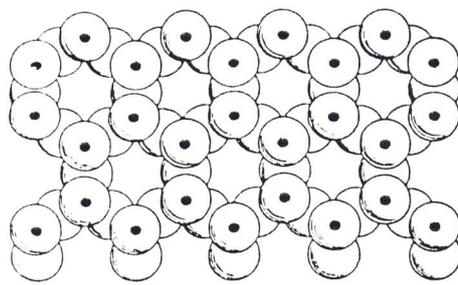


Figure (1.11.d) Type Amphybole (Si₄O₁₁)⁶⁻



type en feuillet (phyllosilicate) $(Si_2O_5)^{2-}$

Figure (I.11.e) Type en Feuillet (Phyllosilicate) $(Si_2O_5)^{2-}$

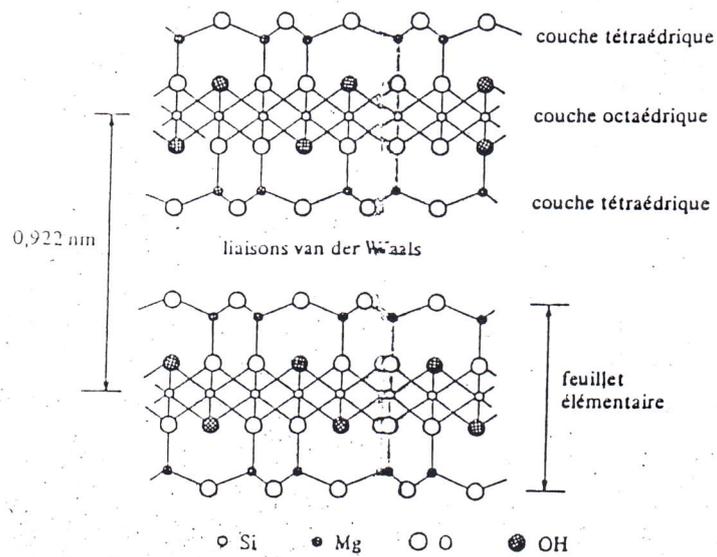


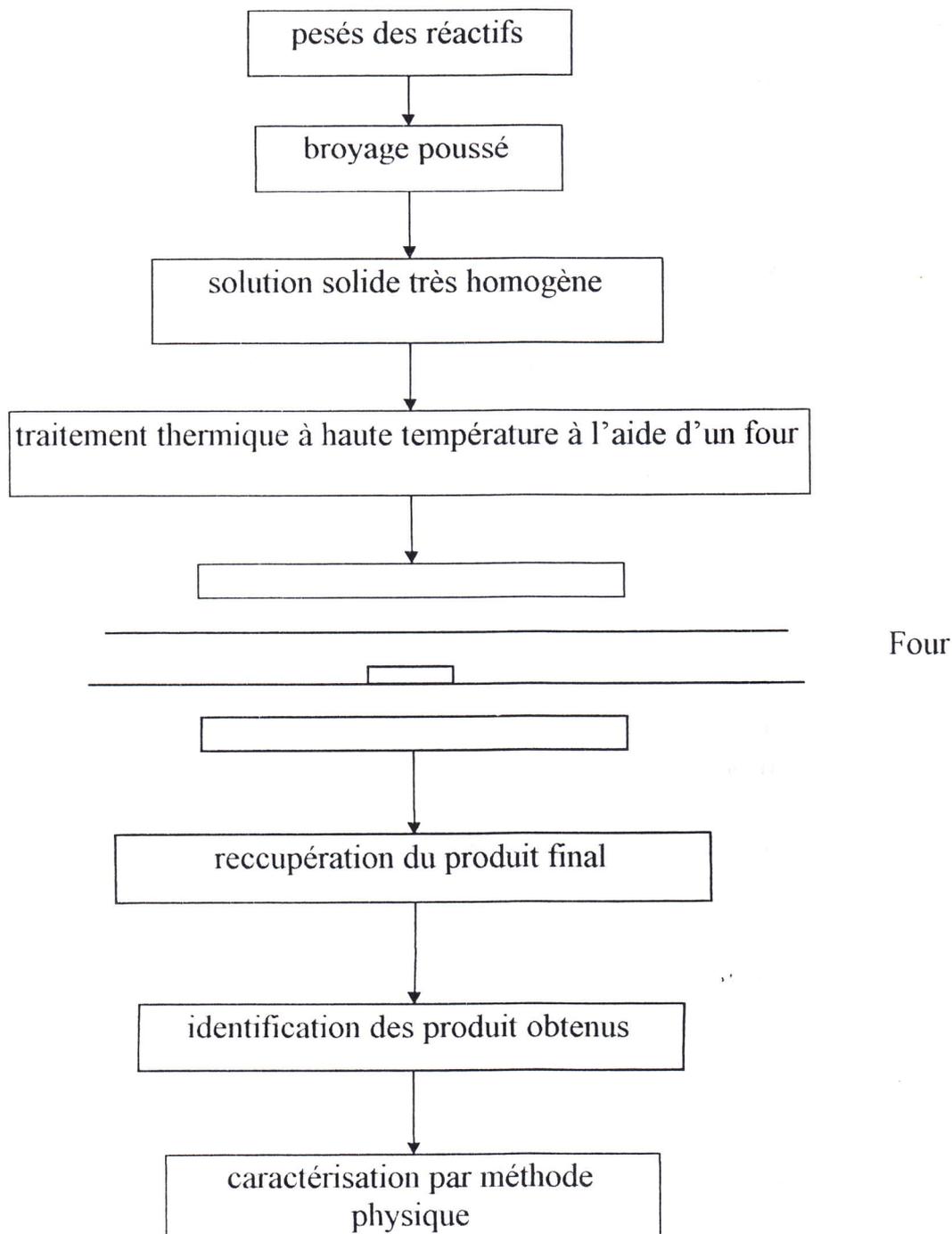
Figure (I.12.) Structure élémentaire du talc $(Si_4O_{10}Mg_3(OH)_2)$

1^{ère} méthode :-

• Méthode physique :

Elle consiste essentiellement en un mélange par broyage des poudres (chimie du solide) suivi d'un chauffage à une température suffisamment élevée pour que les poudres deviennent réactives .

selon le schéma de principe :



2^{ème} méthode :

- **Par procédé sol-gel :**

Les procédés sol-gel sont de plus utilisées comme voie de synthèse de matériaux céramiques et de verre en vue d'application de haute technologique . Ce développement est dû essentiellement à la possibilité de centrale très finement les principaux paramètres de synthèse , et donc les caractéristiques du matériau final à savoir : pureté - homogénéité - caractéristique macro ou micro structurale obtention de composés sous différents formes [6] .

De plus , les synthèses , s'effectuent en solution à des températures voisines de l'ambiante . De telles condition offrent une grande souplesse , aussi bien du point de vue de la chimie , que du point de vue des procédés .

Ces procédés sol-gel ont permis de synthétiser un grand nombre de matériaux de composition , très variées (depuis des composés ultra purs jusqu'à des verres à huit constituants) et de formes très diverses (poudre ultra fines - verres - aérogels - films) . Malgré ces succès, en particulier dans le domaine des verres à base de silice et silicates , un très petit nombre de ces réaction est utilisés industriellement . Il y a deux à cela .

D'une part le coût élevé des produits de départ et leur grande réactivité qui compose de travailler à l'abri de l'air humide , d'autre part les grande différence de cinétique d'hydrolyse des alcoolats qui obligent à recourir à des procédures de synthèse très sophistiquées donc coûteuse .

Schéma de principe figure (I.13) .

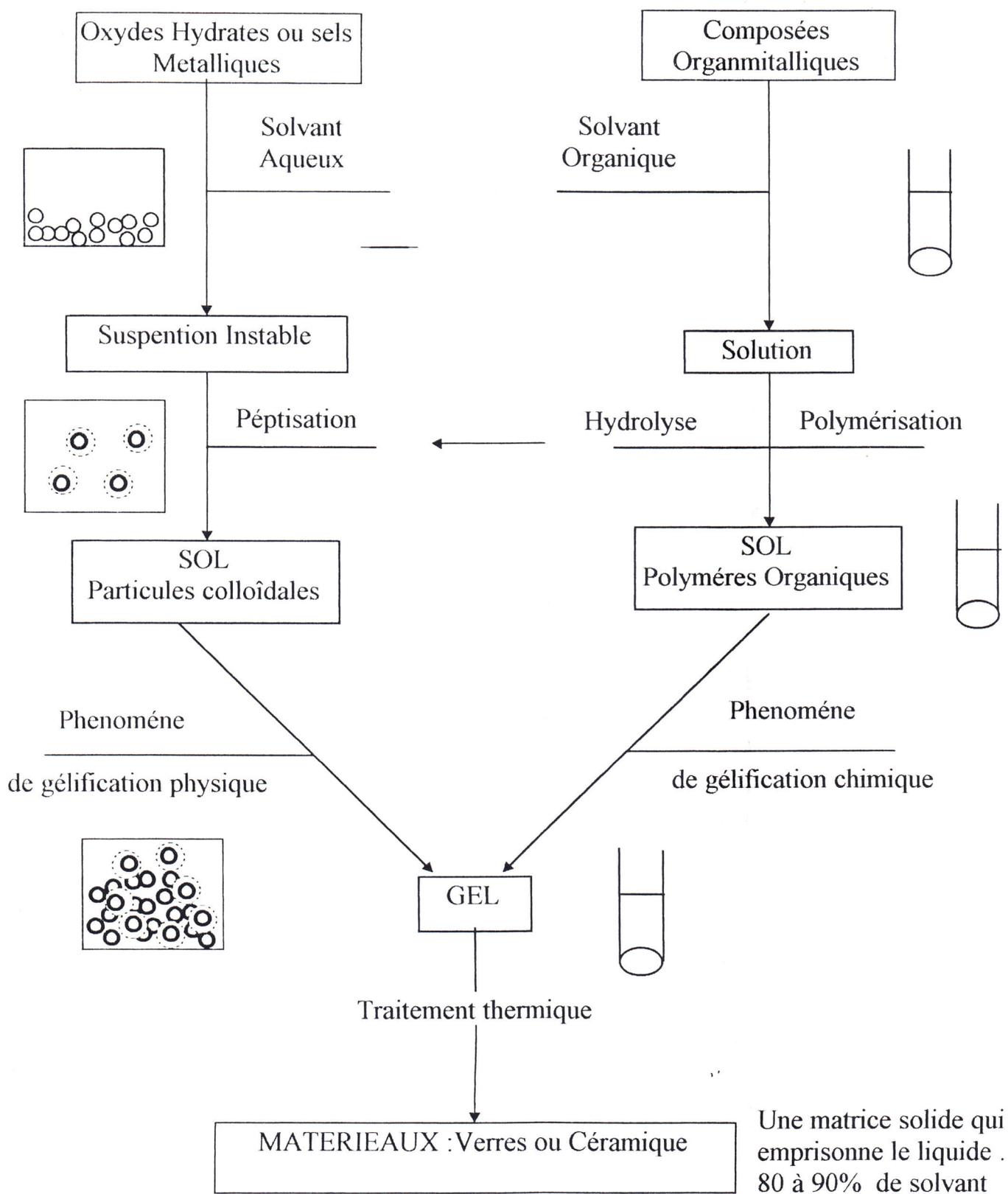


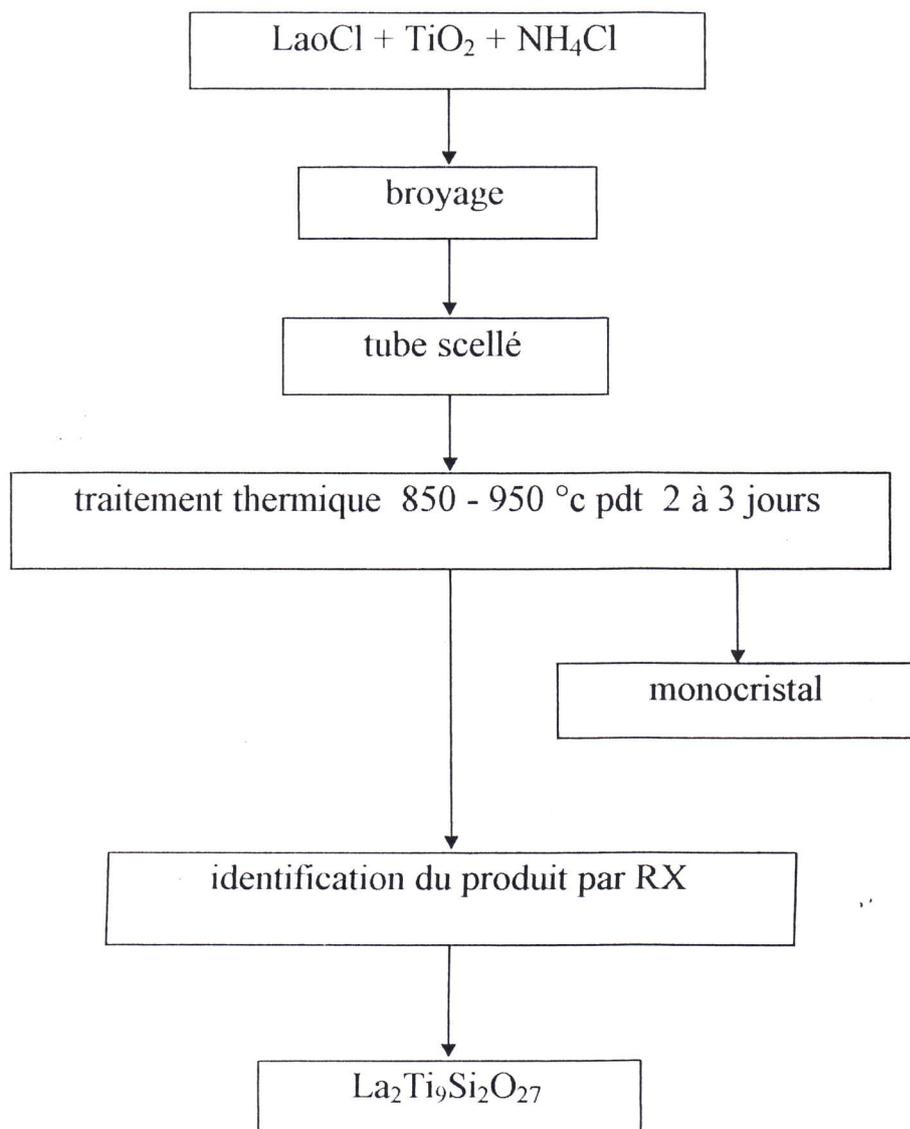
Figure (I.13) Procédé Sol-Gel

3^{ème} méthode :

- Méthode "phase gazeuse"

Il s'agit de la méthode de transport on de flux , utilisée pour la préparation de monocristaux de bonne qualité . la synthèse se déroule alors en tube scellé sous vide dans un gradient de température et en présence d'un vecteur gazeux , généralement halogène . ce vecteur est choisi pour ses qualités de transport et ne participe pas la constitution du produit final [8].

Exemple de se synthèse [9] :



- **Autre méthode :**

Une alternative très peu explorée , est l'utilisation comme produit de départ de poudres métalliques (métaux purs où alliages) . attaqué par un réactif fort rappelons que dans ce projet , cette méthode sera utilisée l'objet de la t'entre pour prépare de nouveaux silicates complexes .

I-4-3- Caractérisations des matériaux silicates :

Plusieurs sont les technique expérimentales d'identification des matériaux citon à titre exemple (diffraction RX , spectroscopie d'absorption dan l'infra-rouge IR , analyse thermique ATD ,et ATG , microscopie électronique ,).

Dans ce paragraphe on va étudier techniques , qui nous jugurons très utiles et rapide pour caractérisé tout matériau , il s'agit de la diffraction des RX , et spectroscopie d'absorption dans l'infra-rauge IR .

I-4-3-1-Diffraction par RX :

Dans un cristal les atomes ou les ions sont répartis suivant des plans réticulaires se groupant en systèmes de plans de parallèles équidistants .

Chacun de ces systèmes est caractérisé :

- par l'orientations de ces plans;
- par l'écart réticulaire séparant deux plans consécutifs ;
- par la nature et le mode de réparation des atomes où des ions sont identiques pour tous les plans d'un même système .

Les techniques les plus couramment utilisées sont :

- la méthode de LAUE .
- la méthode du cristal tournant de BRAGG .
- la méthode des poudres de DEYE et SCHERRER .

Dans ce présent mémoire on va s'intéresse à la méthode des poudres de DEBYE-SCHERRER . Car c'est la plus utilisée .

• Principe de la méthode :

Un diagramme de poudre est obtenu fig (I.14) enregistrant, au moyen d'un compteur, l'intensité diffractée ; en fonction de (2θ) par exemple . Le montage est schématisé sur la figure, un faisceau de rayon X monochromatique, divergent, de section rectangulaire, provenant du foyer linéair F de l'anticathode irradie la surface plane S de l'échantillon (support souvent un cristalline tassé). Passant par l'axe P du goniomètre G .

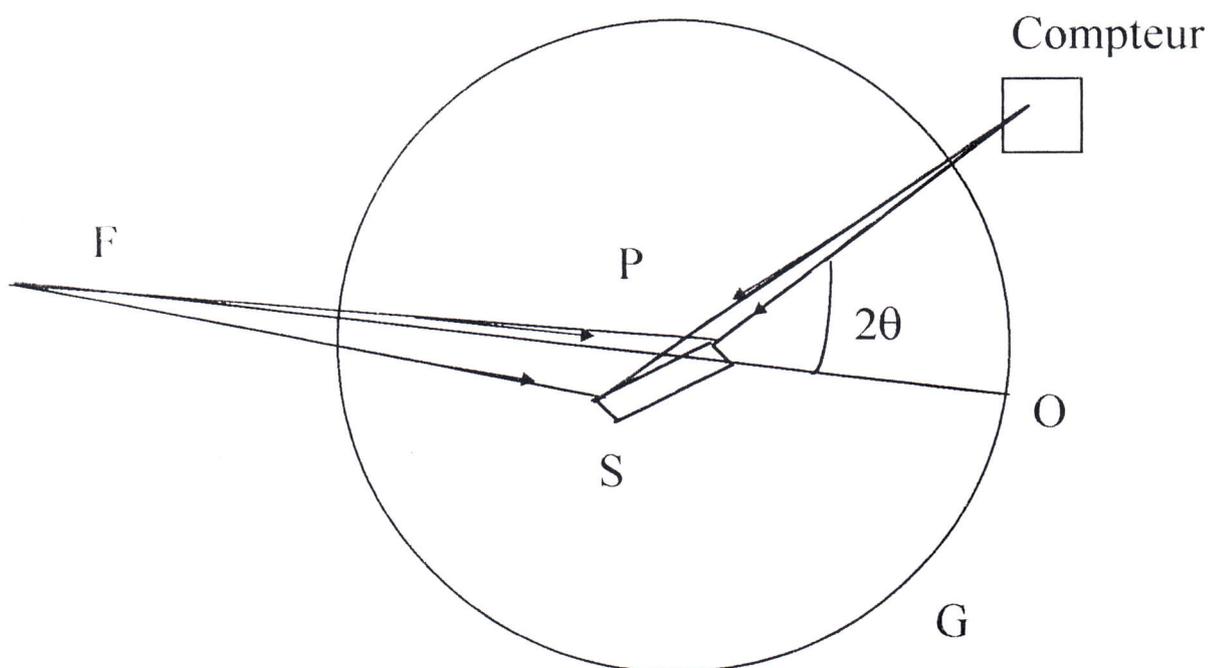


Fig (I.4) Principe d'un diffractomètre X de poudre .

Le compteur C, mobile se déplace d'un mouvement de rotation autour de l'axe P, sa fenêtre d'entrée B restant tangente au cercle G . Simultanément la surface S subit un mouvement de rotation (à vitesse angulaire moitié). En restant tangente en P au cylindre de focalisation F passant par le foyer F et fenêtre B du compteur mobile .

Tous les cristallines de la surface S qui présentent des familles de plans atomiques sous une indice de BRAGG à l'un des rayons du faisceau réfléchissent ces rayons.

Tous les rayons X diffractés focalisent en B, sur la fenêtre d'entrée en formant un angle (2θ) par rapport au faisceau incident. L'ensemble du spectre de diffraction peut être enregistré par déplacement du compteur depuis le voisinage O jusqu'au voisinage F.

Chaque substance cristalline comporte divers système de plans le cas d'un diffractogramme déterminant des intervalles réticulaire d et présentant des intensités relatives I.

Il existe des fiches J.C.P.D.S (joint committed on power diffracteur standard) Fourinissant pour les espèces cristallisées connues. Les valeurs des intervalles réticulaires d, avec leur intensité relative I, des plans diffractants existants.

Le dépouillement d'un diffractogramme s'effectue en deux temps :

-détermination des équidistances associés à chaque raie et des intensités correspondantes (donnés par l'ordinateur).

-l'identification des phases, à partir de ces valeurs, au des fiches J.C.P.D.S et d'une méthodologie appropriée.

-classement J.C.P.D.S : les phases cristallisées sont réparties en groupe en fonction de la valeur de l'intervalle d_1 de leur raie la plus intense, ces groupes étant limités par des intervalles définies.

1^{ème} groupe : d_1 supérieur à 2.

2^{ème} groupe : d_1 compris entre 18 et 19.99

⋮

⋮

⋮

⋮

78^{ème} groupe : d_1 inférieurs au égale à 0.80

A l'intérieur de chaque groupe les décroissant de l'intervalle d_2 correspondant à la raie seconde en intensité. En cas d'identité de valeur pour d_2 ils sont classés suivant la valeur d_3 de la troisième raie en intensité.

- Utilisation pratique des fiches des J.C.P.D.S:

Elles peuvent servir à identifier deux produits de même formule brute, comme par exemple le cas de KHSi_2O_5 (α) et KHSi_2O_5 (β), voir tableau (I.1) et J.C.P.D.S [4].

I-4-3-2 -Spectroscopie IR:

Son emploi en chimie organique s'est considérablement développé sitôt après la première guerre mondiale, mais le grand développement des recherches sur les minéraux par l'absorption IR n'a lieu après la seconde guerre mondiale. Encore moins employée actuellement que la radiographie X. Pratiquement d'onde de 2 à 15 μ (soit en nombre d'ondes 5000 à 670 cm^{-1}) elle étend son champ depuis que l'on trouve sur le marché des spectrographes atteignant le domaine spectral de 1 à 200 μ [4].

En ce qui concerne la chimie minérale, il convient tout d'abord de remarquer que la nature ionique ou covalente de la liaison joue un rôle essentiel. Les fréquences de vibrations relatives aux liaisons à caractère essentiellement ionique sont très basses (liaisons de l'oxygène avec les éléments alcalins et alcalino-terreux). Seuls les liaisons du silicium et de l'oxygène, dont le pourcentage de caractère ionique dans les silicates est souvent de 50% donnent naissance à des bandes dans le domaine de fréquence supérieur à 600 cm^{-1} .

La silice fournit un bon exemple, de l'interdépendance entre le réseau cristallin et le spectre IR d'un minéral.

Toutes les silices ordinaires, qu'elles soient anhydres ou hydratées sont constituées d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres (SiO_4) qui entraînent la présence de trois bandes communes d'absorption vers 1200, 1080, 800 cm^{-1} , mais leur spectre diffère dans le domaine de basse fréquence entre 500 et 700 cm^{-1} par suite des arrangements différents de ces tétraèdres, ce qui permet de suivre les transformations des diverses espèces de silice, comme par exemple, le passage du quartz en cristobalite par l'intermédiaire d'une phase de silice vitreuse.

Tableau (I.2.b) Ficher J.C.D.P.S de KHSi_2O_5 (β)

19-968 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989 Quality:

KHSi O
2 5

Potassium Hydrogen Silicate

Rad: CuK α Lambda: 1.5418 Filter: d-sp: D.S. -114.6
 Cutoff: Int: Densitometer I/Icor:
 Ref: Wey, Kalt, C. R. Seances Acad. Sci., Ser. D, 265 101 (1967)

Sys: Orthorhombic S.G.: Pmnb (62)
 a: 8.15 b: 12.54 c: 4.76 A: 0.6499 C: 0.3796
 A: B: C: Z: 4 mp:
 Ref: Ibid.

Dx: 2.407 Dm: 2.43 SS/FOM: F30=6(.058,86)

ea: nwb: ey: Sign: 2V:
 Ref:

Color: Colorless
 Two polymorphs are known. PSC: oP36. Mwt: 176.27. Volume[CD]: 486.48.

d A	Int.	h k l
6.26	35	0 2 0
4.97	5	1 2 0
4.44	10	0 1 1
4.08	45	2 0 0
3.90	75	1 1 1
3.42	60	2 2 0
3.14	100	0 3 1
3.00	95	2 1 1
2.919	60	1 4 0
2.770	25	2 2 1
2.615	30	0 4 1
2.486	20	2 4 0
2.370	25	0 0 2
2.314	15	3 1 1
2.202	60	2 4 1
2.140	10	1 5 1
2.050	45	3 4 0
2.025	45	1 6 0
1.947	25	2 5 1
1.910	10	0 6 1
1.842	45	2 1 2
1.768	15	3 1 2
1.716	60	3 5 1
1.675	10	0 7 1
1.640	10	1 7 1

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.638	25		1.501	5	4 5 1			
1.605	10		1.479	15	0 3 3			
1.567	30	4 4 1	1.462	10	2 8 0			
1.548	15	0 8 0	1.444	20	5 4 0			
1.525	25	4 0 2	1.435	10	0 7 2			
		5 1 1						

Strong lines: 3.14/X 3.00/X 3.90/8 3.42/6 2.92/6 2.20/6 1.72/6 4.08/5

APPLICATION :

Action de chaleur sur la KAOLINITE

La courbe ATD accuse un crochet endothermique commençant vers 430°C dont le maximum se situe à 550/600°C, ce crochet correspond à une perte de masse enregistrée par l'ATG. Pour préciser le mécanisme de cette perte de masse qui est due à un départ H₂O avoir recours aux absorption IR. une faible quantité d'eau hygroscopie qui part rapidement au-dessous de 100°C entraîne d'élimination d'une bande située 1630°C correspondant à l'absorption de molécule d'eau à l'état liquide fig (I.15). Les bandes d'absorption situées 3695, 3670, 3650 et 3440 cm⁻¹ que l'on constate sur les spectres IR de la KAOLINITE crue et que l'on attribue aux hydroxydes leur place dans le réseau cristallin s'éliminent ensuite successivement. On peut suivre leur disposition au cours de la des hydratation à la suite de cuisson à différente température.

En fin, disons que le spectroscopie IR complète et supplée souvent la diffraction RX. Ainsi les spectre X de la mullite et de sillimanite sont très semblables alors que leur spectre IR permet de les différencier aisément fig (I.16). Il existe actuellement quelques 130 carts spectrales infra-rouges IR.

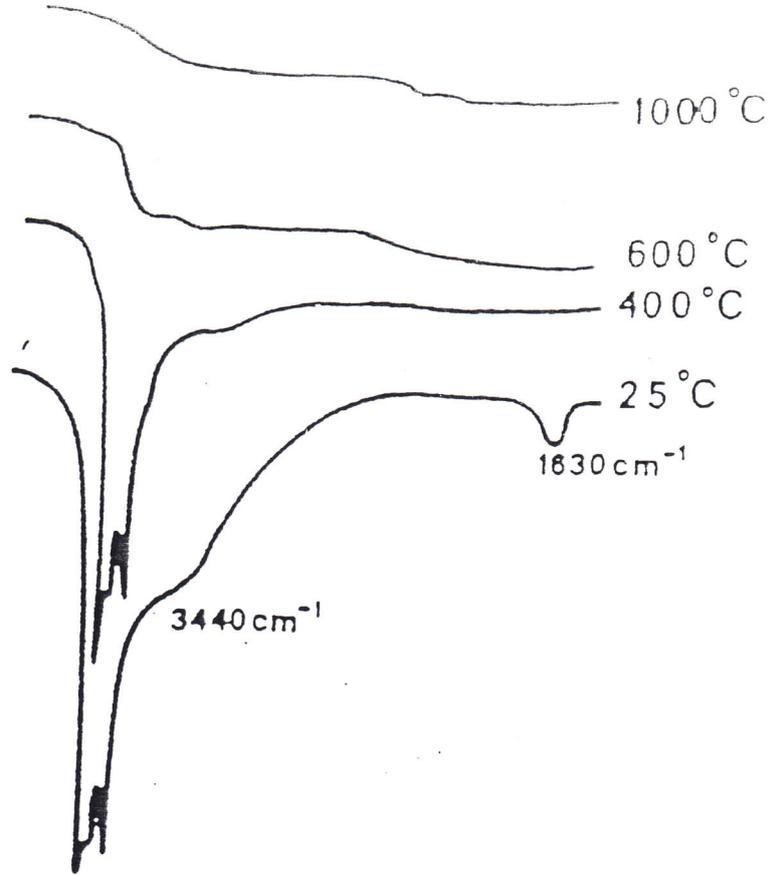
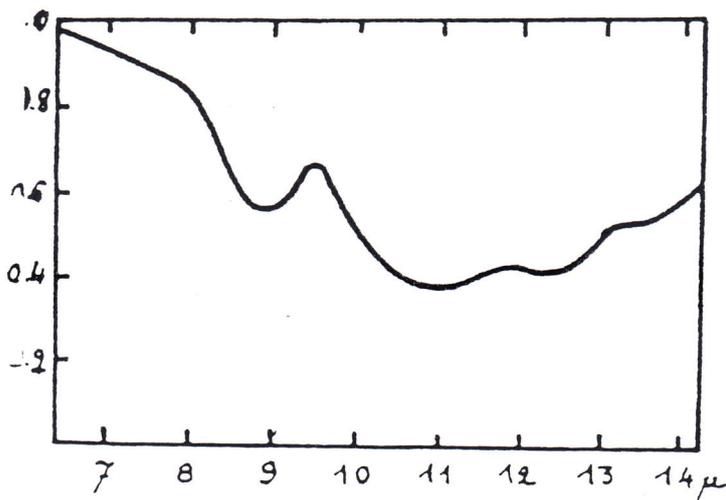
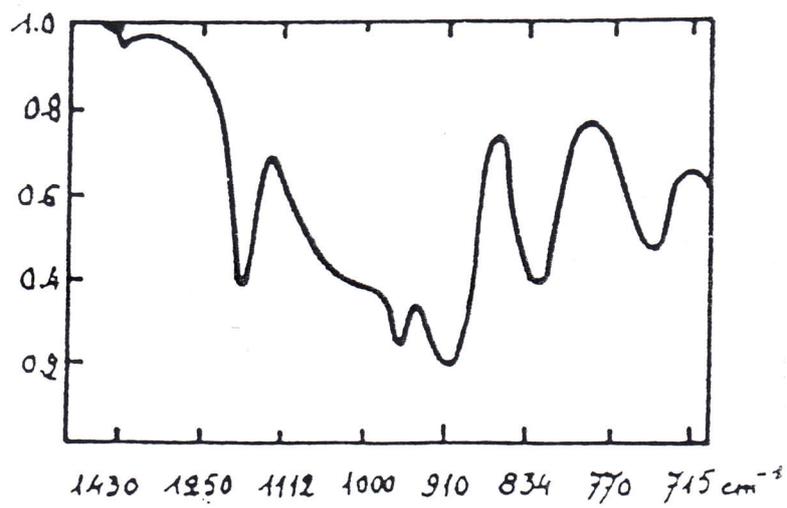


Figure (I.15) Spectrogramme IR de Kaoline à différents température



Mullite



Sillimanite

Figure (I.16) Spectrogramme IR

CHAPITRE II

Etude Antérieure

II ♣ ETUDES ANTERIEURES ♣

Elles ont été conduites par D. BENBERTAL enseignant au centre universitaire de LAGHAOUT dans le cadre de sa thèse .

La réaction entre la poudre de silicium (Aldrich) et une solution 1M de KOH dans le méthanol anhydre (Aldrich), donne après un temps de reflux d'une quinzaine de minutes , un solide gris-noir très volumineux occupant presque tout le ballon réactionnel fig (II.1) . Cette réaction s'accompagne d'un fort dégagement gazeux s'est révélé être après analyse par chromatographie en phase vapeur et comparaison avec des mélanges étalons, de l'hydrogène [7].

Le produit formé est filtré, lavé adondamment au méthanol a fin d'éliminer l'excès de KOH, puis séché dans une étuve à 100°C .

L'analyse par diffraction des rayons X fig (II.2) montre que la réaction est complète pour un rapport KOH/Si au moins égal à 6 et que le produit obtenu est amorphe . L'examen en microscopie à balayage montre un solide homogène ayant un aspect de drapé de tissu fig (II.3) .

L'analyse élémentaire effectuée sur le produit préparé conduit à la formule brute KHSi_2O_5 tableau (II.1) . Il reste toute fois quelques traces de méthanol emprisonné dans le solide .

Tableau (II.1) Resultat de l'analyse élémentaire du produit de réaction .

	Si	H	K	C	O
Expérimental	31.40	1.38	20.93	0.87	45.42*

* Calculé par soustraction à 100 .

Il est possible de préparer des composés mixtes contenant K^+ , Na^+ en partant d'une solution méthanolique 1M de KOH dans laquelle de la soude à été dissoute .

En fin il est possible d'échanger les ions potassium par des protons l'obtention de $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, totalement libre d'ions K^+ , se fait par échange sous agitation dans HCl 2M pendant quelques heures [8].

KHSi_2O_5 présente un comportement complexe leurs de traitement thermique . Un chauffage à l'air produit une cristallisation qui débute à 100°C

avec apparition d'aiguilles prismatiques aux dépens de la phase amorphe . La cristallisation se poursuit jusqu'à 600°C fig (II.4) , puis les cristaux se décomposent vers 800°C pour redevenir complètement amorphes la fusion apparaît vers 950°C , pour donner un verre . un chauffage à 1100°C permet d'obtenir un verre homogène , transparent, incolore .



Figure (II 1 a) - Produit dans le ballon réactionnel

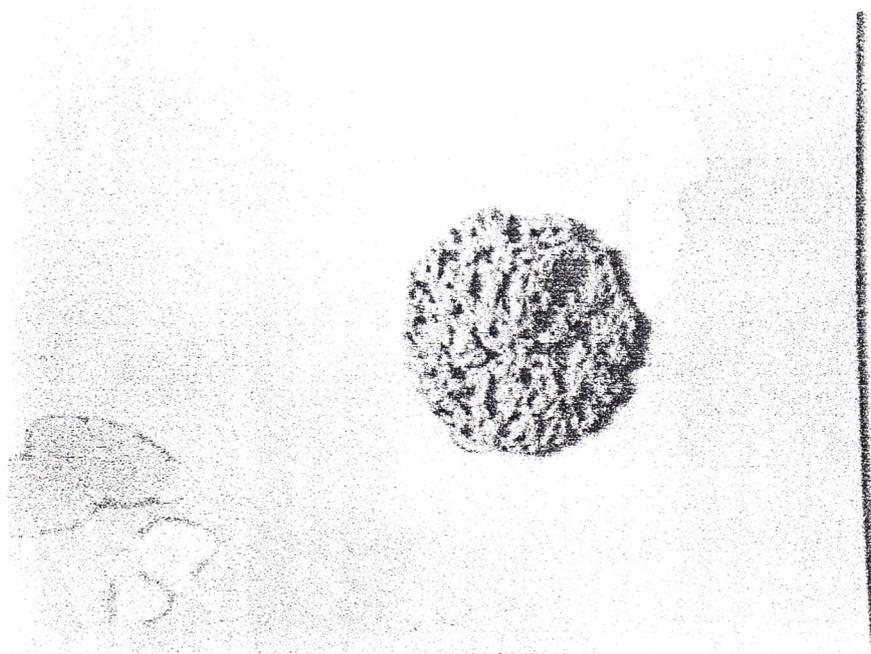


Figure (II 1 b) - Produit après filtration

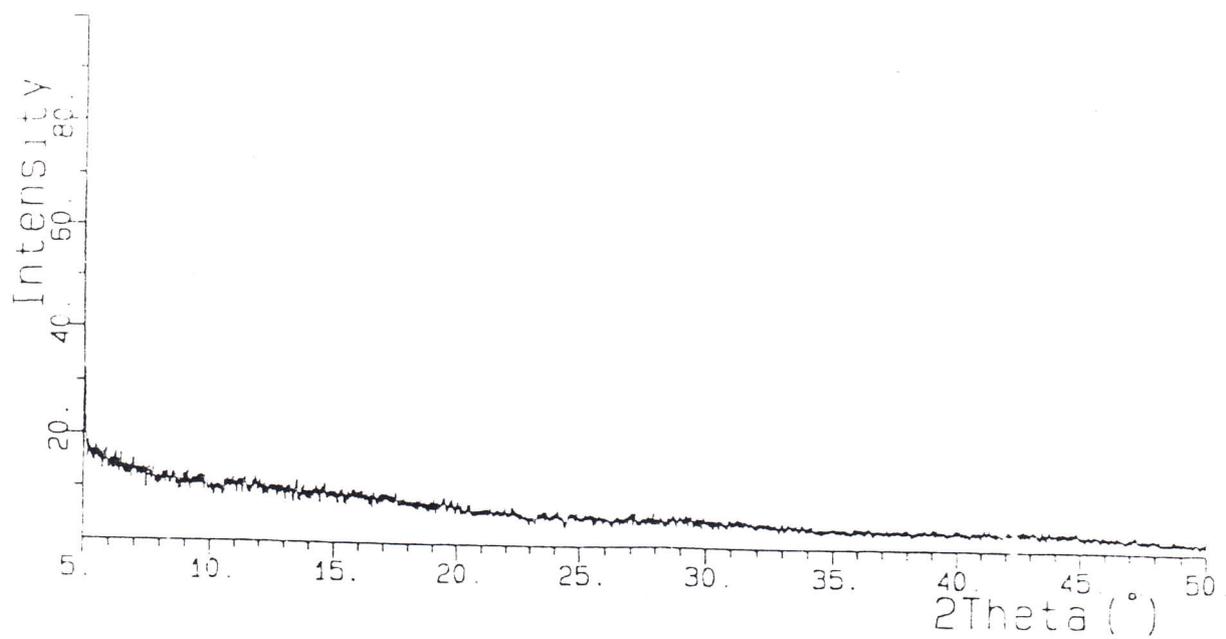


Figure (II.2) Spectre de diffraction du produit de réaction

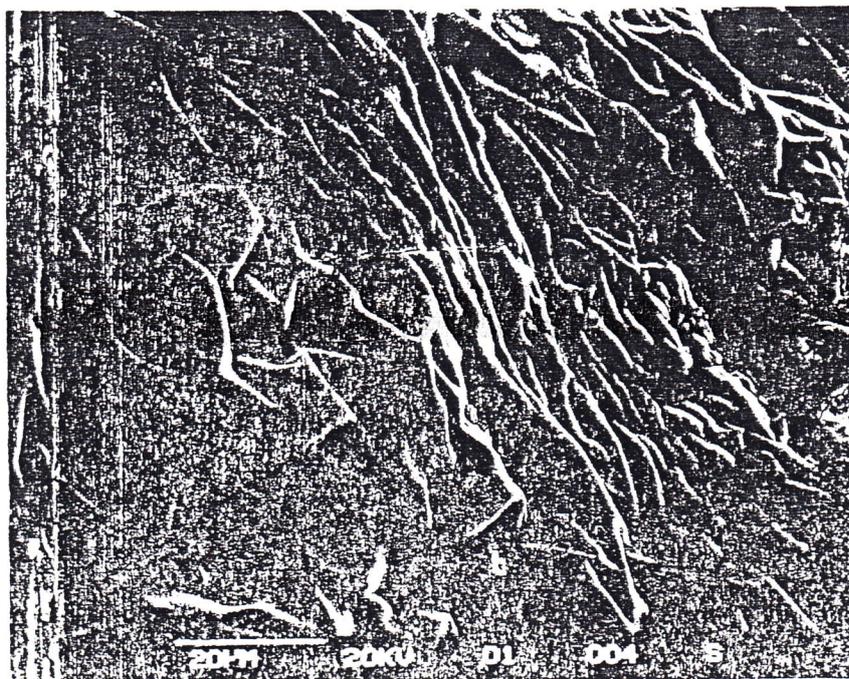


Figure (II.3) Vue prise en microscope électronique à balayage du produit de réaction

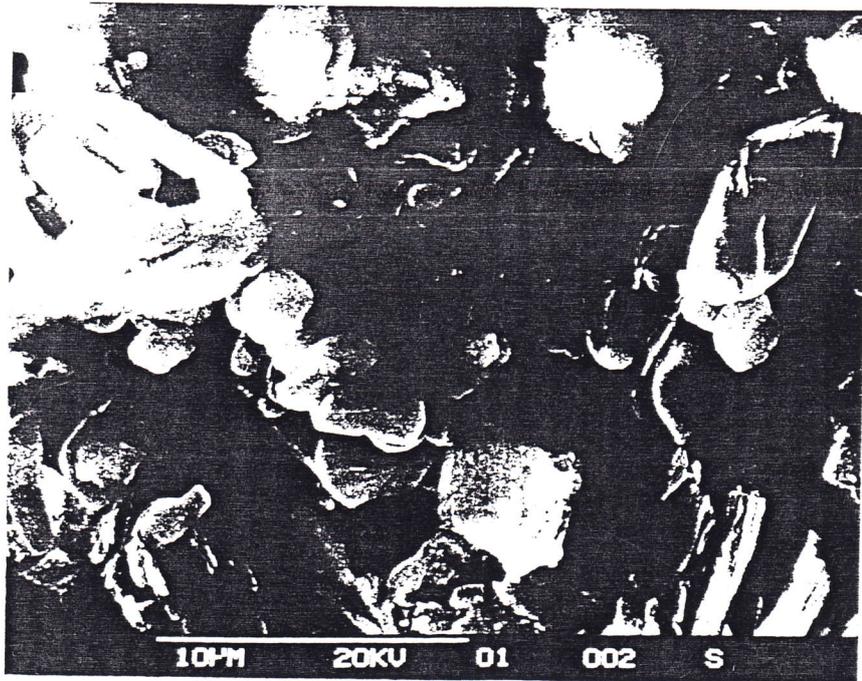


Figure (II.4) Cristallisation du KHSi_2O_5 à 600°C

CHAPITRE III

Partie Expérimentale

III- UTILISATION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE COMME REACTIF D'ATTAQUE DE POUDRES METALLIQUES POUR LA SYNTHÈSE DE SILICATES :

III-1- Introduction :

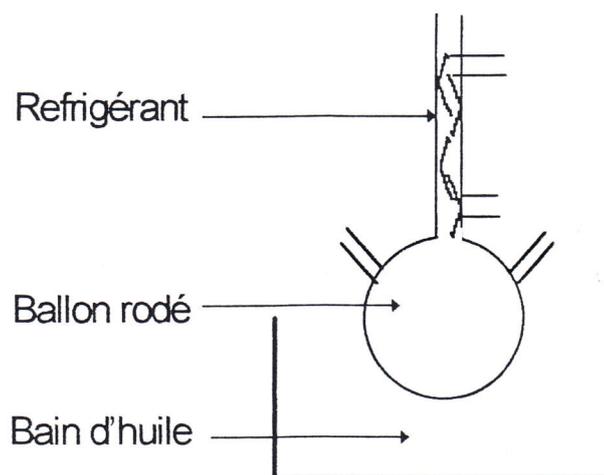
Cette partie du projet consiste à bien maîtriser la méthode de préparation des silicates en solutions, et d'explorer systématiquement les potentialités de cette réaction .

III-2-Synthèse à nouveau du KHSi_2O_5 :

La méthode consiste à faire réagir du silicium au degré zéro avec une solution 1M de KOH dans le méthanol anhydre . Le rapport molaire KOH/Si est pris égal à 6 . pour des rapports inférieurs, la réaction n'est pas complète .

III-2-1-Protocole opératoire :

Le silicium ainsi que la solution de potasse alcoolique anhydre sont placés dans un ballon rodé et chauffé à reflux (schéma) fig (III.1).



Figure(III.1) Ballon réactionnel

b/Chauffage :

Le temps de chauffe influe sur le produit obtenu . Au delà de vingt minutes le solide poreux ne présente plus le même aspect . Celui-ci est plus compact mais l'analyse aux rayons X montre que le solide est toujours amorphe .

c/Agitation magnétique :

Pour que la réaction ait lieu dans de bonnes conditions, le milieu doit être parfaitement homogène . Le milieu réactionnel sera donc constamment agité au cours de la réaction . Il est important de remarquer que l'expérience faite dans les mêmes conditions sans agitation magnétique n'entraîne pas la formation du solide . On récupère le silicium sous forme de poudre .

d/Trace d'eau :

La présence d'eau dans le milieu réactionnel inhibe la réaction ; C'est à dire il n'y a pas formation du solide poreux . On peut penser que dans les conditions de la réaction, il y a formation d'une couche de silice à la surface du silicium empêchant ainsi toute attaque . Pour vérifier cette hypothèse, on prépare de la potasse alcoolique au laboratoire sans prendre de précautions particulières . De l'eau est présente dans celui-ci . La réaction est faite avec ce réactif . Au bout de deux heures, il n'y a toujours pas formation de solide poreux. On récupère la poudre de silicium .

Les traces d'eau dans le milieu réactionnel inhibent donc la réaction toute fois, l'eau n'altère pas les réactifs . On ne connaît pas encore à quel stade de la réaction l'eau empêche celle-ci d'avoir lieu .

III-3-Mécanisme réactionnel :

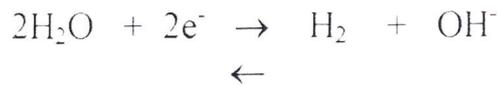
Le produit de départ utilisé dans le présent travail est le silicium métallique. Il y a donc réaction d'oxydo-réduction et le problème du mécanisme de réaction se pose . Il a été montré de, dans les solutions d'hydroxyde de sodium dans l'éthanol, l'équilibre :



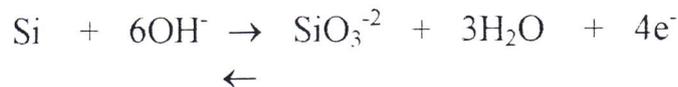
←

est largement déplacé vers la formation d'éthoxyde (jusqu'à 96% de la base totale) [9] . Ceci reste vrai jusqu'à au point d'ébullition du solvant et se vérifie également pour les solutions méthanoliques . L'analyse par chromatographie en phase gazeuse du gaz dégagée au cours de la réaction a montré sans ambiguïté

qu'il s'agit d'hydrogène. On peut donc penser que la réaction de réduction qui se produit est :



L'oxydation directe de silicium, en milieu basique, pour donner $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ n'est pas, à notre connaissance ; signalée dans la littérature. Mais la réaction conduisant à l'entité SiO_3^{2-} est connue :



Par ailleurs, Funk [] prépare KHSi_2O_5 par action du méthanol, à 200°C en autoclave, sur K_2SiO_3 . Le passage de SiO_3^{2-} en $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ se fait donc relativement facilement. Il est par conséquent possible que le mécanisme réactionnel corresponde à ces réactions d'oxydo-réduction. Cette réaction se déroule de manière identique avec une solution éthanolique 1M de potasse.

III-3-1-Propriétés chimique de la réaction :

De même, il est possible de préparer des composés mixtes contenant K^+ et Na^+ en partant d'une solution méthanolique 1M en KOH dans la quelle de la soude a été dissoute en plus il est possible de préparer un composé. par ailleurs, il est possible d'échanger les ions de potassium par des protons. L'obtention de $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ totalement libre d'ions K^+ , se fait par échange sous agitation dans HCl 2M pendant huit heures, le spectre infra-rouge, figure (III.2) montre sans ambiguïté, la ressemblance entre les trois produits (KHSi_2O_5 , et $\text{KHSi}_2\text{O}_5 + \text{NaOH}$, $\text{KHSi}_2\text{O}_5 + \text{HCl}$). reste à confirmer par l'analyse chimique des éléments.

Dans l'avancement actuel du travail, cela reste toute fois à l'état d'hypothèse.

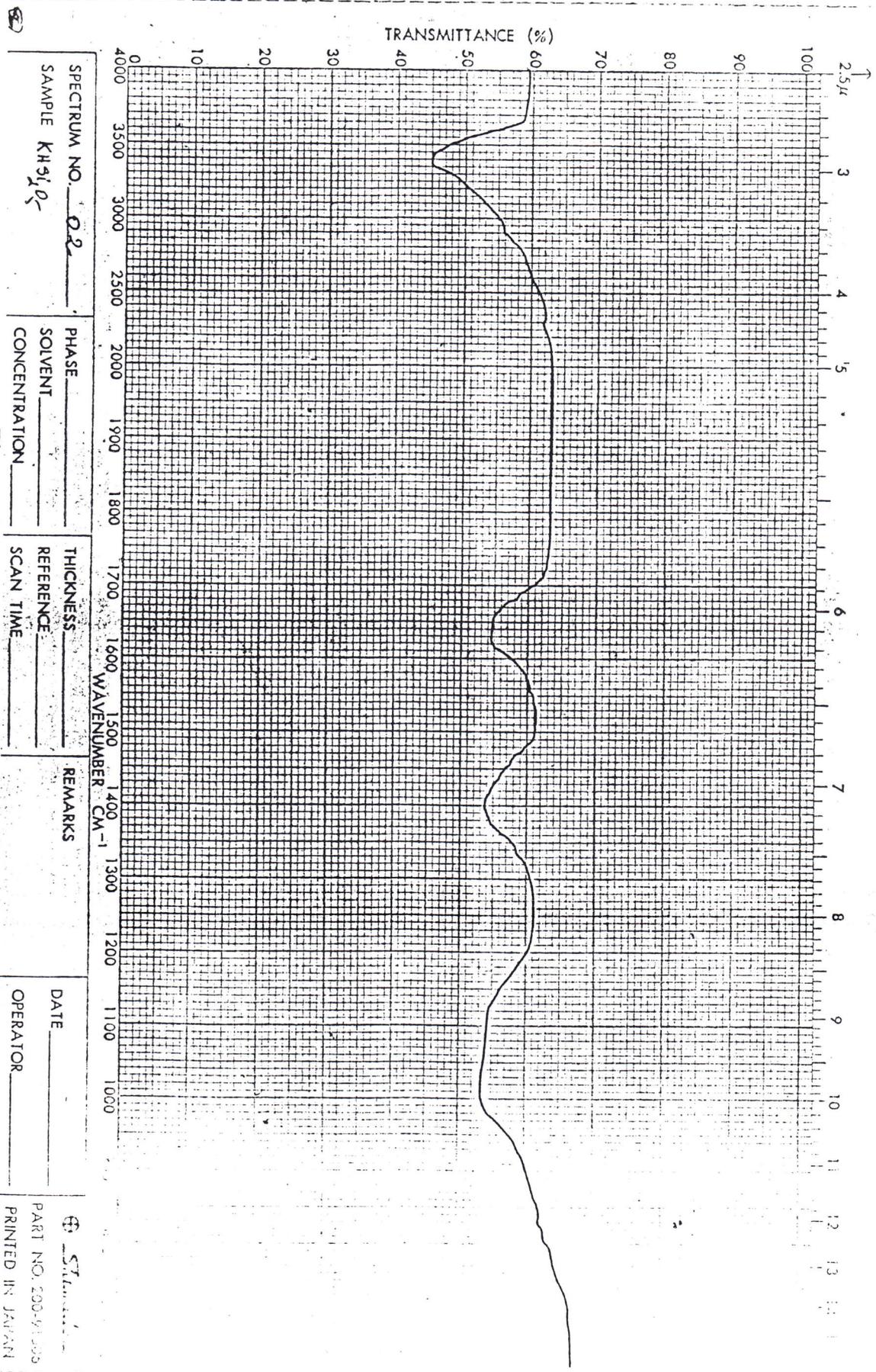


Figure (III.2.a) Spectrogramme de KH₂SiO₅

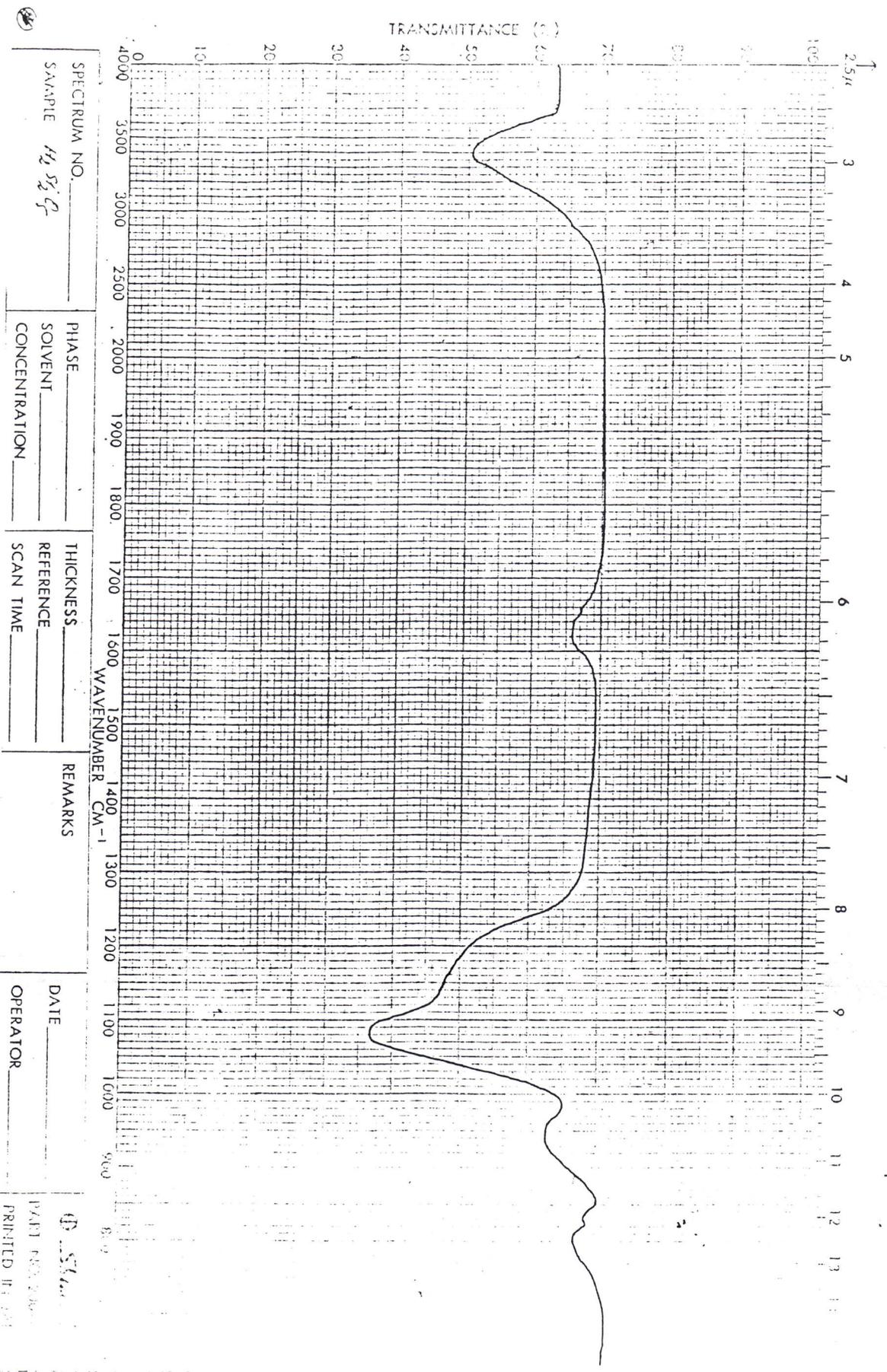


Figure (III.2.b) Spectrogramme de H₂Si₂O₅

SPECTRUM NO. _____	PHASE _____	THICKNESS _____	REMARKS _____	DATE _____
SAMPLE <u>H₂Si₂O₅</u>	SOLVENT _____	REFERENCE _____		OPERATOR _____
	CONCENTRATION _____	SCAN TIME _____		

III-4♣ REACTION SILICIUM - METAL - POTASSE♣ ALCOOLIQUE

III-4-1-Introduction :

Les résultats obtenus lors de la réaction de KHSi_2O_5 , montrant une oxydation totale du silicium pour donner un silicate, conduisant à poser la question ; est il possible de faire participer un autre métal à cette réaction à fin de préparer des silicates complexes ? Ou matériaux composites ?

-Pourquoi la préparation de tels matériaux ?

-La technologie moderne à besoin de matériaux qui allient à la fois une rigidité, une résistance mécanique, une ténacité élevées, d'une grande légèreté; aucun matériau simple ne permet de combiner ces caractéristiques physiques, et pour atteindre cet objectif il faut nécessairement utiliser un matériau composite.

•Définition :

Il n'existe pas de définition simple d'un matériau composite, en effet un grand nombre de matériaux modernes sont des alliages . Il sont constitués d'un mélange à l'échelle microscopique de plusieurs phases de structures et de composition chimique distinctes, concourant de manière synergique aux propriétés physiques, chimiques ou mécaniques du matériau .

Nous donnons ici un cas simple des composites, il s'agit de la fibre de verre figure (III.3), dont les fibres sont orientées dans une seule direction et que les composants ont un comportement élastique et qu'il y a adhésion entre la fibre et la matrice.

Les matrices :

Les trois grandes classes de matériaux (métaux , céramiques , polymères organiques) peuvent être classés comme matrice pour les matériaux composites, en raison de leur légèreté et de leur facilité de mise en oeuvre .Ce sont les matrices organiques qui sont actuellement les plus utilisées [5] .

Quelques métaux Tableau (III.1) sont choisies pour réagir avec le silicium afin de préparer de matériaux composites par insertion d'un métal dans la matrice amorphe KHSi_2O_5 .

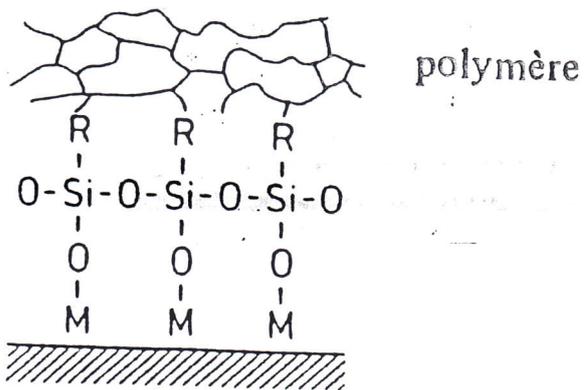
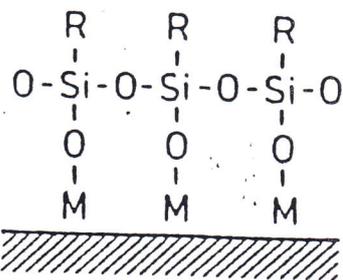
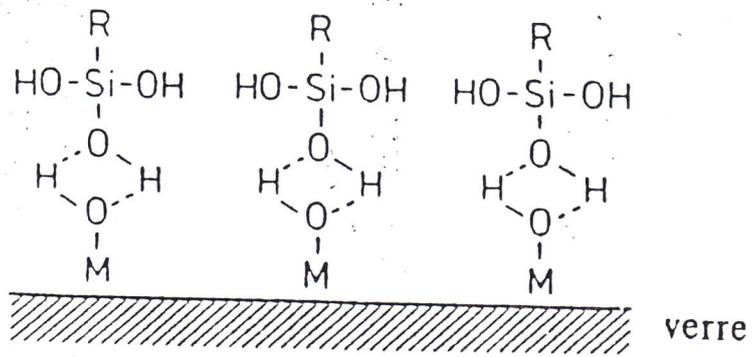


Figure (III.3) Fibre de Verre

III-4-2-Etude de la réaction :

Dans un ballon rodé, du silicium, un métal et de la potasse alcoolique anhydre sont portés à reflux . Au bout d'une heure trente environ, il y a réaction et formation d'un solide poreux appelé « mousse » .

La réaction est analogue à celle effectuée avec le silicium seul . Les paramètres conditionnant de la réaction avec le silicium seul également dans la réaction avec le métal . Par suite, la quantité du réactif (potasse alcoolique) doit être six fois supérieur en nombre de mole à la quantité de silicium , pour qu'il ait formation du produit poreux, le milieu réactionnel ne doit pas présenter de traces d'eau . Il est nécessaire de chauffer, et le milieu doit être parfaitement homogène (agitation magnétique) au cours d'un broyage mécanique des poudres réactionnelles . Effectivement on effectue deux expériences en parallèle .

III-4-3-Préparation du mélange réactionnel :

- Cas n° 1 : le silicium et le métal sont pesés séparément. On les place dans le ballon rodé sans effectuer de mélange mécanique .
- Cas n° 2 : le silicium et le métal sont toujours pesés séparément . Mais avant de placer ceux-ci dans le ballon réactionnel, on homogénéise les poudres pendant 10 minutes. Dans un mortier : mélange mécanique Figure (III.4).

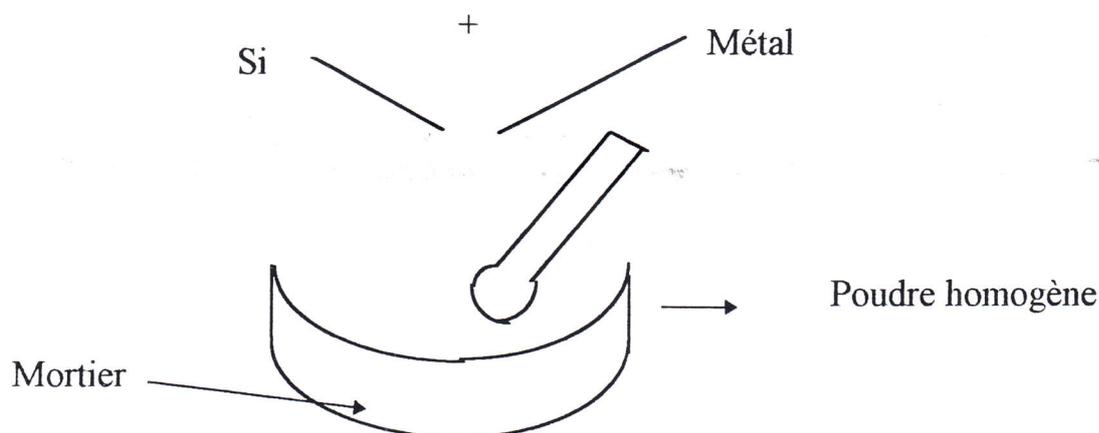


Figure (III.4) Mélange mécanique

On chauffe à reflux pendant une heure trente en présence de la potasse alcoolique anhydre sous agitation magnétique . Dans le premier cas il y a formation du solide poreux mais au fond du ballon il reste une poudre . Dans le second cas, il y a formation de solide poreux . La présence du silicium semble indispensable . Il a un rôle d'initiateur .

On remarque, si le silicium n'est pas présent dans le milieu réactionnel, la réaction ne se fait pas . On récupère seulement la poudre du métal .

Remarques:

Le silicium et la métal doivent être utilisés sous forme de poudre fine . Dans le cas où les essais ont été effectués avec des métaux sous forme de poudre grossière, il n'y a pas formation du solide poreux, pour ce cas de métaux il a été fait appel à l'utilisation en broyeur mécanique, utiliser pour broyer les matériaux de construction . (voir schéma de principe) .

La réaction est une réaction de type solide - liquide . Les échanges ne peuvent se faire qu'à travers une interface par un mécanisme diffusionnel toujours lent . L'utilisation de poudre fine semble augmenter la surface d'échange pour l'attaque . Dans ces conditions .La réaction se fait mieux, la cinétique est améliorée .

Il est important de savoir que dans toutes les réactions effectuées lorsqu'il y a formation du solide poreux, la solution surnageante est incolore . la couleur de la mousse est grise - marron . Avec des tendances plus ou moins foncées et allant plus sur le gris .

Les paramètres étudiés conditionnant la réaction sont valables quelque soit le métal utilisé . Il dépendent donc pas de la nature du métal .

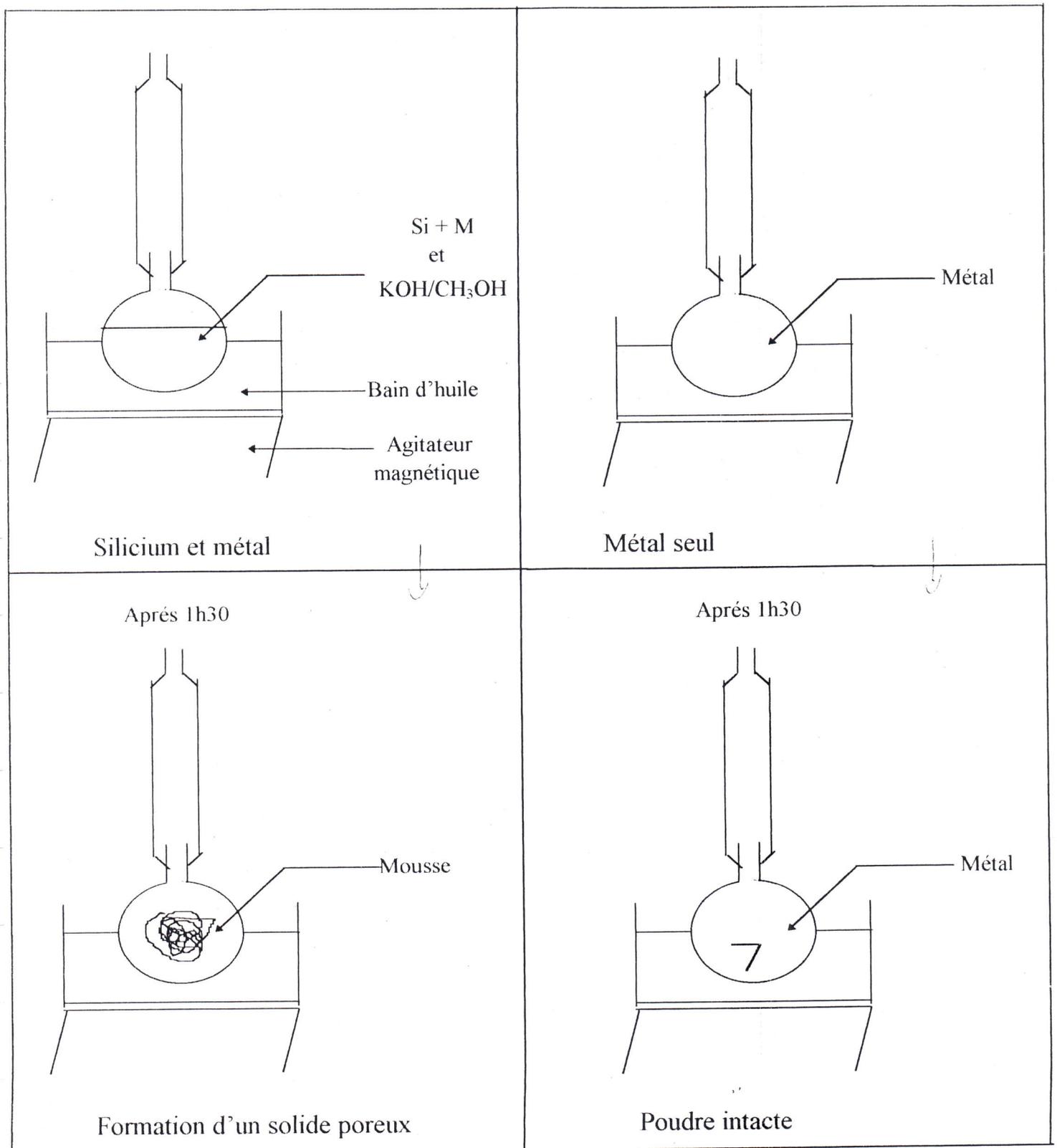


Figure (III.5) Mise en evidence de la présence obligatoire du silicium

III-4-4 Réaction Silicium - Métal - Potasse alcoolique :

Le but de ce travail consiste à faire réagir un métal avec le silicium afin d'obtenir des silicates complexes, par chimie douce .

• Réaction - Fer - Potasse alcoolique :

Cette réaction consiste à faire réagir un métal avec de la potasse alcoolique afin de tester son comportement vis à vis de la potasse alcoolique . Le tableau (III.2) montre les conditions avec lesquelles a déroulée cette réaction .
Tableau (III.2)

Réaction	Fer	KOH/CH ₃ OH	Observations
1	0.45 g	96 ml	Pas de formation du produit poreux .

Après 4 heures , on observe pas la formation du solide poreux , on obtient une poudre . Il s'agit de la poudre de fer de départ . Donc le fer ne réagit pas avec la potasse alcoolique anhydre .

De la poudre de fer et de silicium sont mélangées soigneusement à l'aide d'un broyage mécanique poussé, et ceci à différent rapport Fe/Si . L'ensemble est mis à réagir à reflux avec de la potasse alcoolique . Après une heure trente on observe la formation d'un solide gris-poreux bon signe pour dire que le fer à réagit avec de la poudre de silicium . Le tableau (III.3) . Illustre toutes les conditions opératoires avec lesquelles à déroulé la réactions .
Tableau (III.3)

Réaction	Fer/Si	Rdt %	Durée	Observation
1	1	88	1h30	Solide poreux
2	1/8	80	1h30	Solide poreux
3	1/2	78	1h30	Solide poreux
4	1/4	88	1h30	Solide poreux

On récupère le produit de la réaction on le sèche pendant six heures, on le lave plusieurs fois avec du méthanol, pour éliminer toutes les impuretés, puis on le sèche à l'étuve à 100°C afin d'évaporer le méthanol restant dans le produit.

•Caractérisations par diffractions de RX sur poudre :

Cette technique permet de mettre en évidence le comportement de la structure de fer dans la potasse alcoolique et le silicium.

L'étude à l'aide de la diffractométrie RX sur poudre figure (III.6) , montre que le fer à bien réagit avec le silicium, car les raies de diffraction des deux métaux sont absentes. Ce qui explique que les éléments ont passés de l'état cristallin à l'état amorphe .

III-4-5-Réaction Si - Cu - Potasse alcoolique :

Avec les mêmes conditions de la réaction précédente, on a procédé les tests de la réactivité du cuivre avec de la potasse alcoolique .

On a commencé par faire réagir de la poudre fine du cuivre avec de la potasse alcoolique, aux conditions illustrées dans le Tableau (III.4.a)
Tableau (III.4)

Réaction	Cu	KOH/CH ₃ OH	Durée	Observation
1	0.5 g	167 ml	6 heures	Pas de solide poreux

Ce-ci explique que le cuivre n'a pas réagit avec de la potasse alcoolique .

• Synthèse :

De la poudre du cuivre et de silicium soigneusement mélangé par broyage mécanique à l'aide d'un mortier en cuivre . La poudre est mise à réagir avec de la potasse méthalonique anhydre à reflux, pendant 1heure trente, on observe aucune formation du produit poreux, on a prolongé le temps de réaction jusqu'à six heures, toujours pas de formation du produit poreux . On arrête la synthèse, et on récupère la poudre initiale, donc le cuivre n'a pas réagit avec le silicium.
Tableau (III.4.b)

Réaction	Cu	Durée	Observation
1	1/2	6 heures	Pas de solide poreux

Figure (III 6 a) Spectre RX de Fer pur

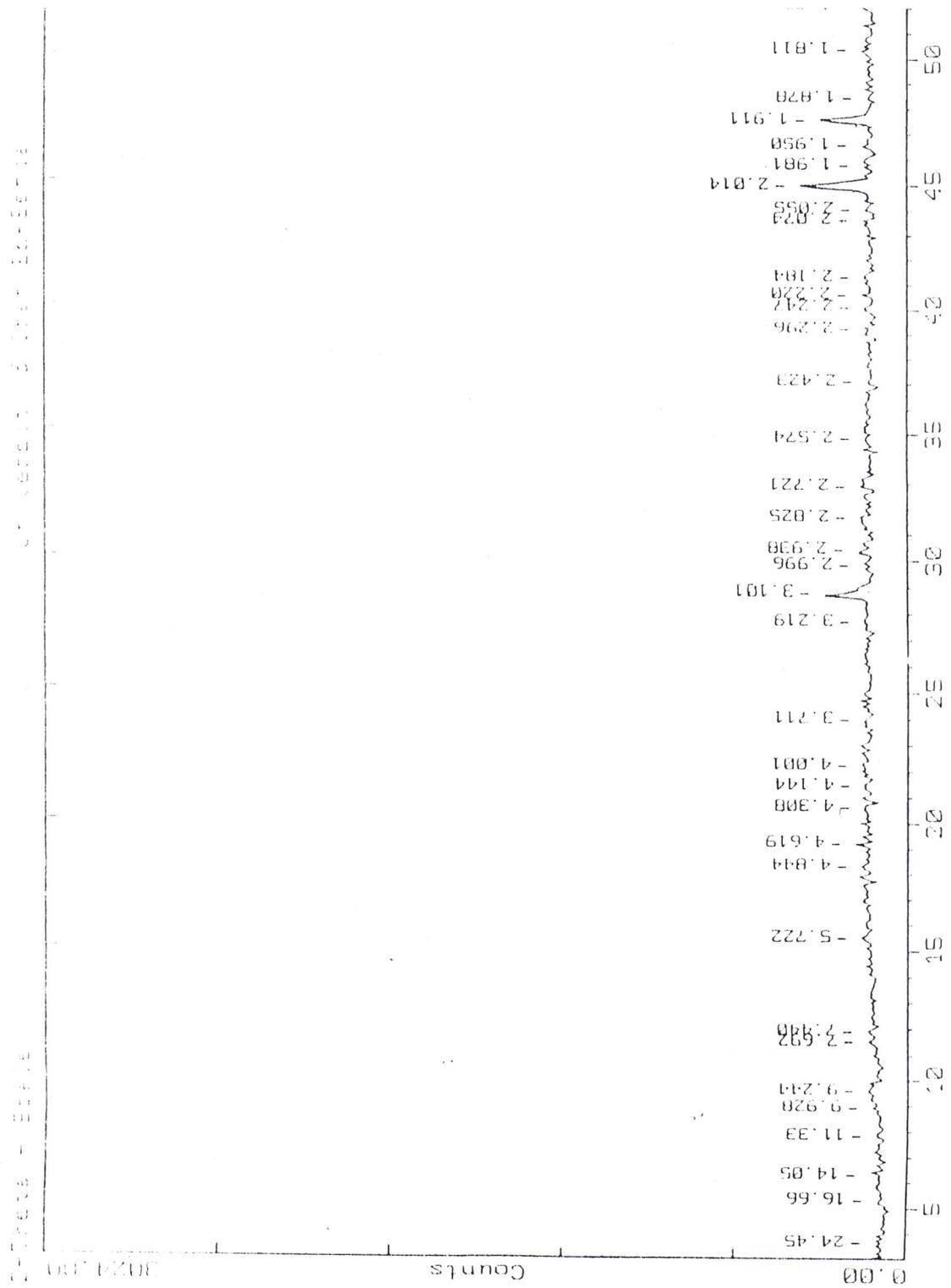


Figure III.6 b) Spectre RX de Fe Si

III-4-6-Système Cobalt - Silicium - Potasse alcoolique :

- Réaction Cobalt - Potasse alcoolique :

Tableau (III.5)

Réaction	Co	KOH/CH ₃ OH	Rdt	Durée	Observation
1	1 g	200 ml		6 heures	Pas de produit

Après 6 heures on récupère de la poudre de cobalt qui n'a pas réagi avec le réactif alcoolique .

- Synthèse :

On opère toujours avec les mêmes conditions déjà décrites, la réaction du cobalt vis à vis de la potasse alcoolique en présence du silicium . Le Tableau ci dessous montre les résultats obtenus lors de cette réaction .

Tableau (III.6)

Réaction	Co/Si	Rdt %	Durée	Observation
1	1	87	1h30	Solide poreux
2	1/2	71.5	1h30	Solide poreux
3	1/4	60	1h30	Solide poreux
4	1/8	84	1h30	Solide poreux

- Caractérisation du produit obtenu par RX :

L'analyse par diffraction des rayons X figure (III.7), sur l'un des produits obtenus prouve que la réaction est complète (toute la poudre cristallisée, a été consommée) et que le produit obtenu est amorphe .

III-4-7-Réaction Silicium - Fer- Cobalt - Potasse alcoolique :

Les résultats en courgeant obtenu lors de la réaction binaire métal-silicium, nous a permet de tenter la possibilité, de rendre plus complexe le système par l'addition d'un deuxième métal, afin d'obtenir un système ternaire .

Le test été qualitative, afin d'examiner cette possibilité, et effectivement on a obtenu les mêmes résultats, que dans le cas du système binaire .

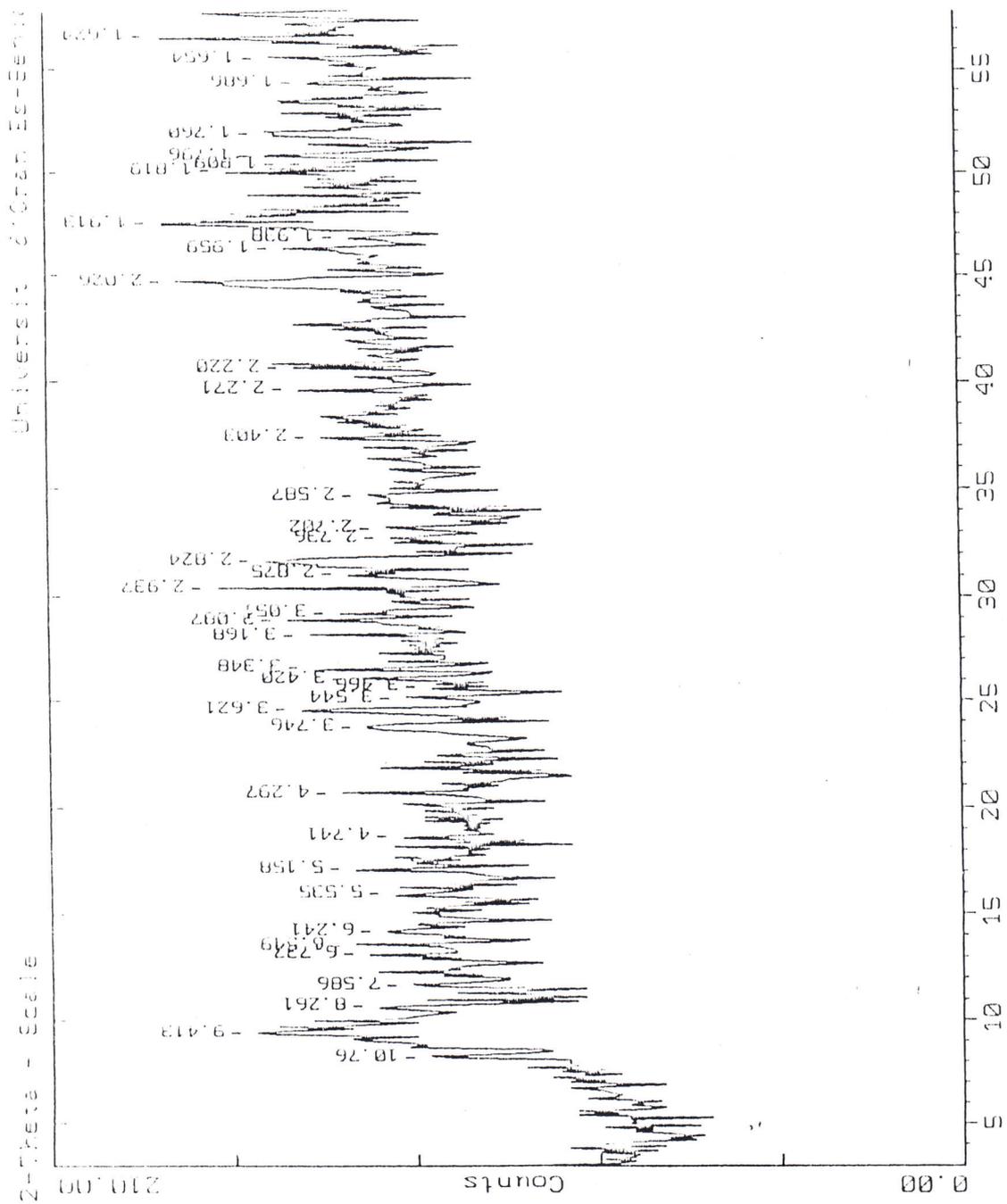


Figure (III.7) Spectre RX de Co Si

Le tableau (III.7) donne les conditions avec les quelles on a réalisé cette réaction

Tableau (III.7)

Réaction	Co/Si	Fe/Si	Durée	Observation
1	1/10	1/10	1h30	Solide gris poreux

III-5♣SYNTHESE♣ **D'ALUMINO-SILICATES**

L'insertions de métaux dans la matrice silicate nous à conduit à tenter la synthèse d'aluminosilicates , intéressant au niveau application (par exemple , la mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ joue un rôle de plus en plus important dans l'électronique, l'optique et les applications structures à haute température ; les Si-Al-O-N et verre M-Si-Al-O-N sont des céramiques structurales ...).

En revanche , sachant que K^+ , H^+ sont en insertion dans le réseau $Si_2O_5^{-2}$ de la matrice, nous avons tenter de les substituer par Al^{+3} . Ces essais ont été réalisés en solution, et par chauffage à l'aide de traitement thermique à haute température .

A savoir broyage de poudre de silicate et d'aluminium suivit d'un traitement thermique à haute température .

III-5-1-Réaction Silicium - Aluminium - Potasse alcoolique :

Tableau (III.8)

Réaction	Al / Si	Durée	Observation
1	1/20	1h30	Formation d'un solide
2	1/10	1h30	Formation d'un solide
3	1/5	1h30	Formation d'un solide
4	1/2	1h30	Formation d'un solide

• **Caractérisation par diffractométrie RX sur poudre :**

L'analyse RX sur poudre des produits figure (III.8.a) et (III.8.b), montre que l'aluminium réagit plus rapidement avec la potasse méthanolique anhydre pour donner hydroxyde $\text{Al}(\text{OH})_3$, empêche toute attaque et le silicium dans ce cas ne réagit pas.

III-5-2- Réaction entre KHSi_2O_5 ou $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et AlCl_3 :

Conditions opératoires :
Tableau (III.9)

Réaction	$\text{KHSi}_2\text{O}_5/\text{AlCl}_3$	Température	Durée	Observation
1	1/2	1100°C	2 heures	Pas de réaction

Tableau (III.10)

Réaction	$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5/\text{AlCl}_3$	Température	Durée	Observation
1	1/2	1100°C	2 heures	Pas de réaction

III-5-3- Réaction $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et Al en poudre :

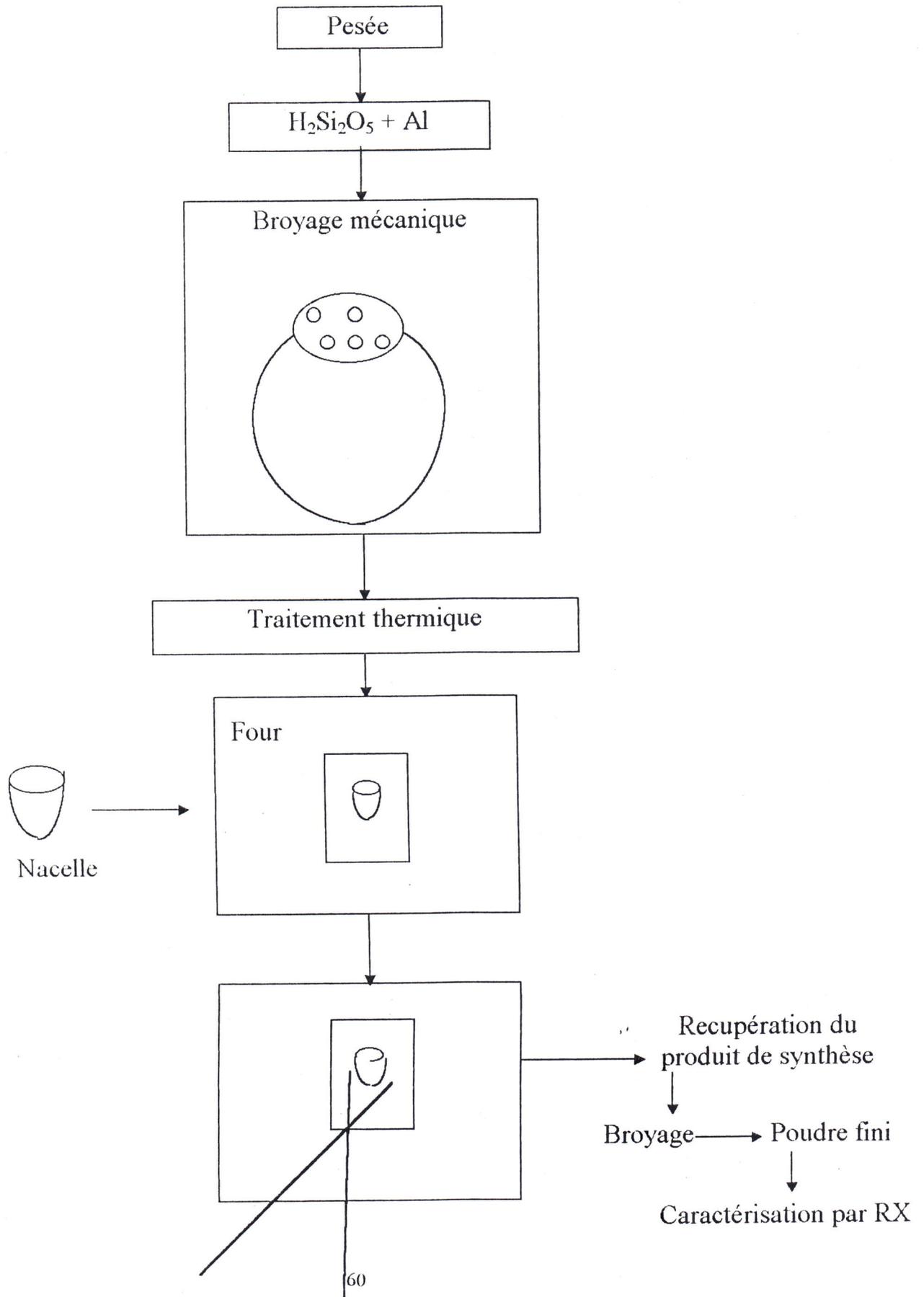
Le but étant d'insérer Al dans une matrice silicate, nous avons essayé de le faire par broyage mécanique poussé entre $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ et de la poudre d'aluminium dans un rapport molaire $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 / \text{Al}$, après le broyage on obtient une poudre grise, ensuite la poudre est traitée thermiquement à 1100°C sous air pendant 24 heures .

Tableau (III.11)

Réaction	$\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5 / \text{Al}$	Température	Durée
1	1/2	1100°C	24 heures

A l'aide d'un four à moufle qui montre 1100°C maximale.

Schéma de principe :



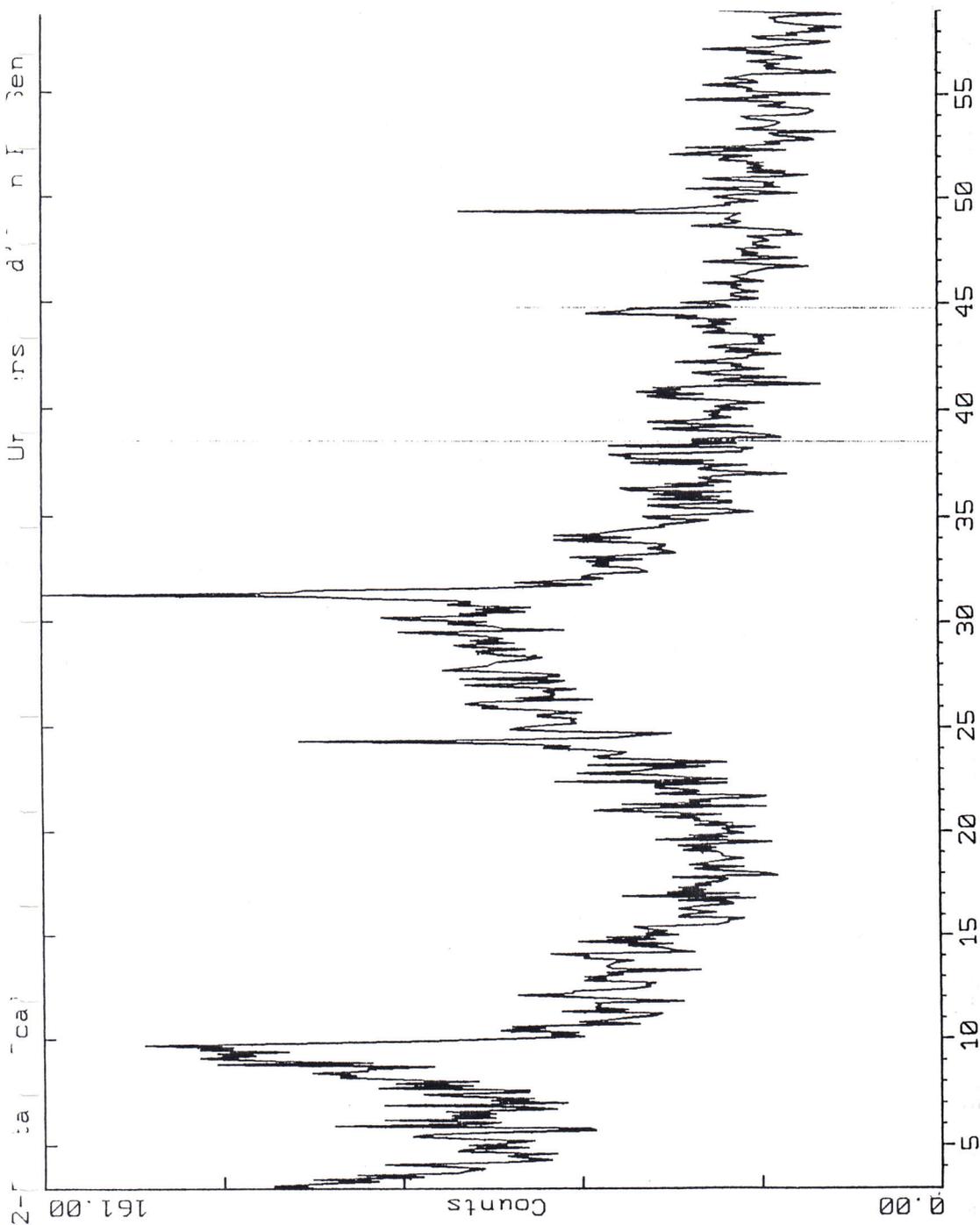


Figure (III.8.a) Spectre RX de Al/Si (1/5)

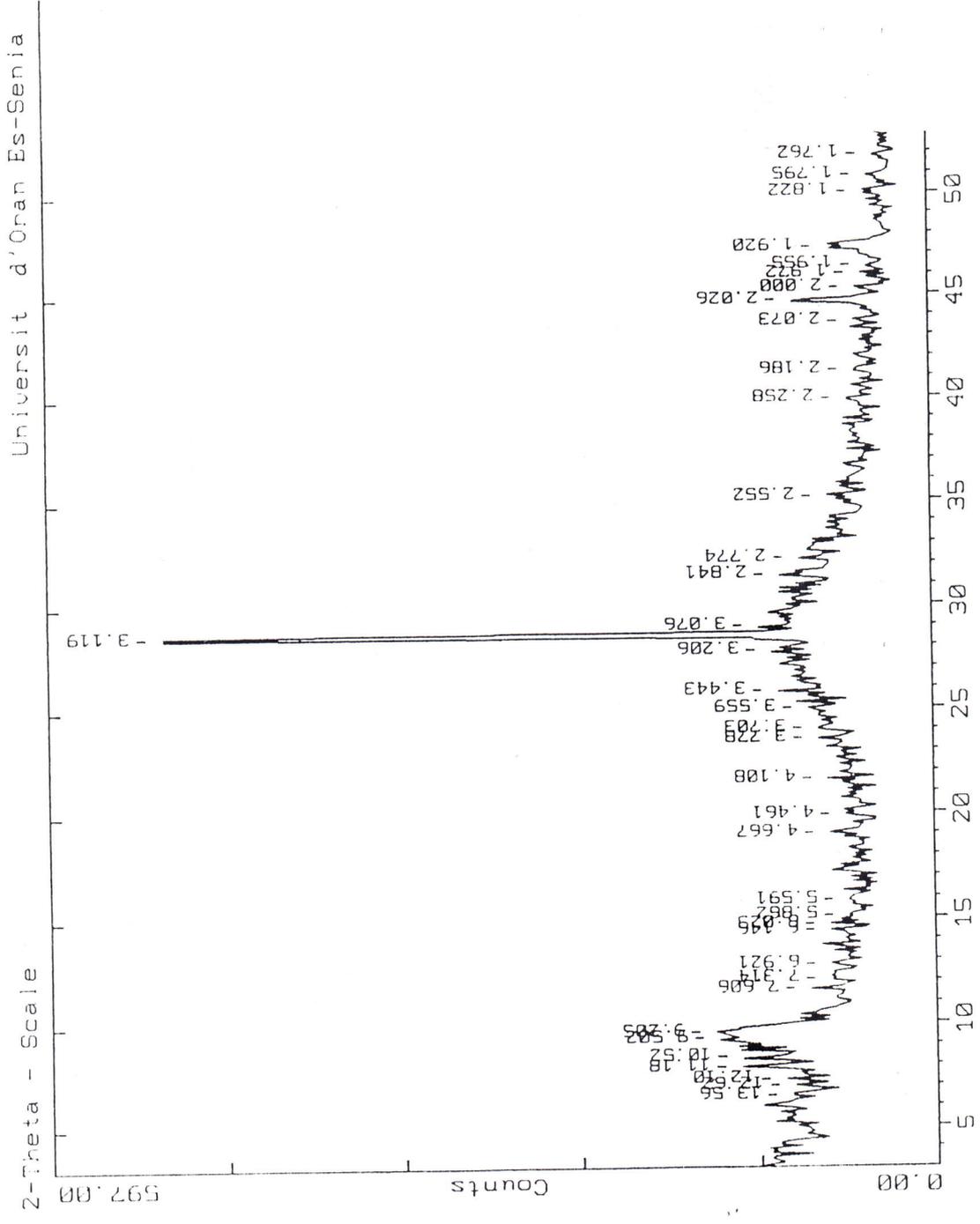


Figure 118 b - Spectre RX de AlSi110

•Caractérisation par diffractométrie RX sur poudre :

L'analyse par RX permet d'obtenir des diffractogrammes, qui montrent que les produits sont cristallisés . Mais la comparaison entre les diffractogrammes des produits obtenus et les fiches JCPDS en notre possession ne permet pas l'identification les composés synthétisés .

♣ CONCLUSION GENERALE ♣

La réaction entre le silicium et une poudre métallique dans une solutions molaire de potasse alcoolique donne des résultats intéressant , elle permet d'obtenir des silicates complexes à basse température : Mais de nombreuses questions reste sans réponses :

- qu'est le rôle du silicium indispensable à la réaction
- qu'elle la nature de la réactivité du fer et du cobalt avec le silicium .
- qu'il est le degré d'oxydation du fer et du cobalt dans la matrice .

Aucune explication peut être donnée avec certitude . Seules des suppositions peuvent être émises et doivent être vérifiés par des études et des analyses plus poussées .

Il est claire à partir des résultats obtenus avec quelques éléments chimiques, le champ reste donc libre pour des test préliminaire avec d'autre éléments et d'autres composés plus complexes .

ANNEXE

RAPPORT DE STAGE

IDENTIFICATION DES PRODUITS SOLIDES PAR DIFFRACTOMETRIE SUR POUDRE

◆ INTRODUCTION ◆

Ce stage à été réalise à l'Institut de Chimie de l'Universite de Mostaganem au laboratoire de cristallographie dirigé par Dr.F.HAMZAOUI .

Les diffractogrammes on été enregistrés sur un diffractomètre automatique SIEFERT MZ6 de type « $\theta/2\theta$ » dont l' échantillon et de detecteur sont tous aminés d'un mouvement de le même sens de rotation respectivement θ et 2θ .

Le diffractomètre est piloté par un ordinateur qui permet aussi le traitement des diffractogrammes .

I-1- Nature et propriété des rayons X :

Les rayons X (RX) ont été découverts par Röntgen en 1895 et c'est bien plus tard en 1912 que Max Von Laue montra que les RX pouvaient être diffractés par les cristaux, et par conséquent étaient de nature ondulatoire.

La même année Bragg fut le rapprochement entre la diffraction et la réflexion et déduisit la formule qui porte son nom, montrant que la diffraction des RX par un cristal pouvait être envisagée comme la réflexion de ces derniers sur les plans réticulaires du cristal.

Avant de traiter le phénomène engendré par l'interaction des rayons X avec la matière, nous allons voir quelques propriétés fondamentales de la radiation électromagnétique de nature X.

11-Principe de diffraction:

Contrairement aux gaz, aux liquides, aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continu, les cristaux ont la propriété lorsqu'ils sont irradiés par les rayons X, de provoquer un phénomène discontinu en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées. Ce phénomène de diffraction est une conséquence de la disposition ordonnée des atomes dans le cristal.

LOI DE BRAGG :

Les électrons sous l'action du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente, sont mis en vibration, et comportent comme étant des oscillateurs. Ils rémettent ainsi un rayonnement de même longueur d'onde dans l'espace environnant. Par interférences les ondes diffusées donnent des pics de diffraction dans des directions bien déterminées.

Considérons deux plans réticulaires parallèles entre eux P1 et P2, d distance entre ces deux plans. θ l'angle d'incidence. Les électrons supposés O et C voir figure (1) sous l'action du champ électromagnétique oscillant $E_0 = \cos 2\pi\omega t$, vont se mettre à vibrer, or suivant la théorie électromagnétique tout dipôle oscillant se comporte comme une source d'ondes électromagnétique, en d'autres termes le faisceau incident va être diffusé par le milieu dans toutes les directions de l'espace sans changement de fréquence (la diffusion avec changement de fréquence ne sera pas envisagée ici). Pour la direction particulière où les rayons 1' et 2' émergent avec l'angle θ on aura un maximum d'intensité si les ondes sont en phase. Evaluons la différence de marche entre 1, 1' et 2, 2' (

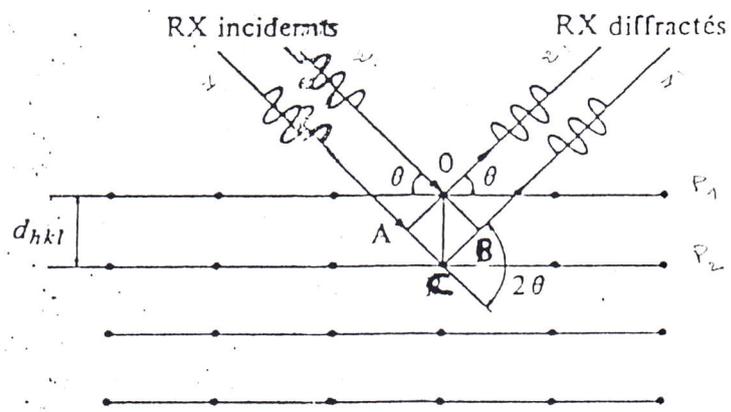


Figure (01) Loi de Bragg

($AC+CB = 2AC$). On aura un maximum si la différence de marche est égale à un entier de longueur d'onde , soit :

$$2AC = n\lambda \quad \text{et} \quad AC/d = \sin\theta$$

d'où :

$$2.d.\sin\theta = n\lambda \quad \ll \text{loi de Bragg} \gg$$

Par rapport au faisceau incident le faisceau diffracté fait un angle 2θ et le plan en position de réflexion est bissecteur de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté .

III- Production des rayons X:

Le mode de production est simple , il suffit de bombarder un solide (cible métallique) avec un faisceau d'électrons animés de grande vitesses . En principe un générateur à rayon X comprend :

- une cible qui reçoit les électrons et émet les rayons X (anticathode)
- un dispositif producteur d'électrons (cathode)
- un dispositif qui accélère les électrons de la cathode vers l'anticathode, c'est le circuit électrique de haute tension .

Le rendement τ de l'appareil sera égale au rapport entre l'énergie électromagnétique produite (énergie des RX) à l'énergie fournie pour accélérer les électrons de l'onde

soit : $\tau = w/w'$

on montre que : $\tau = 1.1 \cdot 10^{-9} Z.V$

ou Z est le numéro atomique du métal constituant la cathode et V est la tension en volt appliquée pour l'accélération des électrons pour une cathode de tungstène (Wn) et une tension de 100.000 Volt le rendement n'est que de $\tau=0.8$. la quasi totalité de l'énergie apportée par les électrons est perdue ; elle est transformée en chaleur, elle chauffe l'anticathode et risque de la fondre Il est nécessaire de refroidir l'onde , on utilise un circuit d'eau froide . A cet effet , l'anticathode sera soit un métal réfractaire (Wn , Mo ,) ; soit un bon conducteur de chaleur (Cu , Ag ,...) . En général , la puissance utilisable n'est au maximum que de l'ordre de quelques watts .

En pratique , la cathode sera constituée par un filament de Tungstène porté à l'incandescence , par le passage d'un courant électrique auxiliaire ou courant de chauffage du filament

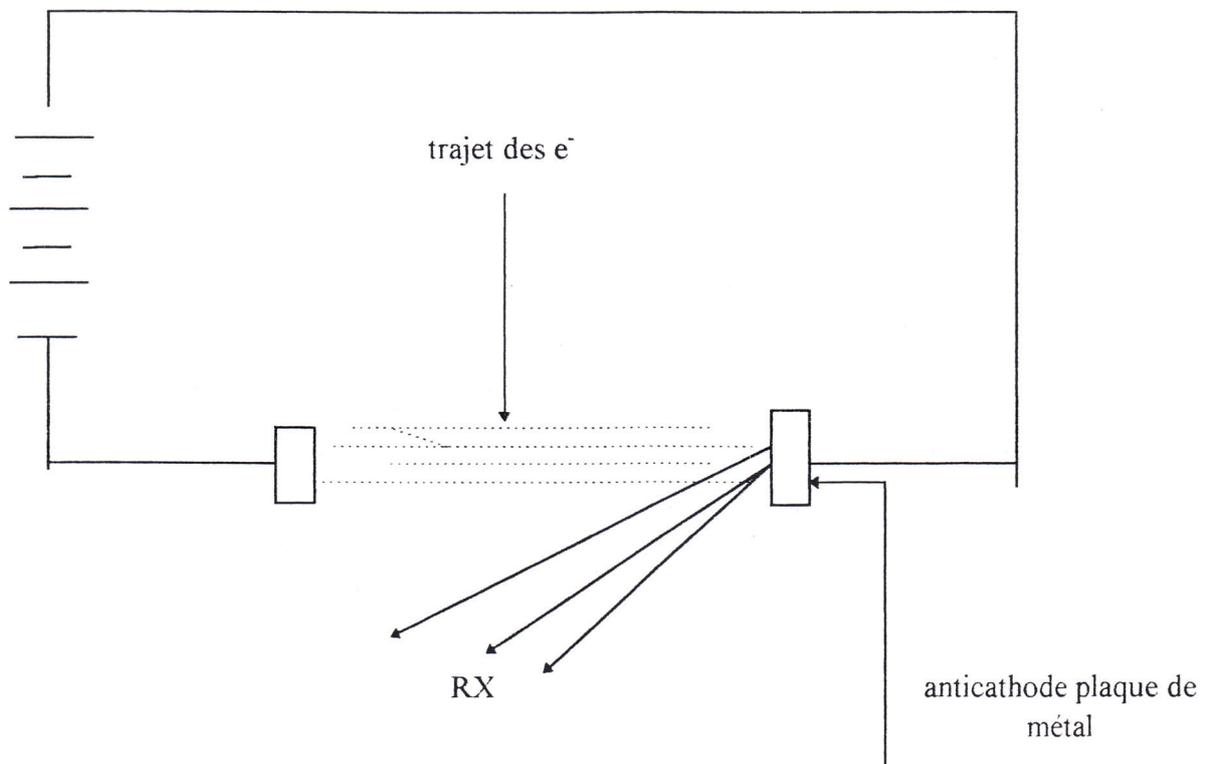
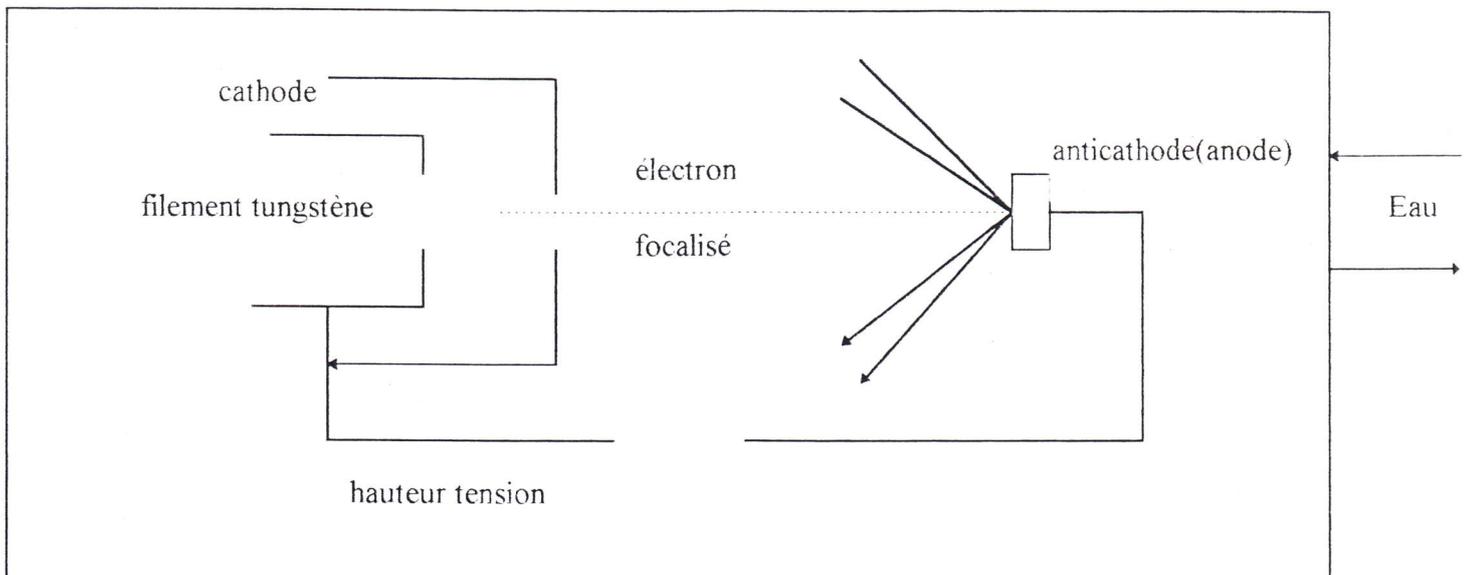


Figure (2) Principe de tube RX

L'ensemble figure (2) doit être placé sous vide dans une ampoule de verre dans laquelle on a fait un vide élevé de l'ordre de 10^{-6} mm de Hg afin d'éviter l'ionisation des gaz par les électrons .

La surface bombardée (tache focale) par les électrons est soit :

* Un rectangle de faible largeur, dans les tubes courants les dimensions sont de l'ordre de $8 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ pour les foyers fin et $10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ pour les gros foyers . Ces tube sont appelés tubes à foyer rectiligne .

* Un cercle de diamètre très petit dont la dimension est de l'ordre de quelque mm .Ces tubes sont dits tubes à foyer circulaire .

Les tubes scellés sont caractérisés par leur brillance défini par le rapport de la puissance fournie sur la surface du foyer .

II-1-Mécanisme de production des Rayon X :

Les rayon X émis par une anticathode se répartissent en 2 groupes : le spectre continu et les radiation caractéristiques de l'anticathode .

a) Le spectre continu (rayonnement blanc) :

Ce rayonnement, est dû au freinage des e^- dans le métal .

L'intensité varie de façon continu avec la longueur d'onde voir figure (3). Nous observons sur ces courbes un arrêt brusque du spectre du côté des courtes longueur d'onde . Cette limite est inversement proportionnelle à la tension appliquée .

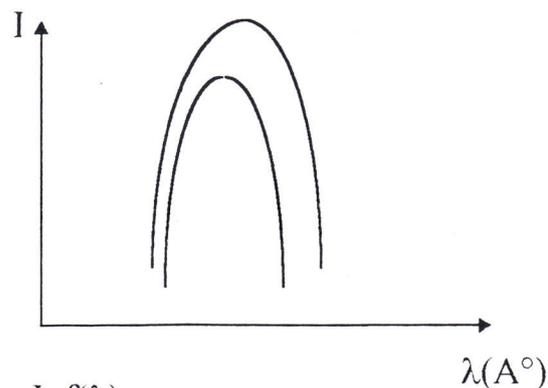


Figure (3) Variation $I=f(\lambda)$

Les électron accélérés arrivent sur l'anticathode (à cause du nuage électronique de la cible) . le freinage entraîne la production d'un rayonnement X dont l'énergie de chaque photon est inférieure à $e.V$ soit :

e : c'est la charge de l'électron , h : constante de planck , c : la vitesse de la lumière:

$$h.v \leq e.V \Rightarrow h.c/\lambda \leq e.V \Rightarrow \lambda \geq h.c/e.V \quad (\lambda_{\min} = h.c/e.V)$$

$$\lambda_{\min} = 12400/\text{volt}$$

Ce résultat est vérifié par l'expérience , et permet le calcul de la constante de planck h . l'intensité totale du spectre est donnée par :

$$I_{\text{total}} = \int_{\lambda_{\text{min}}} I_{\lambda} d\lambda = k.Z.V^2$$

(le spectre est dit continu par ce que l'intensité de l'émission varie d'une façon continue avec la longueur d'onde) .

b) Les radiation caractéristique : dépend du cible métallique, il dû à des transformés

Certains électrons vont transférer leurs énergie aux électrons des atomes de l'anticathode et produire des raies caractéristique . Considérons un atome ionisé par le départ d'un électron de la couche k , il reste sur le niveau k une place vacante et l'atome se trouve dans un état excité , son énergie est $E_0 + V_k$ (V_k est le potentiel d'excitation du niveau k)

III-Détection des rayon X :

III-1-Méthodes photographiques :

Il s'agit de la réduction des atomes d'argent parés interaction avec les rayon X Après exposition du film aux rayon X , on procède au calcule de la densité optique (D) sur les points d'impact des rayon X sur le film figure (4) .

La densité obtenue est directement proportionnelle à l'intensité diffractée .

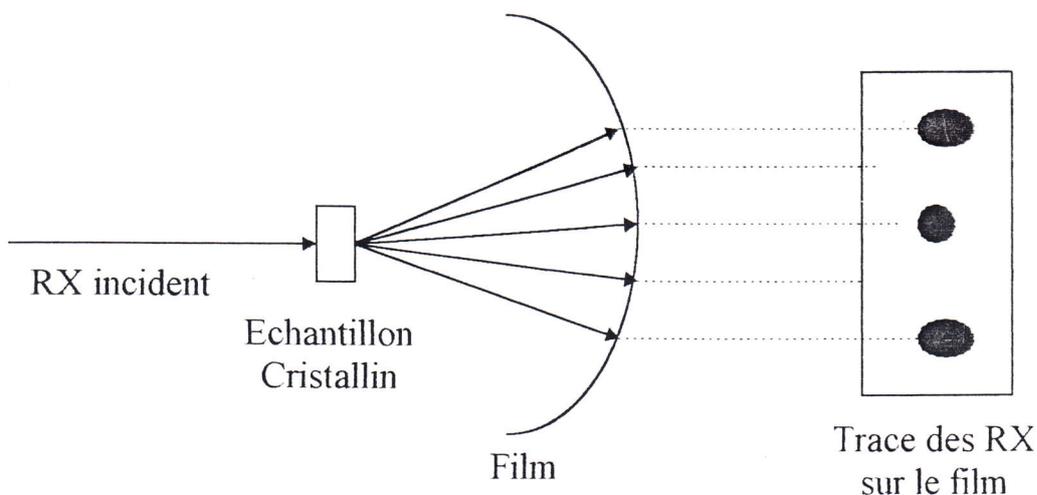


Fig (4) Film Photographique

$$D = \text{Log} [L_1 / L_0]$$

L_0 : correspond à la mesure du flux lumineux dans une région vierge sur le film .

L_1 : correspond à une mesure du flux en un point d'impact des RX sur le film .

La partie linéaire permet de travailler avec des intensités relatives .

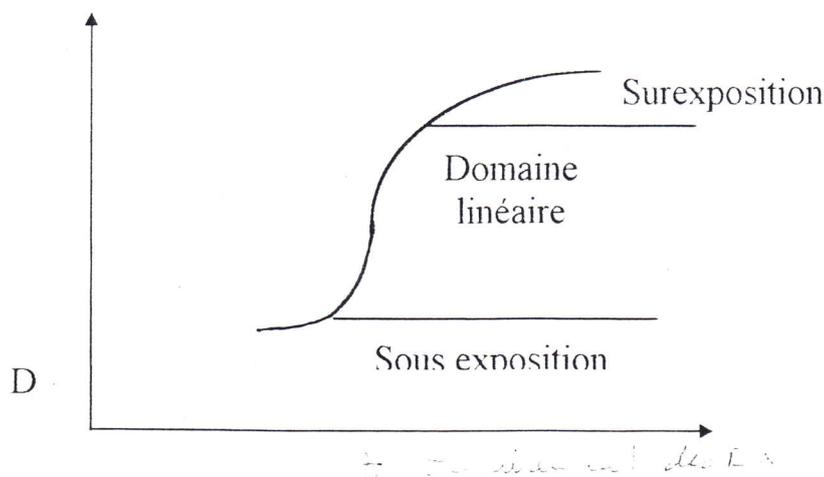


Fig (5) Densité et éclairement

Remarque :

On notera que les films photographiques sont plutôt utilisés pour la détermination des positions des raies et non pas pour la mesure des intensités .

III-2-Compteurs à scintillations :

La hauteur du pic figure (6) est proportionnelle à l'énergie du photon X arrivant sur le détecteur . On note que nous avons une tension de seuil , en dessous de laquelle toute tension inférieure est non mesurable . En d'autres termes , ne seront détectables que les rayons X ayant une intensité supérieure à une valeur dite intensité de seuil données . Le taux de comptage est limité par une valeur supérieure maximale correspondant à la haute tension maximale du photomultiplicateur . Les intensités donnant lieu à des intensités de valeurs très élevées et dépassant la tension maximale du multiplicateur seront sous estimées. Dans ce cas de figure on protège le détecteur par un atténuateur qui aurait comme rôle d'absorber une partie de l'intensité de la réflexion considérée . Les compteurs à scintillation sont utilisés dans les dispositifs de fluorescence X .

III-3-Compteur proportionnels :

Le compteur proportionnel est composé d'une enceinte fermée comportant un gaz (Xe) à une pression donnée . Le photon X entre dans l'enceinte par une fenêtre au Béryllium et ionise l'atome du gaz qui va donner lieu à une décharge électrique . La hauteur de l'impulsion obtenue est proportionnelle à l'énergie du photon X ($h\nu$) . Les compteur proportionnels sont utilisés dans les dispositifs de diffraction pour des longueurs d'onde allant de 1\AA jusqu'à 2.5\AA .

III-4-Détecteur à localisation :

A l'arrivée du photon X , il se produit une décharge électrique . En plus de la mesure de l'intensité , ces compteurs localisent la position du photon X ($h\nu$). On obtient ainsi des spectres sous forme de données numériques . Ce qui présente l'avantage d'effectuer un traitement information (élimination du bruit de fond , la raie $K_{\alpha 2}$,.....) .

III-5-Détecteur bidimensionnel :

Le point de détection est repéré dans une surface par ces deux coordonnées (x,y) .Présente l'avantage d'enregistrer plusieurs réflexions au même temps , ce qui permet un gain appréciable du temps de l'expérience .

III-6-Les monochromateurs :

*Le Monochromateur plan :

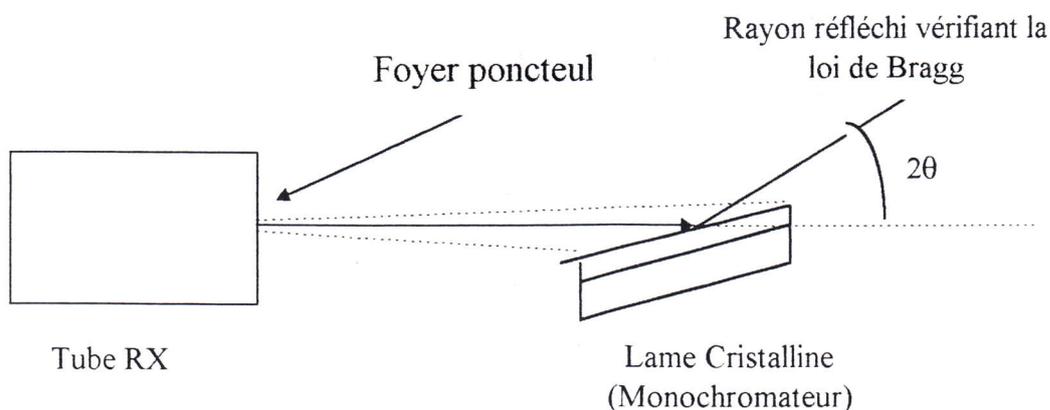


figure (7) Monochromateur plan

L'utilisation des rayons X dans les techniques de diffraction nécessite souvent à l'arrivée du détecteur une radiation parfaitement monochromatique . A cet effet , le faisceau provenant du tube à rayons X doit être filtré de ses radiations parasites . Nous utilisons le principe même de diffraction de Bragg sur une lame cristalline

plane. Selon la loi de Bragg si les plans de la lame cristalline (monochromateur) sont parfaitement alignés, alors le faisceau réfléchi à une seule valeur de longueur d'onde vérifiant la relation de Bragg pour l'angle donné. La lame utilisée est orientée de sorte à obtenir une intensité maximale du faisceau. Les dispositifs de diffraction sont souvent équipés de lames en graphite ou en Germanium.

Remarque :

Monochromateur plan à quatre lames cristallines :- Dans certains dispositifs nécessitant une très grande précision de longueur d'onde, on fait passer le faisceau par quatre lames disposées suivant la figure(8). Ce montage présente l'inconvénient de réduire considérablement l'intensité initiale du faisceau. On utilise la réflexion (002) du graphite dans les diffractomètres pour monocristaux et la réflexion (100) pour les poudres.

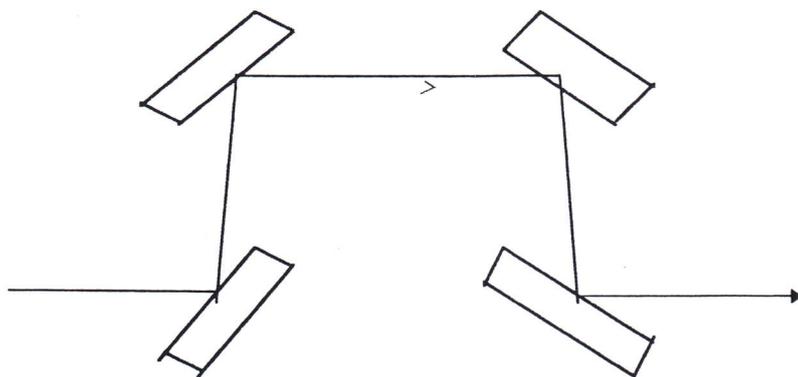


Figure (8)
Monochromateur à quatre lames

*Le Monochromateur à cristal courbé :

On utilise une lame plane de sorte qu'elle soit facile à courber figure(9) la lame est disposée tangentiennement au cercle de rayon R. La source R est placée sur le cercle de focalisation de rayons R/2 au point S. Les rayons réfléchis par le monochromateur angulaire assez importante.

IIV- Groupe ponctuels et groupe d'espaces:

IIV-1-Système cristallins et symétrie :

Il y a 7 systèmes de coordonnées 3 dimensions qui sont utiles pour décrire les cristaux. En générale la maille élémentaire est caractérisé par 6 paramètres, 3 axes et 3 angles. La longueur des axes est habituellement désignée par (a, b, et c) les angles par (α, β, γ).

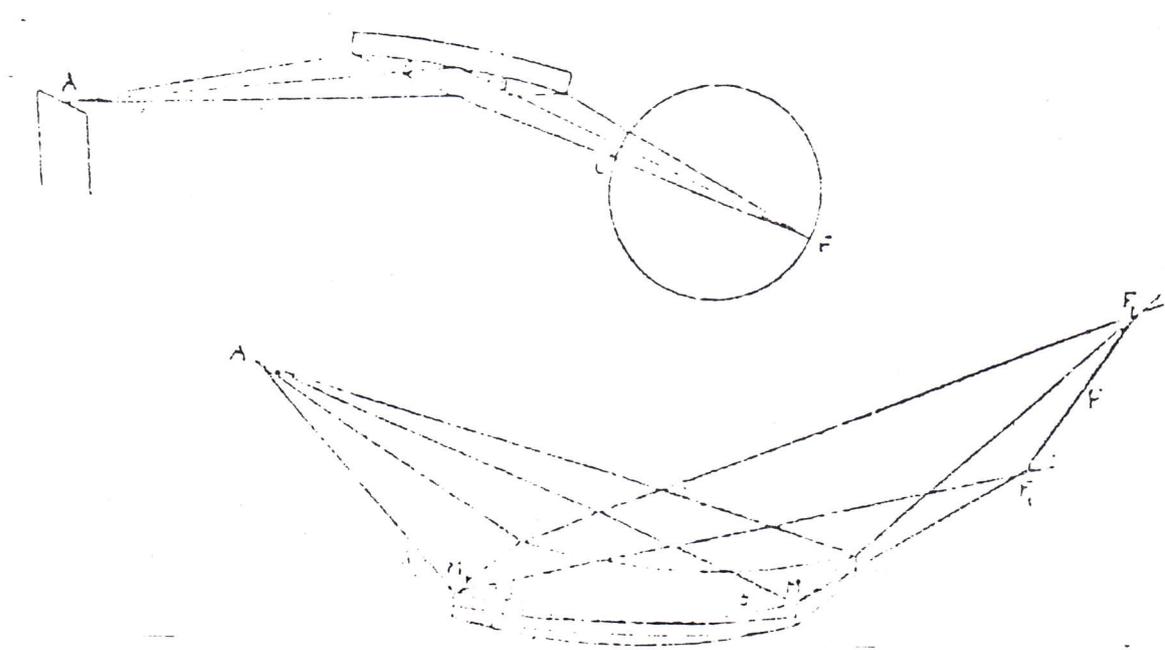


Figure (09) Monochromateure Courbé

Tableau (1) Symétrie des 7 systèmes cristallins

Système cristallin	Paramètres de la maille	Systérie du Réseau
Triclinique	$a \neq b \neq c ; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	1
Monoclinique	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	2/m
Orthorhombique	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
Quadratique	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4/mmm
Rhomobohédrique	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	3m
Hexagonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	6/mmm
Cubique	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	m3m

Il est important de souligner que c'est la symétrie qui est fondamentale, un cristal peut par exemple avoir des angles α , β et γ égaux à 90° (a priori orthorhombique) est être en fait parfaitement triclinique. Du fait de cette importance nous allons voir en détails la symétrie dans les systèmes cristallins.

IIV-2-Intensité diffractée:

Nous avons vu qu'un composé cristallin pouvait être décrit par un empilement régulier élémentaire contenant ce que l'on appelle le motif en raison de cette périodicité, la densité électronique peut être considérée comme une série de Fourier tridimensionnelle comme l'indique la formule suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(x, y, z) = 1/V \sum F(\mathbf{H}) \exp(-i2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{r})$$

où : V est le volume de la maille élémentaire ; H est un vecteur du réseau réciproque ($\mathbf{H} = h \cdot \mathbf{a}^* + k \cdot \mathbf{b}^* + l \cdot \mathbf{c}^*$), r est un vecteur du réseau direct ($\mathbf{r} = x \cdot \mathbf{a} + y \cdot \mathbf{b} + z \cdot \mathbf{c}$) et F(H) appelés facteurs de structure sont les coefficients de la synthèse de Fourier, ils traduisent le pouvoir diffractant des plans réticulaires que nous allons décrire en détails dans les paragraphes suivants.

Cette formule précédent décrit la distribution de la densité électronique dans la maille . Les maxima de cette fonction réperent les positions atomiques . On montre que l'intensité diffractée par un cristal de petites dimension est donnée par la relation suivante :

$$I (H) = | F (H) |^2 = F.F^*$$

ou encore : $I_{hkl} = | F_{hkl} |^2$

où h, k, l sont les indeces de Miller du plan en postion de diffraction de Bragg.

IIV-2-1-Facteur de structure :

Le facture de structure constitue le concept fondamental des théories de diffraction . Il est défint comme étant la somme de toutes les contributions atomiques affectées chacune par sont déphasage (φ_j) dépendant directement de la postion de l'atome j dans la maille .

$$F = \sum_{j=1}^N f_j \exp (i\varphi_j)$$

ou N est le nombre d'atomes dans la maille, f le facteur de diffusion de l'atome j, φ_j est le déphasage entre les différents atomes de la maille formule par

$$\varphi_j = 2\pi (h.x_j + k.y_j + l.z_j) .$$

Le facture de structure s'écrit donc :

$$F (hkl) = \sum f_j \exp (i2\pi (h.x_j + k.y_j + l.z_j))$$

Rappelons que le facteur de structure représent une onde , il est en général un nombre complexe .

f_j est le facture diffusion de l'atome j (x_j, y_j, z_j) sont les corrdonnées cristallines de l'atome j (h, k , l) sont les indices de miller du plan au postion de diffraction de bragg .

Ou encor :

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum f_j [\cos 2\pi(h.x_j + k.y_j + l.z_j) + i (\sin 2\pi (h.x_j + k.y_j + l.z_j))] \\ &= A_{hkl} + iB_{hkl} \end{aligned}$$

x_j, y_j, z_j sont des coordonnes atomiques .

on a alors :

$$\operatorname{tg} \varphi_j = A(hkl) / B(hkl) \quad \text{et} \quad |F_{hkl}|^2 = A_{hkl}^2 + B_{hkl}^2$$

On peut également écrire le facteur de structure sous la forme exponentielle, soit :

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cdot e^{-2\pi i \varphi} = |F_{hkl}| \cdot e^{-2\pi i \varphi(s)}$$

F , c'est l'amplitude, $\varphi(s)$ la phase de l'onde.

IIV-2-2-Facteur de diffusion atomique :

On appelle facteur de diffusion d'un atome j (notre f_j) la somme des amplitudes diffusées de tous les électrons qui le constitue. Ce facteur dépend de la nature chimique des atomes et de l'angle de diffraction θ . Ce facteur dépend de la T° .

Le facteur de diffusion f_j est donné dans les tables internationales de cristallographie en fonction de $\sin(\theta/\lambda)$, λ est longueur d'onde de la relation X utilisée. La figure montre que la contribution des électrons de l'atome j à la diffraction diminue quand l'angle de diffraction θ augmente. En pratique les réflexions à ($\theta > 30^\circ$) sont négligeables. L'agitation thermique est la cause de l'affaiblissement important des intensités de bragg dans le domaine $\theta > 30^\circ$. f_j est donné dans les tables internationales de cristallographie en fonction de $\sin(\theta) / \lambda$.

IIV-2-3-Facteur de structure généralisé :

Le facteur de structure obtenu précédemment est la somme de toutes les ondes émises par les atomes j de maille, on suppose par conséquent que tous les électrons sont concentrés sur les positions atomiques.

On peut, dans une conception plus proche de la réalité physique, supposer que le facteur de structure est la somme d'ondes émises par un grand nombre de petits volumes renfermant chacun une fraction d'électron, la somme de ces volumes étant égale au volume de la maille.

Si l'on désigne par ρ par le nombre d'électrons par unité de volume, le nombre d'électrons dans un élément de volume d_v est $\rho(x,y,z)$, et l'onde diffusée par cet élément dans la direction hkl est $(\rho(x,y,z) e^{i2\pi(hx+ky+lz)}) d_v$. La somme sur le volume de la maille donne :

$$F_{hkl} = \int (\rho(x,y,z) e^{i2\pi(hx+ky+lz)}) d_v$$

On précise les facteurs de structure F_{hkl} en écrivant :

$$|F_{hkl}|^2 = K.L^{-1}.P^{-1}.A.E.F.I_{hkl}$$

ou: k: facteur d'échelle

L : facteur de correction de lorentz .

P : facteur de correction de polarisation .

A : facteur de correction d'absorption .

E : facteur de correction d'extinction .

F : facteur de décroissance de l'intensité du faisceau incident .

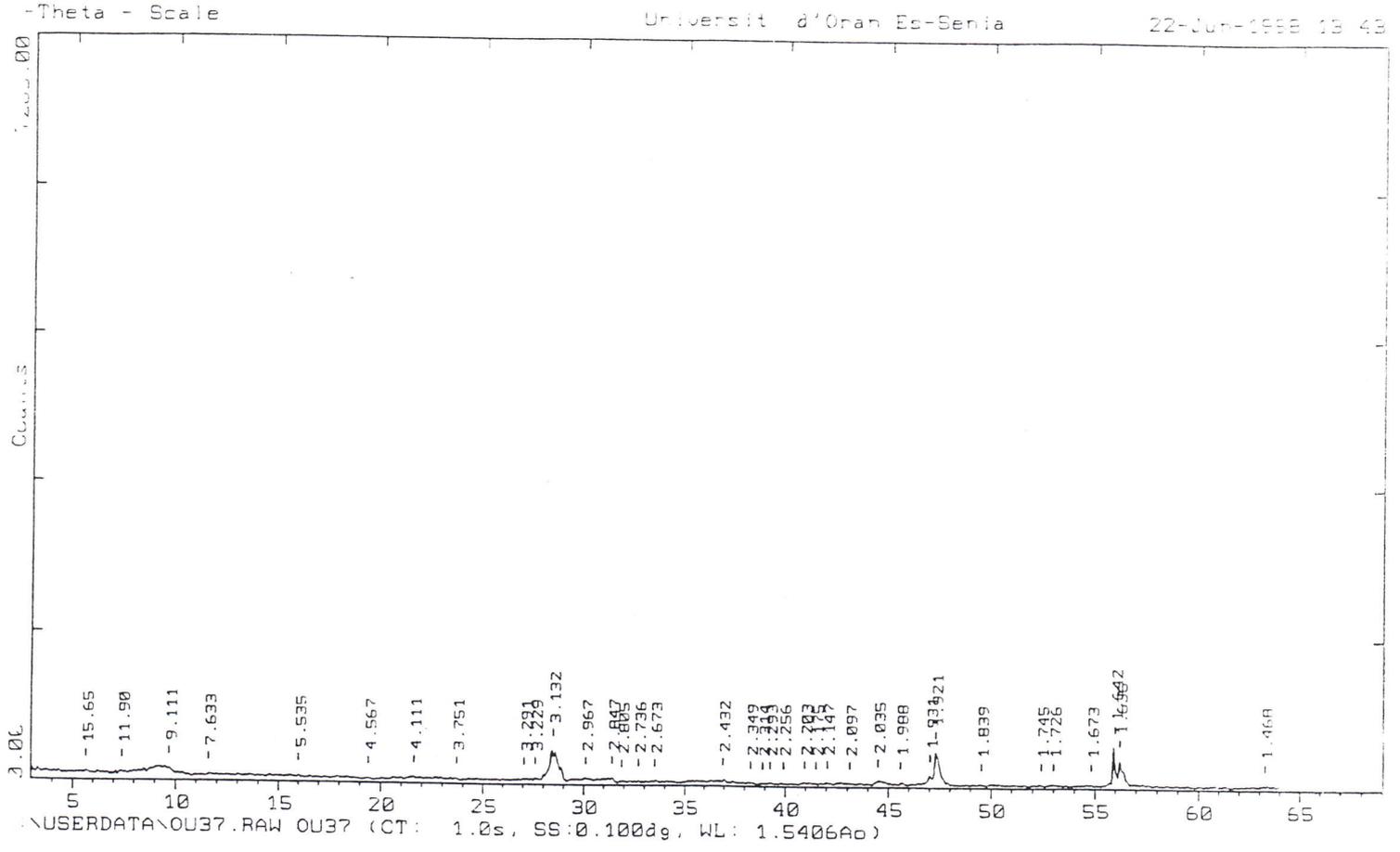
IIIIV-Analyse d'une substance à partir du diagramme de poudre :

IIIIV-1-Identification ou analyse qualitative :

Il est important de noter le fait que chaque corps pur bien cristallisé donne un spectre de rayon X caractéristique . Cette propriété fondamentale est à la base de la technique d'identification des substances cristallines . Actuellement plus de 100. 000 composés sont étudiés et leurs spectre de diffraction X sont enregistrés dans des fiches .Ces fiches sont établies par une société américaine <<American Society for testing Materiales>> ASTM,et sont réparties en groupes

dont l'ensemble couvre le domaine des distances réticulaires allant de 0.5 à 20A°environ. Chacun de ces groupes correspond à une valeur de l'intervalle [0.05, 0.10, ...20]A°. Al'intérieur de ces groupes , les fiches sont distribuées en sous groupes d'après la distance réticulaire dont l'intensité vient en seconde position . En fin dans chaque sous groupe , les fiches sont classées suivant les valeurs décroissantes de la distance réticulaire de classées en troisième position du point de vue de l'intensité .

Exemple : la figure (10) donne la fiche d'identification de $KHSi_2O_5$:



Ni(OH)₂

Figure (10) Exemple de caractérisation RX du poudre

III-2-Analyse quantitative :

Dans un mélange de phase , le rapport d'intensité des raies de deux constituants dépend du rapport de leur concentration . On peut donc , par comparaison avec des mélanges de concentrations connues , procéder à une analyse quantitative d'un mélange inconnu en mesurant de façon précise les intensités des raies .

Ainsi si I_i est l'intensité de la raie de la phase i et I_{i_0} l'intensité de la même raie pour un échantillon où la concentration c_{i_0} est connue , alors le rapport des intensités est égal à :

$$I_i / I_{i_0} = (c_i / c_{i_0}) . (K(\theta_i) / K(\theta_{i_0}))$$

où $K(\theta)$ est le facteur d'absorption indépendant de la nature de phase i : il dépend de la géométrie du montage, de l'angle de Bragg de la forme de l'échantillon et de son coefficient d'absorption . A titre d'exemple pour le diffractomètre et un échantillon très épais, K est indépendant de θ est vaut $1/2\mu\rho$.

III-3-Exemple : Méthode de Rietveld (spectre de poudre) :

Bien que la méthode privilégiée de détermination structurale des matériaux cristallisés soit la diffraction des rayons X par un monocristal , il est aujourd'hui possible de réaliser une étude structurale sur des échantillons polycristallins (poudre) .

La résolution structurale , par cette méthode , apparaît comme l'une des disciplines les plus exigeantes de la diffraction des rayons X par les solides divisés . Elle est soumise à la fois au degré de complexité de la structure et à la fois à la qualité de l'enregistrement .

Dans ce cas , le réseau réciproque tridimensionnel se trouve réduit à une seule dimension définie par la relation de Bragg : $\lambda = 2d \sin\theta$, ce qui a pour conséquence le chevauchement , voire la superposition des réflexions se situant à des angles de Bragg proches .

Sur un diagramme de diffraction de poudre , quand un recouvrement important apparaît entre des réflexions adjacentes , il n'est pas possible d'obtenir directement l'intensité intégrée de chaque réflexion . En 1969, H.M. RIETVELD(1,2) a décrit une méthode permettant d'extraire le maximum d'information structure à partir du profil de diagramme de diffraction .

La méthode de Rietveld est en réalité une méthode d'affinement des structures avec un arrangement structural partiellement connue. Elle commence donc

par la détermination des paramètres de maille , du groupe spatial puis du modèle structural par les méthodes classiques utilisées pour les études sur monocristal .

Toutes ces opérations successives ne sont réalisées qu'à partir d'un diffractogramme de qualité . Il est donc essentiel d'obtenir un excellent spectre de diffraction de la poudre étudiée.

La qualité du spectre est souvent influencée par les facteurs que nous avons pu voir lors de l'étude de l'intensité diffractée (facteur d'absorption , de polarisation , d'extinction ..etc.). En plus de ces facteurs il est nécessaire, dans le cas d'un échantillon polycristallin de s'affranchir d'un certain nombre de facteurs supplémentaires, à savoir:

A)- Les problèmes liés à la préparation de l'échantillon .

La préparation de l'échantillon pour la diffraction des poudres équivaut au choix du cristal pour la diffraction sur monocristal . En effet , l'échantillon a une influence sur la position des pics , leur intensité et leur forme.
Les précautions à prendre , dans la préparation de l'échantillon, sont :

a/ La surface exposée au faisceau RX doit être plane :

La planéité de la surface exposée au faisceau incident peut être facilement réalisée en utilisant un porte échantillon à cavité qu'on peut remplir de poudre et aplanir à l'aide d'une lame de verre . Il est conseillé d'éviter de fortes pressions sur la poudre durant l'aplanissement au risque d'orienter les cristallites .

b/ La poudre doit être finement broyée :

La poudre s'aplanit plus facilement lorsque la poudre est fine . Le procédé préconisé est très simple ; il s'agit de bien broyer la poudre . Cependant , le manipulateur doit éviter un long broyage qui risque de modifier les propriétés physiques du matériau , à savoir sa décomposition ou son amorphisation .

Après ce broyage, la finesse de la poudre s'obtient par un tamisage ; ce dernier permet d'obtenir des particules de taille homogène . En général , les particules tamisées dont le domaine de taille est compris entre 10 et 50 μm sont choisies pour servir d'échantillon à analyser . Le tamisage permet d'éviter le phénomène d'orientation des cristallites . Il faut cependant éviter les particules beaucoup trop fines car souvent elles entraînent un élargissement des pics de diffraction .

c/ Cas où l'échantillon est constitué d'éléments transparents :

Dans le cas des composés dits [transparents] (éléments légers), le spectre de diffraction obtenu se trouve décalé . La transparence de l'échantillon donne donc un déplacement de l'angle de diffraction ; par contre les matériaux très absorbants n'apportent presque pas de décalage . Pour remédier à ce phénomène , on utilise souvent un étalon interne qui permet de déceler la transparence .

B)- Problèmes liés à l'appareillage :

En plus de la qualité de l'échantillon , le diffractomètre utilisé influe aussi sur la qualité du spectre de diffraction . Dans ce cas , un certain nombre de précautions est à prendre :

a/ L'erreur sur le comptage :

Elle dépend du temps ; le nombre de coups collectés est égal au produit du taux de comptage R (coups /s) par le temps de comptage $t(s)$.

Ainsi , plus le temps de comptage augmente et plus il sera possible de distinguer un signal de faible intensité du fond contenu .

b/ L'angle d'ouverture des fentes :

Il peut entraîner un décalage de la surface de l'échantillon non plane et entraîner un décalage non négligeable .

c/ Le déplacement de la l'échantillon par rapport au cercle de focalisation : il apporte lui aussi un décalage de la position des pics : Il est donc judicieux de positionner l'échantillon au centre du cercle de focalisation tel qu'il soit pleinement exposé au faisceau des rayons X .

C)-Principe de la méthode :

Le caractère essentiel de la méthode consiste à considérer le profil d'un diagramme de poudre comme la somme de toutes les raies individuelles h, k, l , puis de considérer chaque point comme observation . Les paramètres de la maille définissent la position angulaire de chaque réflexion de Bragg et un modèle approché de la structure est fourni de façon à estimer l'intensité de chacun de ces réflexions . Les contraintes d'ordre structural, associés à certains paramètres instrumentaux initiaux sont impliqués dans des cycles d'affinement jusqu'à ce que

le meilleur compromis entre le diagramme observé, sur un domaine angulaire donné, et le diagramme calculé, fondé sur le modèle, soit atteint.

Un diagramme entier calculé est donc confronté au diagramme expérimental, point par point. L'intensité de la $K^{\text{ème}}$ réflexion de Bragg est donnée par l'expression bien connue :

$$I_k = S.M_k.L_k/F_k^2$$

où S représente le facteur d'échelle, M_k la multiplicité de la réflexion, L_k le facteur de Lorentz polarisation et F_k le facteur de structure formulé par :

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp[i2\pi (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

où x_j, y_j, z_j sont les coordonnées de l'atome j , B_j le facteur d'agitation thermique, f_j le facteur de diffusion atomique, et N_j le taux d'occupation du site.

L'intensité I_k est distribuée sur un domaine angulaire centré sur la valeur de l'angle de Bragg correspondant. Le profil de la raie est calculé par une fonction sélectionnée parmi les cinq les plus couramment utilisées que nous venons de voir.

D)- Recherche des pics dans un diagramme .

En général, les diffractomètres sont pourvus de logiciels de recherche des pics. Ces programmes donnent une liste des positions des pics ainsi que les intensités correspondantes estimées à partir des hauteurs des pics. Cependant, ces logiciels ne prennent pas en compte le problème de recouvrement des pics.

Afin de remédier à ce phénomène de recouvrement, une décomposition du diagramme est indispensable. Après décomposition, plusieurs fonctions peuvent être utilisées afin de décrire analytiquement le profil de la raie. Des modèles appropriés aux spectres de diffraction X ont été développés.

Les diffractomètres sont pilotés par des micro-ordinateurs (IB. P.S./2), ces derniers permettent aussi le traitement des diffractogrammes : lissage, suppression du fond continu, comparaison,etc. De plus une banque de données (fiche ASTM sur CD-ROM) est reliée à un des ordinateurs, ce qui permet de comparer les diffractogrammes expérimentaux à ceux déjà enregistrés dans cette banque.

Exemple figure (11).

14-812

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1989

Quality:

YESI 0 2 5						d A	Int.	h k l
Potassium Hydrogen Silicate						4.55	10	
						4.13	30	
						3.80	100	
						3.66	100	
						3.22	40	
Rad:	Lambda:	Filter:				d-sp:		
Color:	Int: Visual	1/100:						
Ref: Funk, Stade, Z. Anorg. Allg. Chem., 315 79 (1962)						2.957	30	
						2.892	100	
						2.696	40	
						2.415	60	
						2.258	20	
Sys:	S.G.:							
a:	b:	c:	A:	C:				
1:	B:	C:	C:	ap:				
Ref:						2.102	40	
						2.021	60	
						1.806	100	
Dx:	Dm:	SS/POH:						
						1.676	10	
						1.559	40	
ea:	nWB:	ey:	Sign:	2V:				
Ref:						1.513	20	
						1.481	20	
						1.458	10	
						1.403	10	
						1.350	10	
						1.284	10	
						1.246	20	
						1.215	10	
						1.182	10	
						1.159	10	
Two polymorphs are known. Mwt: 176.27. Volume[CD]: 0.00.								

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.136	10							
1.047	20							

Strong lines: 3.66/X 2.88/X 1.81/X 4.13/8 3.80/8 2.96/8 2.42/6 2.02/6

Figure (11) . Fiches A.S.T.M

♣ REFERANCES BIBLIOGRAPHIQUES ♣

- [1] Chimie minérale par GUY MASSIEU
Edition J.B BAILLIERE ET FILS ,1996
pages (136, 137, 138 et 142) , (bibliothèque C.U laghouat).
- [2] Précis de chimie minérale II par RAYMOND QUELET ,
presse universitaire de france 1964 ,
pages (100, 103 et 104) .
- [3] Matériaux 2 . Microstructure et mise en oeuvre,
par YVES BRECHET , JOEL COUBRON .
Edition DUNOD 1991,
pages (152) ,(bibliothèque C.U laghouat)
- [4] Traite de céramiques et matériaux minéraux,
par C.A.JOUENNE.
Edition SEPTIMA . Paris .1990 ,
pages (286, 287 et 288 ; 193,235,267 et 280).
- [5] Introduction à la sciences des matériaux ,
par WIL FRIED KURE , jean . P MERCIER ,
presse polytechnique et universitaires Romandes . 1991 ,
pages (92, 93, 94, 95 et 372) .
- [6] Hamid Hamdane , thèse université , Toulouse, « Nouveaux alcoolutes
de transition synthès, etude structurale » 1992 .
- [7] D. Benbertal , thèse de l'universite, Toulouse, « Sur de
nouvelles méthodes de synthèse de poudres céramiques »1993.
bibliothèque . C.U. laghouat .
- [8] A . KALT , RWEY , BULL .
groupe franç , Argiles XX , 205 (1968) .
- [9] E . F . CALDIN , GLONG , J . CHEM .
SOC , 3737 , (1954) .