

**SMC6 /OPTION 1/ MINERALE**

**METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION  
DES MATERIAUX INORGANIKUES**

**RESPONSABLE : Pr. A.MOULINE**

# **CHAP.1 / METHODES DE SYNTHÈSE**

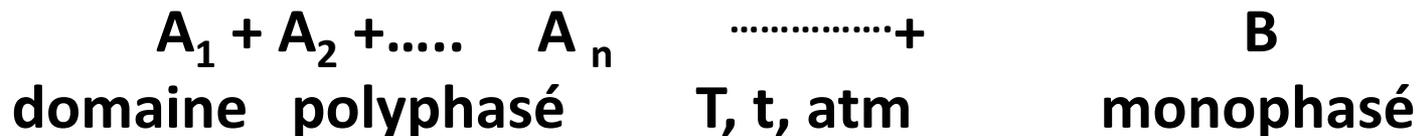
## **I- Introduction**

- Une grande variété de méthodes de préparation.
- Le choix de la méthode à utiliser pour la synthèse d'un composé va dépendre essentiellement de la forme sous laquelle il doit être utilisé. Les formes générales que peuvent prendre les solides sont :
  - \*Monocristal , \*Poudres (solides polycristallins) , \*verres (solides non cristallisés)
  - \* etc .....
- Nous nous intéresserons à décrire quelques méthodes de synthèses en donnant des exemples dont les propriétés sont particulièrement intéressantes

## II- Méthode céramique

### II-1 : réaction à l'état solide

La méthode céramique (réaction à l'état solide) consiste à faire réagir à une température appropriée, un mélange de composés solides, en proportion stoechiométriques pour former un nouveau produit selon la réaction :



Pour qu'une telle réaction puisse avoir lieu, il faut qu'elle soit thermodynamiquement et cinétiquement possible.

**Exemple :**



**Cette réaction est thermodynamiquement possible. Cependant, elle est cinétiquement impossible à température ambiante. La réaction n'a lieu que si le mélange réactionnel est traité à 1200°C, sous air, pendant 24h.**

# Etapes de l'élaboration

Matière première → broyage du mélange → traitement thermique → mise en forme → frittage

## Produits de départ

des oxydes simples :  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{MgO}$ , ...

des fluorures :  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , ...

des carbonates :  $\text{NaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , ...

des sulfates :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , ...

des nitrates :  $\text{CuNO}_3$ , ...

des oxalates :  $\text{Fe}(\text{COO})_2$ , ...

**Le choix des produits de départ dépend en général :**

- des propriétés thermiques (température de fusion, décomposition, sublimation....)
- des propriétés chimiques : pureté, comportement vis-à-vis de l'humidité, coût, etc...

## ◆ Le broyage :

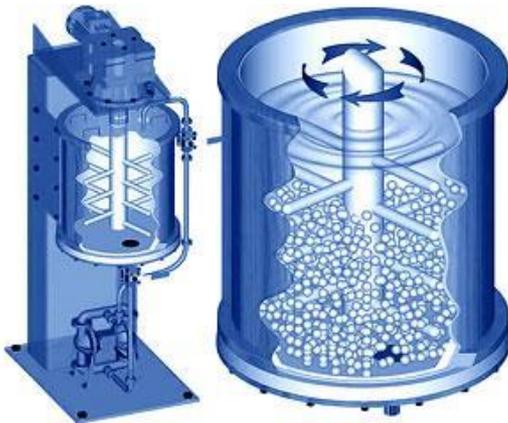
Sert à homogénéiser la poudre de départ et à améliorer la granulométrie. On utilise à cet effet des mortiers en porcelaine ou en agate pour un broyage manuel ou mieux encore des broyeurs mécaniques (broyeurs à billes).



*mortier en agate*



*mortier en porcelaine*



*broyeur à attrition*



*broyeur planétaire*

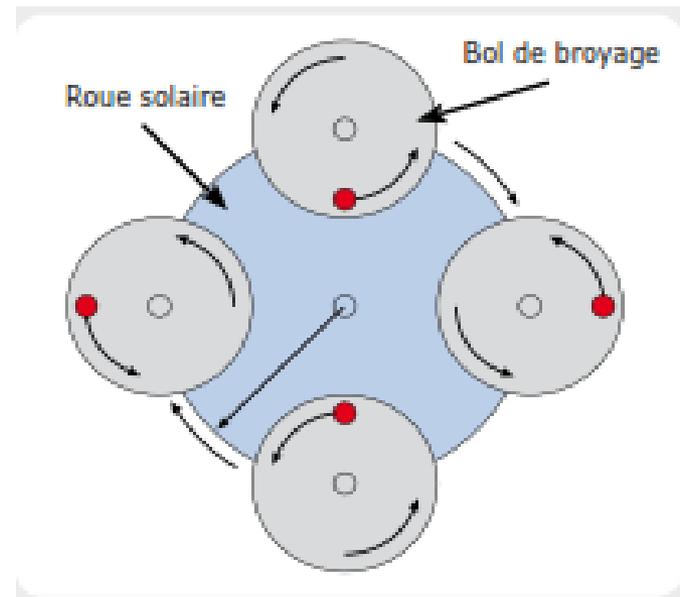
- Le broyeur planétaire, dans lequel une dizaine de billes de 1 ou 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans un bol, solidaire d'un disque qui tourne en sens opposé à elle . Le broyage agit soit par chocs, soit par frottements.

- Le résultat du broyage est fonction de :

Diamètre du disque

Vitesses de rotation

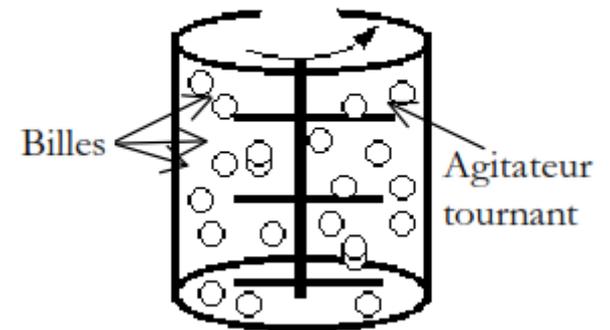
Le rapport des vitesses: disque /bol

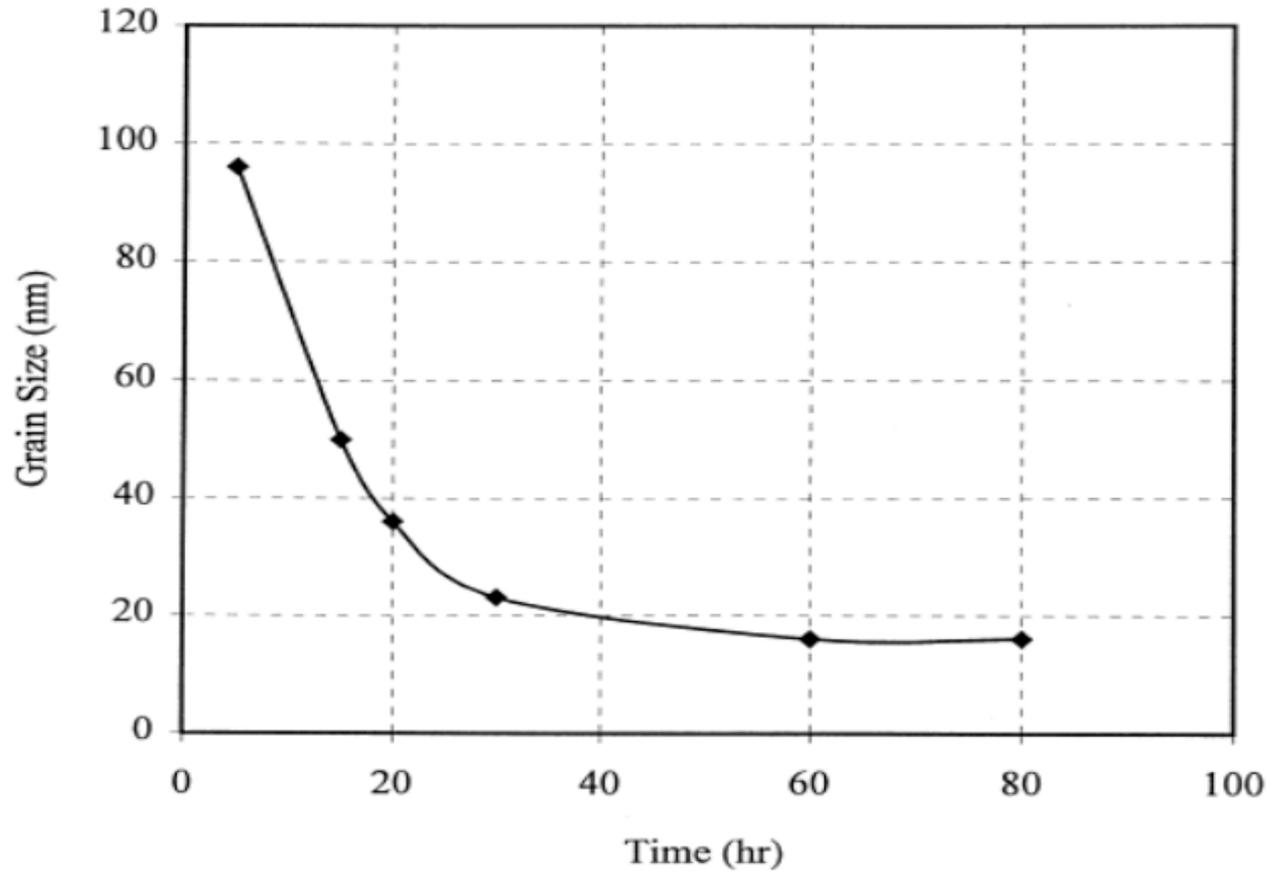


- L'attriteur , dans lequel plus de 1000 billes de 0,2 à 1 cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à l'axe, qui tourne

**Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre.**

**Le broyage est de l'ordre de quelques heures.**





*Evolution de la taille des grains avec le temps de broyage*

◆ Traitement thermique : Le mélange de poudres, finement broyé, est placé dans des supports ou nacelles qui sont en céramique réfractaire, en Ag, en Au ou en Pt, etc...

Tableau : Température de fusion de différents supports :

	Céramique réfractaire		Métaux		
	Alumine/ zircone $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{ZrO}_2$	Silice $\text{SiO}_2$	Argent Ag	Or Au	Platine Pt
$T_f$ (°C)	>2000	1100- 1700	965	1063	1750

**NB** : -  $\text{ZrO}_2$  ne peut être employée seule car il subit une transformation cristalline vers  $1000^\circ\text{C}$  avec augmentation de volume de 9% . on stabilise la phase cubique haute température par CaO, MgO ou  $\text{Y}_2\text{O}_3$   
 -  $\text{SiO}_2$ :  $T = 1700^\circ\text{C}$  mais flue à  $1100^\circ\text{C}$

## **Autres réfractaires.**

- **graphite Tf >>>2000°C (attention aux carbures)**
- **BN (nitrure de bore) Tf >2000°C**
- **AlN (nitrure d'aluminium) T >2000°C**

**Le problème consiste à choisir un support chimiquement inerte (ne réagit pas avec le mélange réactionnel) dans le domaine de température étudié. Le support idéal est le Pt ou l'Au, le seul inconvénient est le coût onéreux de ces matériaux.**



**creusets en céramiques réfractaires**



**creusets en platine**

**Le traitement thermique se fait dans des fours (tubulaires ou à moufles) dont la température peut atteindre 1500°C. Ce traitement sert dans un premier temps :**

**-à l'élimination de l'eau d'hydratation, décarbonatation, etc...**

**-provoque les transformations physico-chimiques (formation de la phase désirée).**

**Selon la nature des produits de départ utilisés et leurs caractéristiques, on peut obtenir à cette étape des produits sous trois formes différentes.**

## Fours

travaillant de 200 à 1500 °C, plus rarement jusqu'à 2000°C

électriques (effet Joule, induction)

formes diverses : tubes horizontaux, moufles...)



*four tubulaire*



*four à moufle*

conducteurs utilisés : métalliques jusqu'à 1000°C, à base de SiC jusqu'à 1500°C

mesure de la température : par thermocouples jusqu'à 1400°C, pyrométrie optique au-delà

**Il existe plusieurs paramètres qu'il faudrait contrôler pour qu'une réaction soit réussit :**

**-atmosphère**

**-Température**

**-Vitesse de chauffe**

**-Durée de palier**

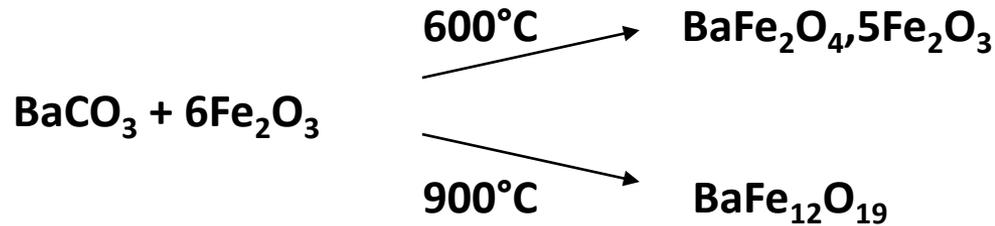
**-Vitesse de refroidissement ou de descente de température**

**Pour ces choix, s'aider de des techniques d'analyse suivantes :**

**-Analyses Thermiques (ATG, ATD, Dilatation thermique )**

**-Diffraction des rayons X**

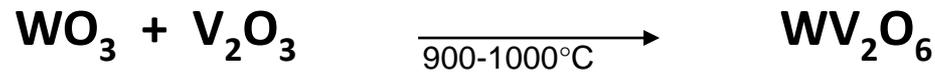
**Exemple 1 : Comment procéder pour synthétiser le composé  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ .**



**Dans cet exemple, on voit bien que le choix de la température est très important. En effet, le composé  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  ne s'obtient qu'à la température  $900^\circ\text{C}$ . En plus il faut éviter de faire un palier à  $600^\circ\text{C}$  pour empêcher la formation de la phase compétitive  $\text{BaFe}_2\text{O}_4,5\text{Fe}_2\text{O}_3$ .**

**⇒ étudier la réaction (ATG, RX) avant de déterminer le traitement thermique adéquat**

## Exemple 2 :



Le vanadium existe sous deux degrés d'oxydation :  $\text{V}^{3+}$  et  $\text{V}^{5+}$ . Dans  $\text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{WV}_2\text{O}_6$ , le vanadium est plutôt sous le degré +3. Donc pour éviter l'oxydation de  $\text{V}^{3+}$  en  $\text{V}^{5+}$  (qui exige la présence de l'oxygène), il faudrait faire cette réaction en l'absence de l'air (i) d'où l'importance du choix de l'atmosphère dans laquelle une réaction doit se faire.

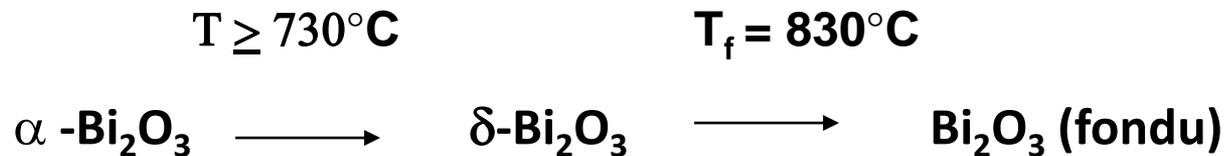
De plus,  $\text{WO}_3$  se sublime au voisinage de  $900^\circ\text{C} \implies$  donc pour éviter le départ de  $\text{WO}_3$ , il faudrait faire la réaction dans une enceinte fermée (ii).  
Pour satisfaire ces deux conditions (i) et (ii), on utilise un tube de silice scellé sous vide.

## Recueil du produit final :

Lorsque la réaction est terminée, on peut soit faire un refroidissement normal (long) et récupérer le produit une fois le four refroidit, soit faire sortir le produit à haute température pour réaliser ce qu'on appelle une trempe.

On effectue une trempe à l'air, dans l'eau ou même dans l'azote liquide. Ceci s'impose lorsque le composé qu'on veut synthétiser n'est stable qu'à haute température. Le composé présente alors un changement de variété allotropique.

Exemple: Synthèse de  $\delta$   $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



**Mode opératoire : On met quelques grammes de  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  dans une nacelle en Or (Au) et on chauffe dans un four à  $820^\circ\text{C}$ . L'oxyde de bismuth à cette température ( $T < T_f$ ) est sous forme de  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . Pour stabiliser la variété  $\delta$ , il suffit de faire une trempe de  $820^\circ\text{C}$  à la température ambiante en plongeant le produit dans l'eau.**

## **II-2 MECANISMES DE TRANSFORMATIONS A L'ETAT SOLIDE : DIFFUSION**

- Majorité des réactions à l'état solide : mouvement des atomes

il s'agit de



Phénomènes de DIFFUSION.

concerne



Toutes les transformations à l'état solide sont concernées à l'exception notable de la transformation martensitique qui est instantanée et ne dépend que de la température.

- traitement superficiel, processus d'homogénéisation ...

**NB:**

**Diagramme de phases donnent :**

- **température de formation, nombre, nature, proportion et composition des phases à l'état d'équilibre thermodynamique**
- **Mais ne donnent pas d'information sur les mécanismes et la vitesse des transformations (cinétique).**

**Transformation martensitique :**

**Consiste en une modification du réseau cristallin avec un faible déplacement des atomes sans qu'il ait diffusion : on appelle aussi transformation displacive**

## Généralités sur la diffusion à l'état solide

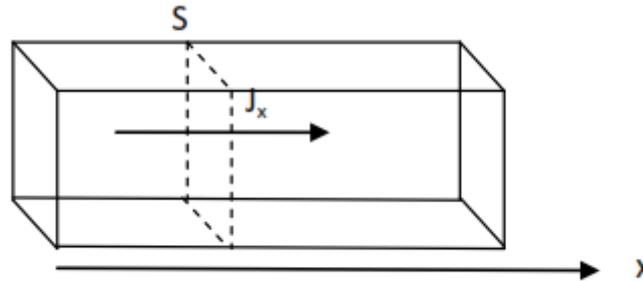
Les phénomènes de diffusion à l'état solide correspondent, au mouvement d'atomes ( des sauts ) échangeant souvent leurs positions avec les lacunes ou d'autres défauts du réseau cristallin sous l'effet de l'agitation thermique.

- Ce n'est qu'à haute température, entre  $T_f/2$  et  $T_f$  ( $T_f$  étant la température de fusion), que le transport des atomes prend de l'importance à grande distance dans le réseau cristallin.

- La diffusion est un phénomène important, qui est à la base de tous les traitements thermiques industriels conditionnant les propriétés structurales des matériaux.

# Lois de la diffusion

## Première loi de Fick



$$j = \frac{1}{S} \frac{dm}{dt} = -D \frac{\partial c}{\partial x} \text{ avec}$$

le signe moins indique que, physiquement, le flux d'atomes va en sens inverse du gradient  $\partial c / \partial x$

$J$  : flux d'atomes passant à travers une surface unité, dans une direction  $x$  perpendiculaire à cette surface

$\partial c / \partial x$  : la variation du nombre d'atomes (ou de la concentration)

correspondant à ce flux par unité de temps, à travers la surface considérée

$D$  : constante appelée *coefficient de diffusion*.

Variables influençant  $D$ :

Température ( $D \propto T$ ) - Composition - Structure cristalline – Impuretés

## Deuxième loi de Fick

Elle exprime non plus un régime permanent de diffusion, mais un régime transitoire où l'on suppose  $\frac{\partial c}{\partial t} \neq 0$ , il y a modification du flux de matière.

(la variation de concentration en espèce diffusante dans un volume d'épaisseur  $dx$  est égale à la variation inverse du flux de matière )

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial j}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Sous sa forme la plus générale, la deuxième loi de Fick doit s'écrire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$

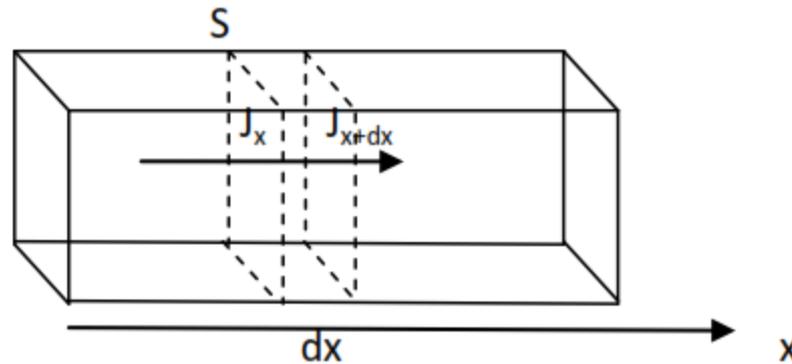
Si  $D$  est une constante quelle que soit la direction dans l'espace (milieu isotrope), on peut écrire

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = D \cdot \Delta c = D \cdot \nabla^2 c$$

On notera que cette loi est analogue à l'équation de propagation de la chaleur

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} ;$$

On peut la démontrer :



- En  $x$ , il entre pendant  $dt$ , une masse  $dm_e = S J_x dt$
- En  $x + dx$ , il sort  $dm_s = S J_{x+dx} dt = S \left( J_x + \frac{\partial J_x}{\partial x} dx \right) dt$

Au bilan, la variation de masse dans  $dV = S dx$  est :

$$dm = dm_e - dm_s = - S \frac{\partial J_x}{\partial x} dx dt = - dV \frac{\partial J_x}{\partial x} dt.$$

$$\text{On a donc : } \frac{\partial J_x}{\partial x} = - \frac{dm}{dV dt} = - \frac{\partial c}{\partial t} \text{ soit } \frac{\partial c}{\partial t} = - \frac{\partial J_x}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

## Loi d'Arrhénius

comme tous les phénomènes activés thermiquement, la diffusion obéit à une relation exponentielle, du type équation de Boltzmann. Appelée pour l'état solide *relation d'Arrhénius*, elle s'écrit sous la forme :

$$D = D_0 \exp (- Q/ RT )$$

avec  $Q$  : eV/mole ou, dans le système CGS, cal/mole énergie d'activation du phénomène,

$R$  : constante molaire des gaz,

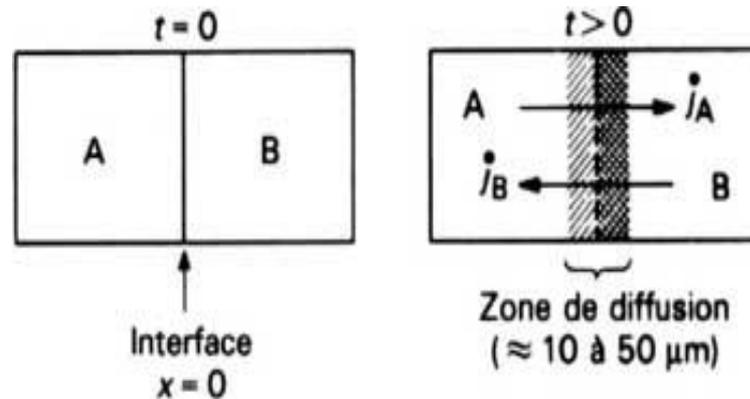
$T$  (K) : température absolue de diffusion,

$D_0$  (facteur de fréquence) : il a les mêmes dimensions que  $D$ , et sa valeur est celle du coefficient de diffusion pour une température infinie.

Espèce diffusante	Milieu de diffusion	$D_0$ en $m^2.s^{-1}$	$E_d$ en $kJ.mol^{-1}$
Cu	Ni	$2,7.10^{-5}$	256
C	$Fe_\gamma$	$2,3.10^{-5}$	148

# Diffusion chimique

- lors d'une synthèse : en système binaire , ternaire ...
- pour un couple de diffusion A,B par ex :  
Il existe donc ici deux courants de diffusion opposés  $j_A$  et  $J_B$

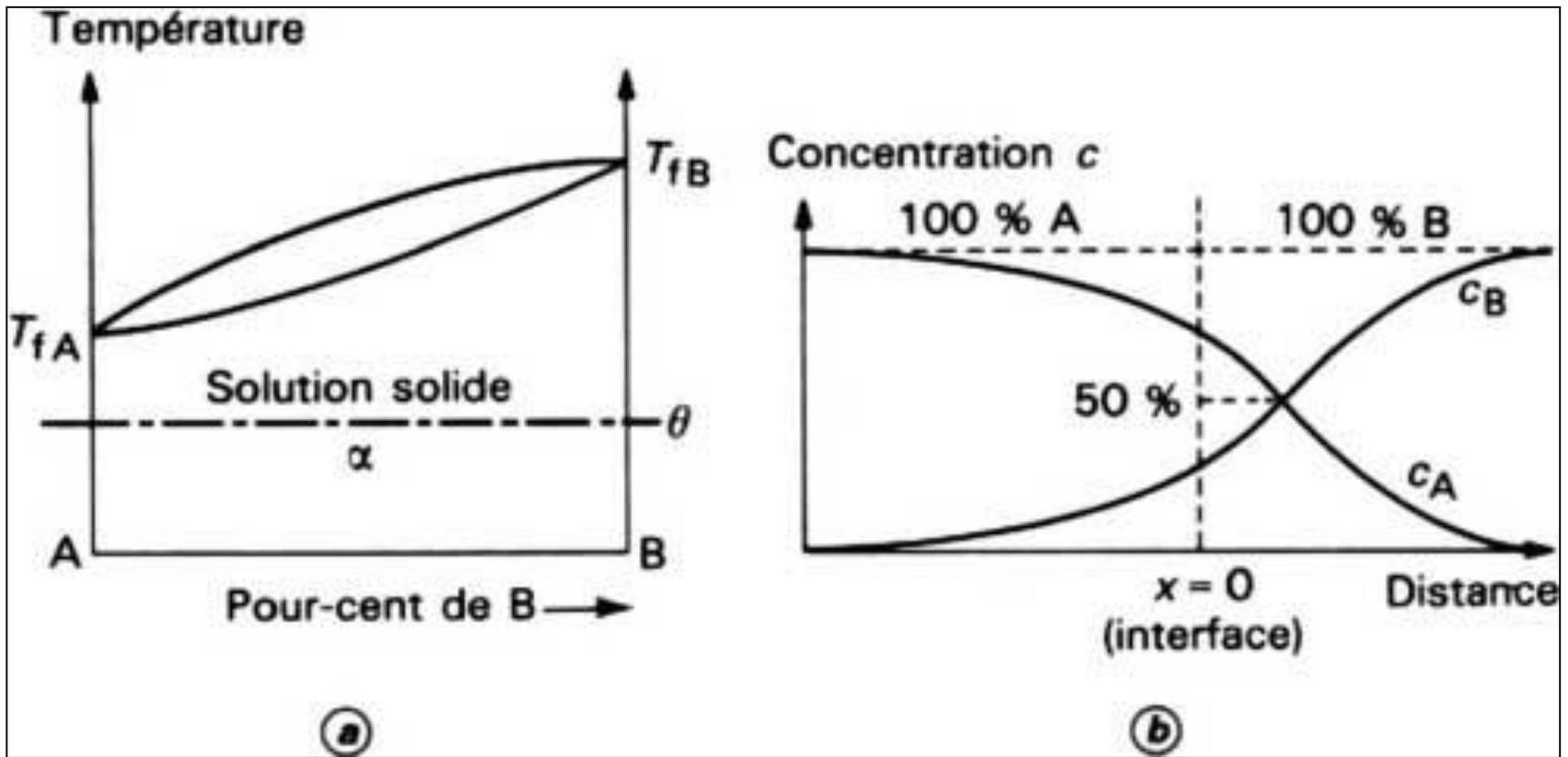


- L'étalement des concentrations en fonction du temps et de la température va dépendre des caractéristiques du diagramme d'équilibre

- pour ( $J_A > J_B$ ) l'un des deux envahisse plus rapidement la partie opposée du couple



les deux gradients ne seront pas centrés sur l'interface initiale  $x=0$ , mais déportés vers la droite, c'est-à-dire vers l'élément qui diffuse le moins vite



Gradients de diffusion entre deux métaux totalement solubles à l'état solide

## Principaux modes de diffusion

Dans le cas d'un solide *polycristallin* plusieurs phénomènes importants peuvent exister :

- à basse température, loin de  $T_f$  il ne peut exister de mouvement atomique que dans les zones les plus libres du cristal, c'est-à-dire en surface où des liaisons sont coupées. : *diffusion superficielle*.

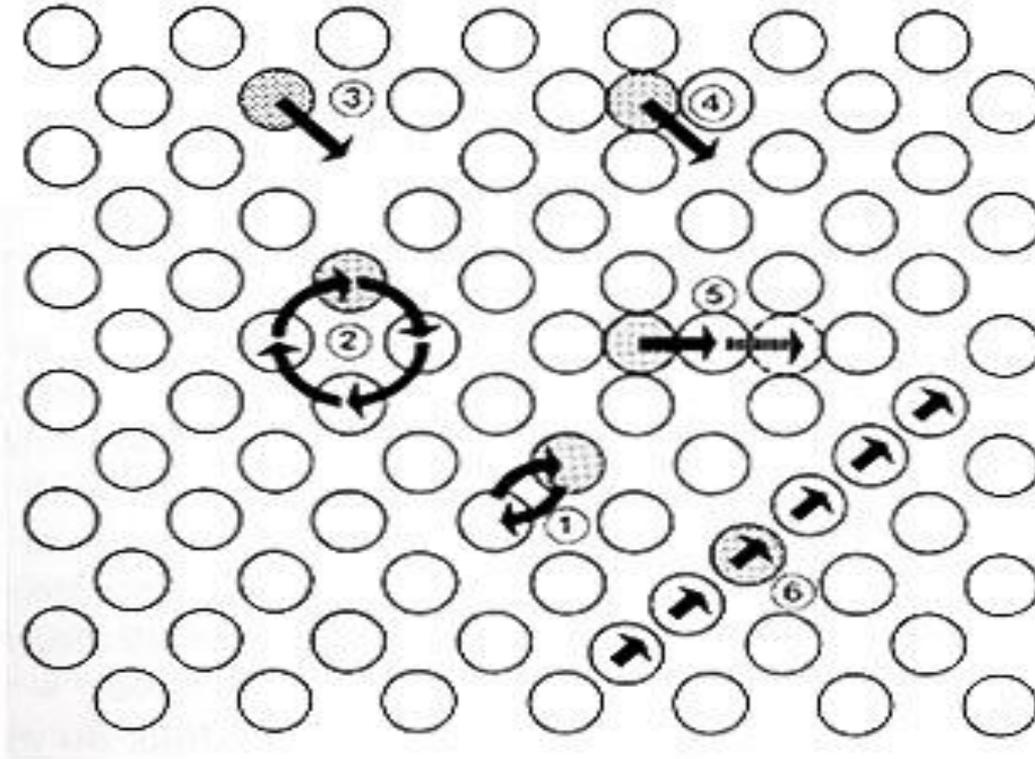
- à température moyenne (0,3 à 0,5  $T_f$ ): il s'agit de la diffusion dans les zones les plus perturbées du polycristal, c'est-à-dire les joints de grains : *la diffusion intergranulaire*

On appelle **courts-circuits de diffusion** ces phénomènes de transport de matière faisant intervenir des défauts de très grande dimension (joints de grains et surfaces),

■ à haute température ( $0,7 T_f$  à  $T_f$ ), enfin, la diffusion dans le volume des grains prend de plus en plus d'importance par croissance exponentielle du nombre de défauts : diffusion en volume qui correspond généralement aux traitements d'*homogénéisation*.

■ Ces trois domaines ne sont évidemment pas séparés les uns des autres. À des températures intermédiaires, ils peuvent coexister simultanément, ce qui est une source de difficultés pratiques pour déterminer les coefficients de diffusion intrinsèques  $D_s$ ,  $D_j$ ,  $D_v$

# Mécanismes élémentaires de la diffusion



principaux modèles de mécanismes de diffusion :

- 1) échange simple ;
- 2) échange cyclique ;
- 3) lacunaire
- 4) interstitiel direct ;
- 5) interstitiel indirect ;
- 6) « crowdion ».

■ Les échanges directs simples ou cycliques (vieux modèles : 1 et 2) sont énergétiquement très peu probables et n'ont jamais reçu de véritables preuves expérimentales

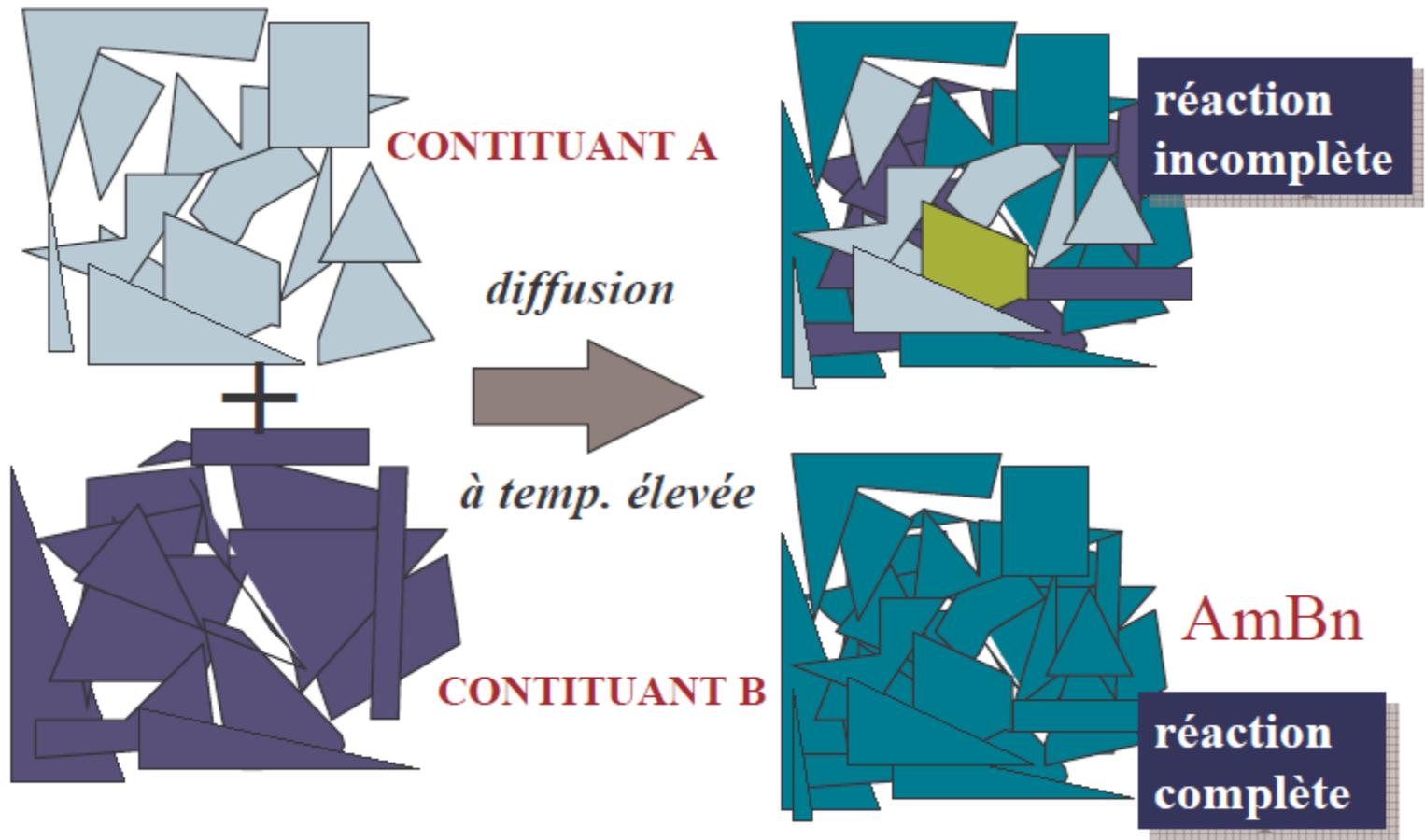
■ La plupart des mécanismes de diffusion exigent la présence de défauts ponctuels (modèles 3, 4, 5, 6) :

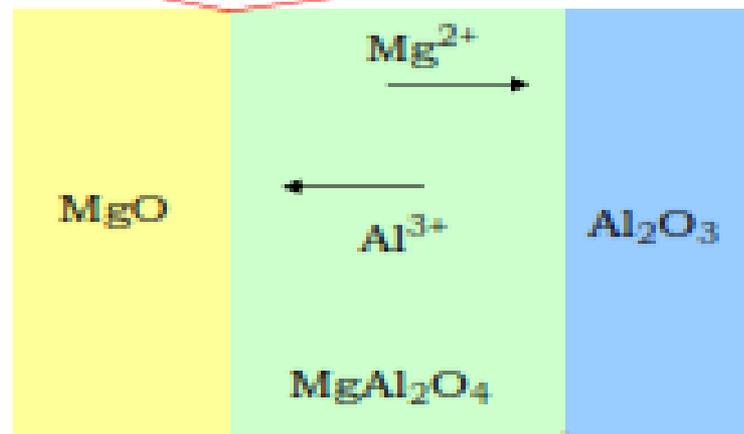
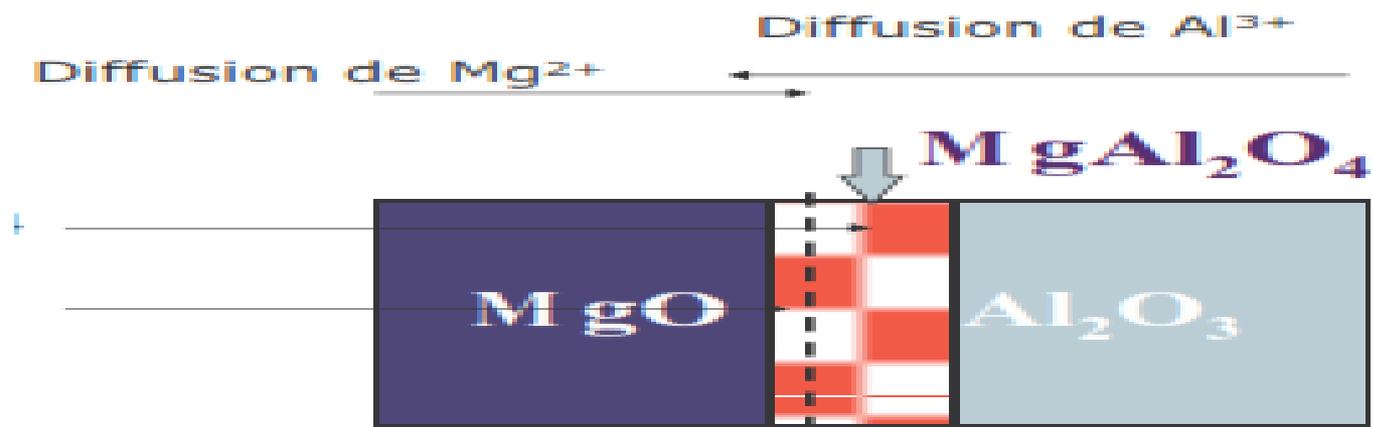
3) lacunaire

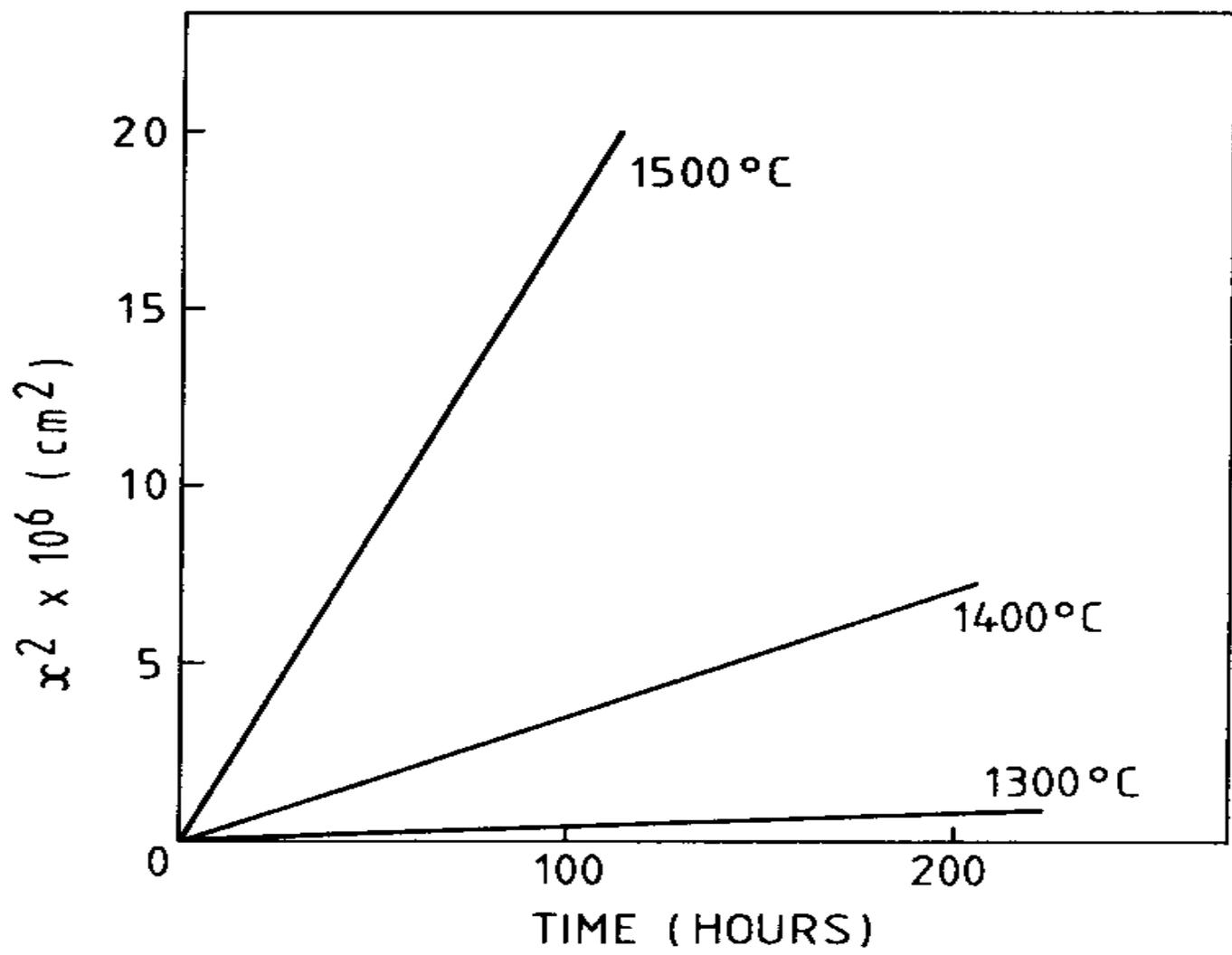
4) interstitiel direct

5) interstitiel indirect

6) « crowdion ».







## II-3 Quelques techniques de mise en forme

dépend de l'état du produit obtenu après le traitement thermique.

- une pâte granulée ⇒ pressage  
poudre
- une pâte plastique ⇒ moulage: extrusion , injection  
matière première argileuse  
ajout de plastifiants organiques
- une pâte liquide ⇒ coulage  
dispersion de poudre dans un solvant  
(l'eau le plus souvent + défloculant (silicate de sodium) ) : barbotine

## Mise en forme par pressage uniaxial

Préparation d'un seul échantillon à la fois, très fragile après pressage

-Forces appliquées élevées (de l'ordre de la Tonne pour un diamètre de 10 mm)

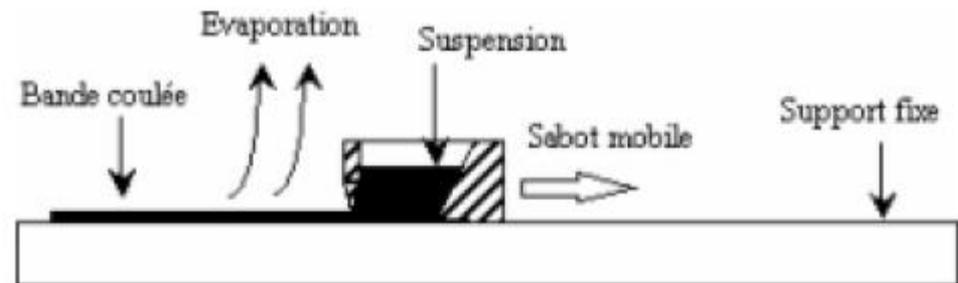


## Mise en forme par coulage

### -Coulage en en bandes

-L'épaisseur de la bande est réglée par la vitesse de coulée et la hauteur du couteau

-La viscosité et la composition (plastifiant, liant...) de la barbotine sont très importantes!



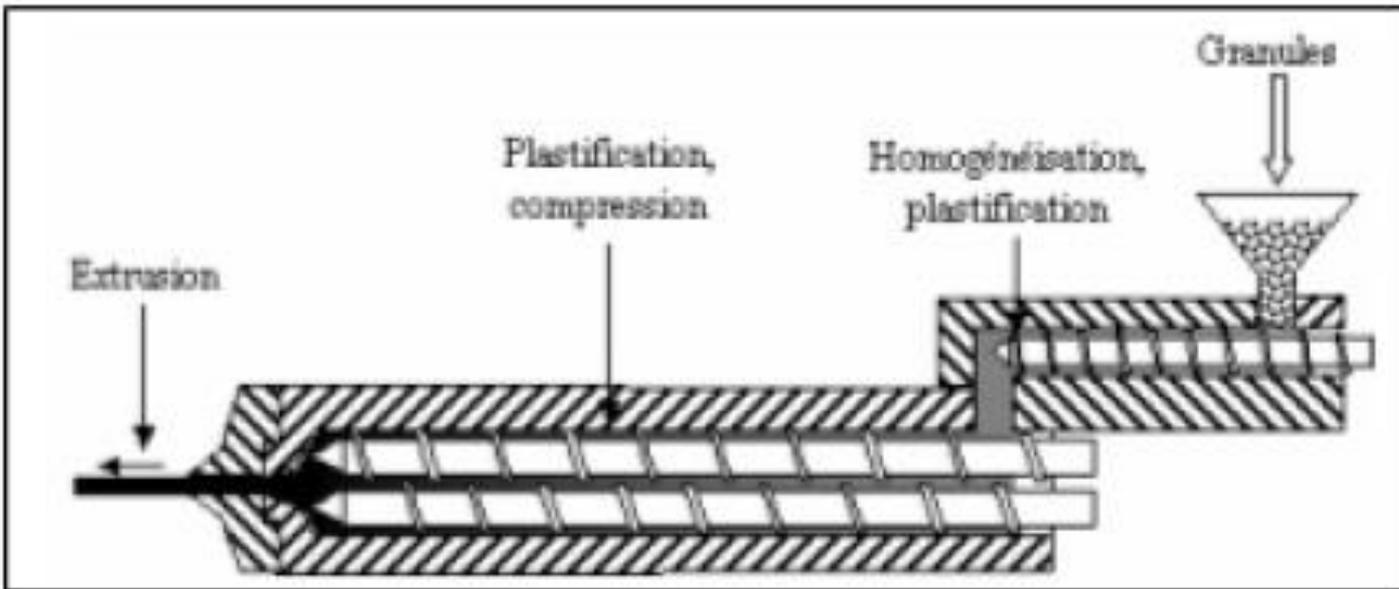
Dépôt d'une suspension sur un support par l'intermédiaire d'un sabot. Le séchage se fait par évaporation

## Mise en forme par moulage

### -Extrusion

Pousser la pate plastifiée à travers une filière de géométrie donnée.

Après extrusion les pièces sont coupées à la longueur désirée, puis subissent les traitements appropriés

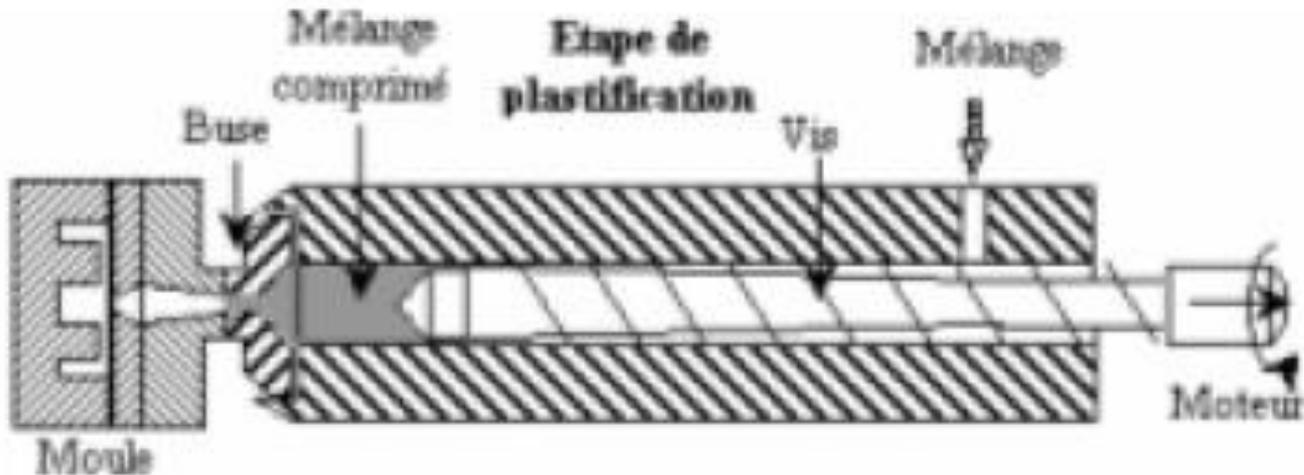


## -Injection

Remplissage d'un moule ayant la forme de la pièce à fabriquer .

En introduisant sous pression un mélange fluidifié jusqu'au moule .

Après solidification par abaissement de la température , la pièce est éjectée.



## Le Frittage :

Processus physico-chimique par lequel une poudre de fines particules est consolidée en dessous de sa température de fusion (entre 0,6 et 0,8  $T_f$ ) en un matériau massif, résistant, plus ou moins compact

*Pourquoi ?*

\* Déformation plastique des céramiques faible : forgeage, laminage difficiles

- Points de fusion des céramiques élevés (jusqu'à 2000 °C) : la mise en forme ne peut donc se faire par coulée ou moulage de matière fondue

mise en forme possible des céramiques préparées sous forme de poudres :



- les comprimer en leur donnant la forme désirée et
- consolider la pièce obtenue par un traitement à haute température

**= FRITTAGE**

**- Paramètres influençant le frittage**

**température**

**granulométrie et morphologie des poudres de départ**

**Temps , pression, présence d'une phase liquide**

**- Types de frittage:**

**Frittage en phase solide : pas de fusion d'aucun constituant de la poudre de départ**

**Frittage en phase liquide : l'un des constituants de la poudre doit être susceptible de fondre à la température de frittage.**

## Force motrice du frittage

poudres fines



Surface spécifique très grande

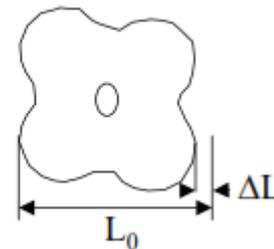
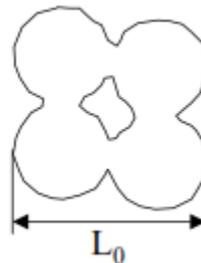
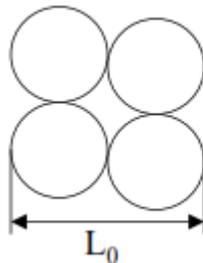


Energie de surface très grande

Poudre compactée et portée à une température à laquelle la diffusion devient importante ( $T > 400 - 500^{\circ}\text{C}$ )



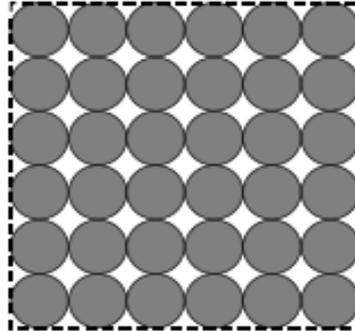
Les particules se soudent entre elles en formant des petits cols qui s'élargissent peu à peu, réduisant ainsi l'énergie de surface



- D'un point de vue thermodynamique, l'énergie de surface  $E$ , s'écrit en fonction des tensions de surface solide/vapeur,  $\gamma_{sv}$  et solide/solide,  $\gamma_{ss}$  et leurs aires respectives  $A_{sv}$  et  $A_{ss}$ .

$$E = A_{sv} \cdot \gamma_{sv} + A_{ss} \cdot \gamma_{ss}$$

L'état initial d'une poudre dans un cas simple (sphères arrangées sur un réseau carré), les aires des interfaces solide /solide sont plus faibles que les surfaces solide/vapeur

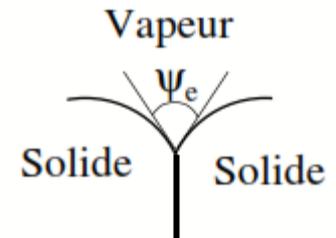


sous l'action de  $T^\circ$ ,  $A_{sv}$ , la diminution d'énergie induite par la diminution des surfaces solide /vapeur étant plus importante que l'augmentation de l'énergie solide/solide. l'énergie totale diminue et un état stable est atteint.

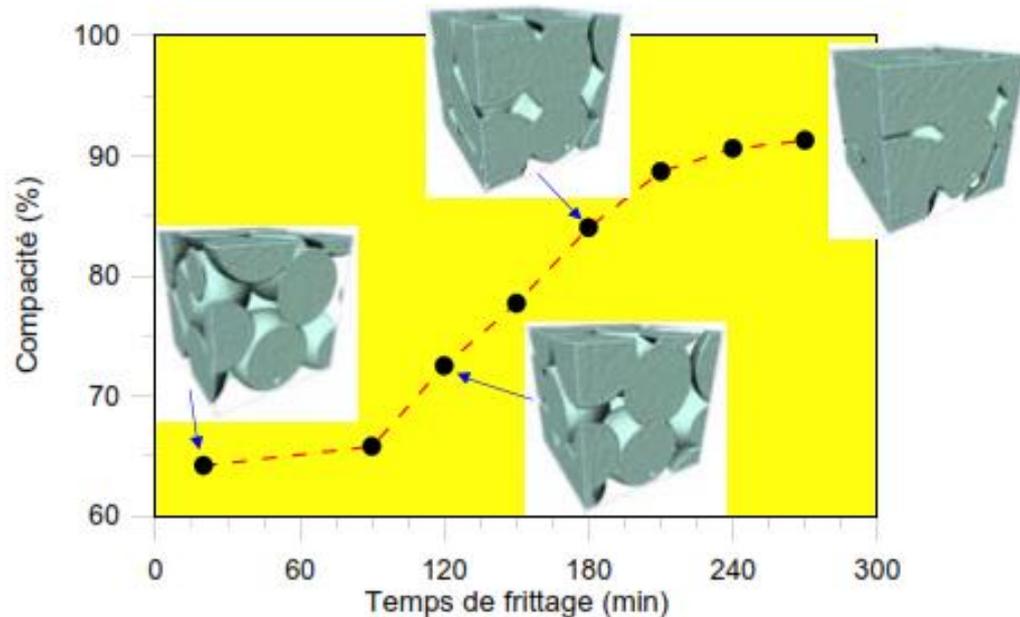
- Une relation dite de Smith permet de déterminer l'angle d'équilibre entre les grains :

cas de deux grains contigus :

$$\gamma_{ss} = 2\gamma_{sv} \cos \frac{\Psi_e}{2}$$



## Etapes de frittage

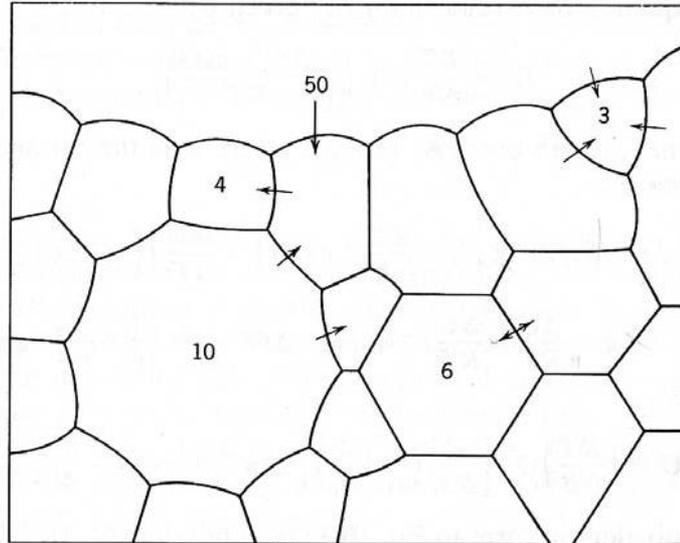


- 1- formation des premiers joints de grains + augmentation peu élevée de la compacité et de la taille des grains.**
- 2- Augmentation importante de la compacité alors que le grossissement de grains reste limité. La porosité est répartie sous forme d'un réseau interconnecté au sein du matériau.**
- 3- le réseau interconnecté des pores s'est totalement scindé en petits pores isolés les uns des autres. La densification est ralentie alors que le grossissement de grains devient plus important.**

## Grossissement des grains

- Permet de minimiser l'énergie d'interface associée aux joints de grains
- Déplacement des joints de grains : courbure vers le centre

Exemple:

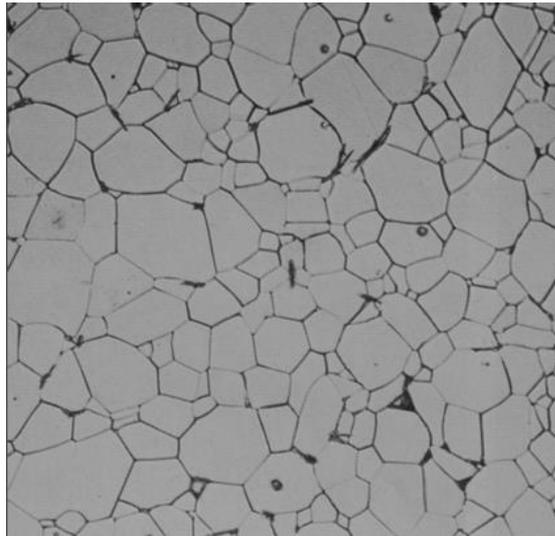
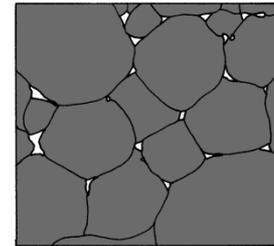
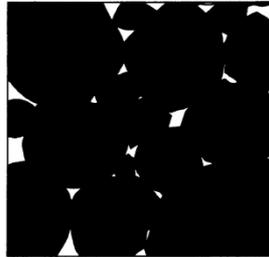
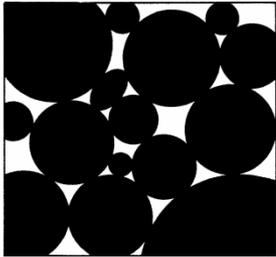


- des joints de grains égaux en énergie se rencontreront en formant des angles à  $120^\circ$ . les joints droits n'existent donc que pour des grains à 6 côtés
- grains ayant moins de 6 côtés : courbure vers le centre, ne peuvent que diminuer en taille
- grains ayant plus de 6 côtés : courbure vers l'extérieur, ne peuvent qu'augmenter en taille

## POROSITE

après pastillage : porosité environ 30 - 50 %

après frittage : 95 - 99 % (très difficile d'aller au-delà)

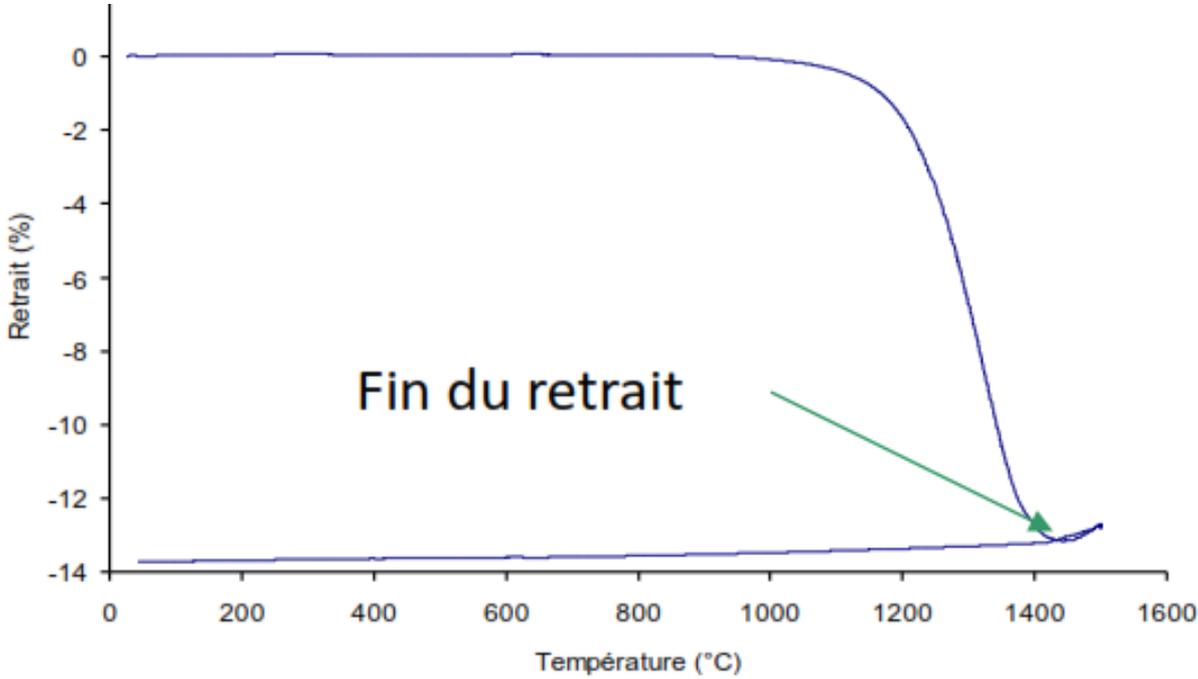


# Détermination de la température de frittage

Utilisation d'un dilatomètre qui mesure la variation de la taille de l'échantillon avec la température.

Exemple de courbe de retrait : le retrait est rapide entre 1200 et 1400°C.

Ici, frittage possible à 1400°C.



## Inconvénients de la méthode céramique.

- hautes températures ce qui nécessite de grandes dépenses énergétiques.
- la phase désirée peut être instable ou se décompose à des températures élevées.
- la lenteur des réactions à l'état solide. En effet, la taille des grains doit être la plus faible possible pour avoir une surface de contact maximum et favoriser ainsi la diffusion des réactifs.

## Méthodes alternatives

- les méthodes de préparation par co-précipitation, sol-gel, et hydrothermale permettent l'obtention de petites particules plus réactives ce qui présente l'avantage d'opérer à des températures plus faibles que la méthode céramique.
- le chauffage par micro-onde permet de réduire de façon considérable la
- température et la durée de réaction,

### **III- Les méthodes de chimie douce**

intérêt économique : températures plus basses que la méthode céramique.

**Définition** : Les méthodes de chimie douce transforment une solution minérale ou organométallique en un matériau solide en passant par une série d'intermédiaires plus au moins condensés.

(sol, solution colloïdales, gels, aérogels, xérogels, céramique, verres...)

Parmi les méthodes de synthèses par chimie douce, on peut citer :

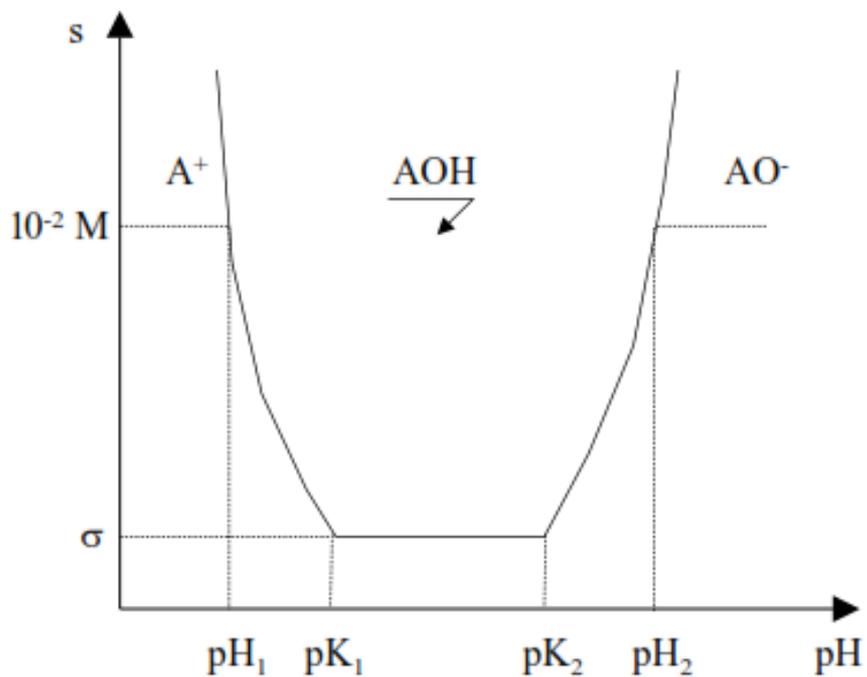
- co-précipitation d'hydroxydes
- décomposition de complexes mixtes organo-métalliques
- méthode sol-gel à partir d'alcoxydes.

Remarque : Souvent, on regroupe abusivement toutes ces méthodes sous le terme sol-gel.

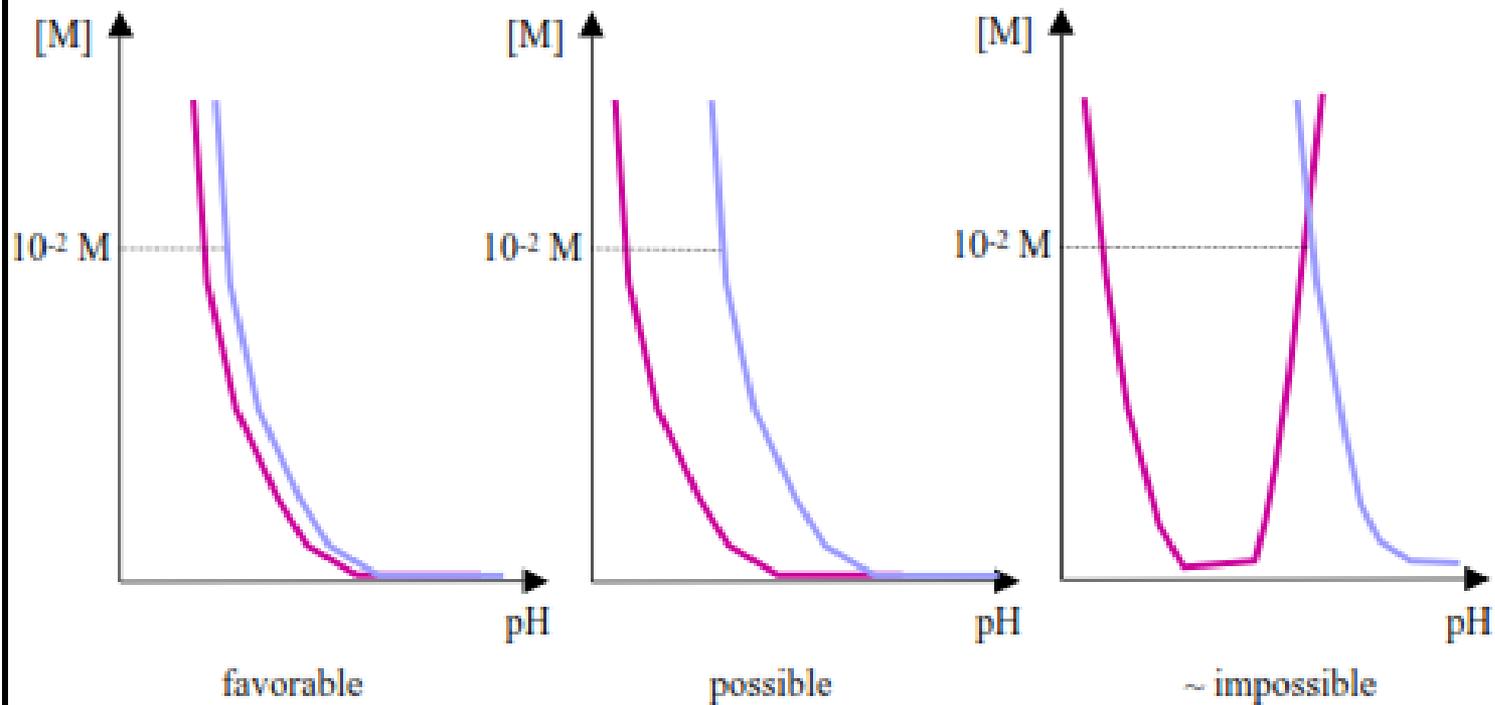
## **III-1 Méthode de synthèse par co-précipitation d'hydroxydes**

**La co-précipitation d'hydroxydes ou co-précipitation de sels métalliques par une base, conduit à la formation de précipités de formule générale :  $MM'(OH)_x \cdot ZH_2O$ . Cette méthode permet d'avoir un grand degré d'homogénéité ainsi que des particules de faibles tailles ce qui augmente la surface spécifique et la réactivité des particules.**

$M^{x+}(OH)_x$	$pH_1$	$pK_1$	$pH_2$	$pK_2$	ions formés
$Al^{3+}$	4,1	5,1	7,5	10,5	$AlO^{2-}$
$Fe^{2+}$	7,8	9,3	—	—	—
$Fe^{3+}$	2,3	6	12	15	$FeO^{2-}$
$Cr^{3+}$	5	6	12	14	$CrO^{2-}$
$Ni^{2+}$	6,8	8,3	—	—	—
$Pb^{2+}$	6	7,5	10	13	$PbO^{2-}$
$Zn^{2+}$	1,5	3,5	10	12	$SnO^{2-}$
$Sn^{2+}$	6,5	8,1	10,5	12,8	$ZnO^{2-}$



Co-précipitation de 2 cations :

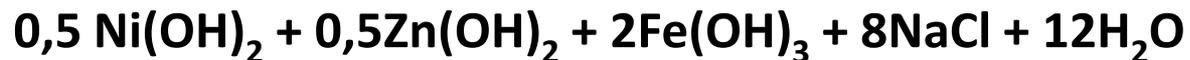


**Exemple : Préparation du ferrite mixte  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  de structure spinelle.**

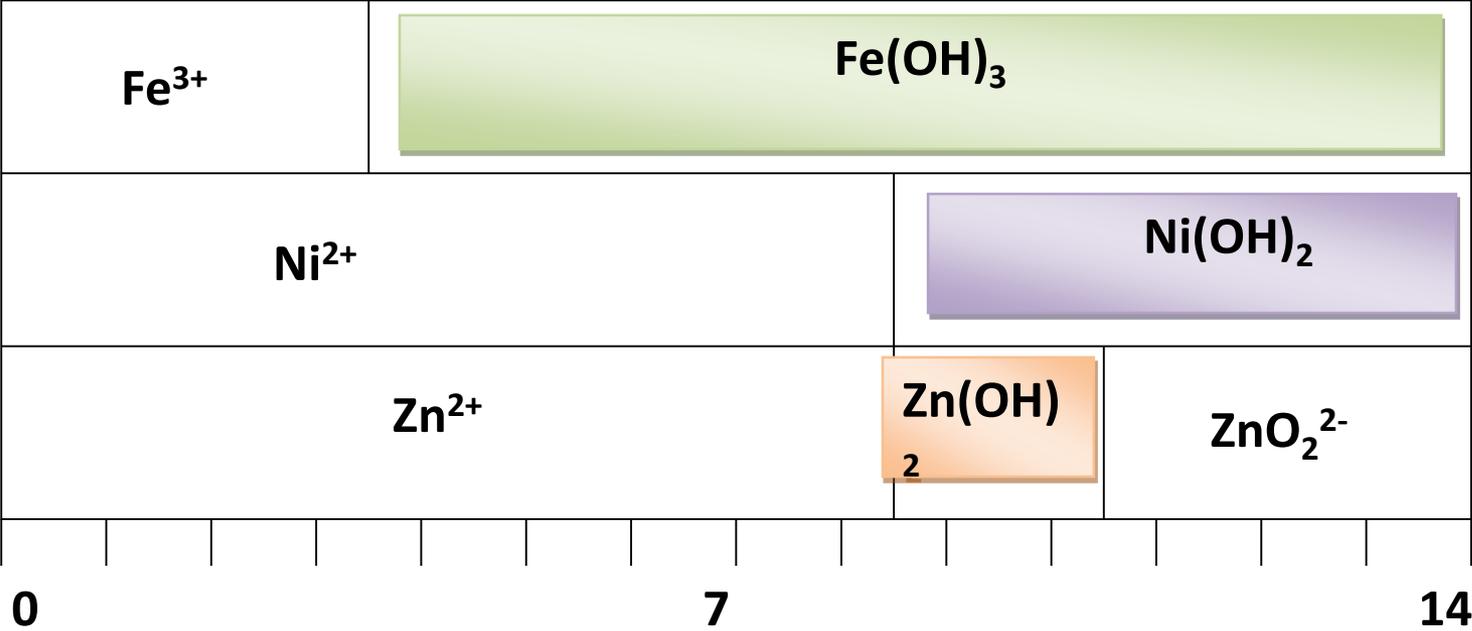
**La synthèse de ce composé se fait en deux étapes :**

**1<sup>ère</sup> étape : co-précipitation des chlorures par une base.**

**Les chlorures des éléments Ni, Zn et Fe sont dissous séparément dans de l'eau dans les proportions stœchiométriques (0,5/0,5/2). Les trois solutions sont en suite mélangées et on règle le pH de la solution résultante à  $8,5 < \text{pH} < 10,5$  par ajout de NaOH. On chauffe légèrement (à environ  $90^\circ\text{C}$ ) sous agitation pendant 1 heure. Un précipité se forme selon la réaction suivante :**



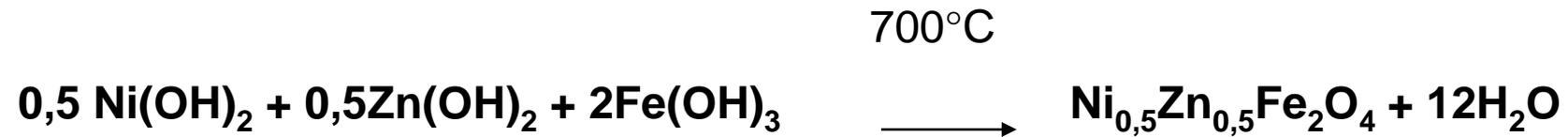
# Domaines d'existence des précipités :



La récupération du précipité se fait par filtration (par fois on porte à sec).

Le solide résultant subit un traitement thermique pour aboutir au produit final.

2<sup>ème</sup> étape : Traitement thermique



Notons que la température de réaction est 700°C au lieu de 1200°C pour la méthode céramique.

## III-2 Méthode de synthèse par décomposition de complexes organométalliques

Cette méthode consiste à former, dans un premier temps, un complexe organométallique mixte qui sera ensuite détruit par pyrolyse.

Les complexes organométalliques utilisés :

\* complexes mixtes d'oxalates  $\longrightarrow$  précipitation par l'acide oxalique  $H_2(C_2O_4)$

\* complexes mixtes de citrates  $\longrightarrow$  précipitation par l'acide citrique  
 $HOOC-CH_2-CH(COOH)-CH_2-COOH$

\* complexes mixtes de propionates  $\longrightarrow$  précipitation par l'acide propionique  
 $H_3C-CH_2-COOH$

## Exemple: Préparation de BaTiO<sub>3</sub>

BaTiO<sub>3</sub> présente des propriétés diélectriques et ferroélectriques très importantes. ( $\epsilon=10000/$  vs  $\epsilon_{\text{eau}}=78$ ) ; d'où l'utilisation de ce composé comme condensateur.

### Méthode (1) : voie céramique



réaction incomplète (à cause de la taille des graines)

### Méthode (2) : co-précipitation des oxalates



Oxalate mixte de Ba et Ti

Pyrolyse de l'oxalate mixte :

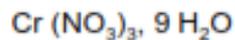
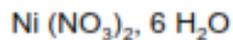
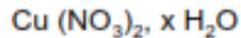


# La méthode Pechini : une variante de synthèse par décomposition de complexes organométalliques

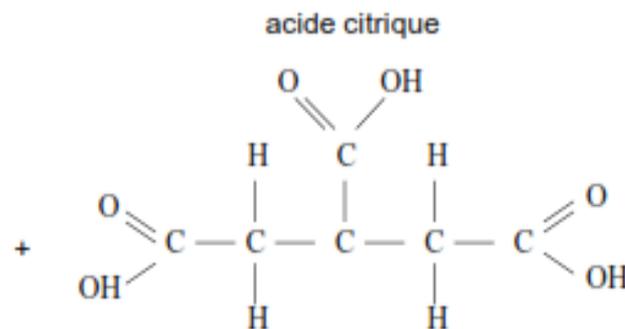
- Formation d'une résine polymérique entre un précurseur métallique acide et un polyalcool par polyestérification

Cas de la chromite de cuivre dopé au nickel :  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

Solution de nitrates



*en proportions stoechiométriques  
mélange, 70°C*



300°C  
résine → polymérisation

poudre de précurseur

calcination  
500-900°C  
4h



## III-3 Méthodes sol-gel

### III-3-1 : Généralités

La première synthèse sol-gel a été publiée en 1846. Ce n'est qu'à partir de 1950 que la méthode a connu un grand développement.

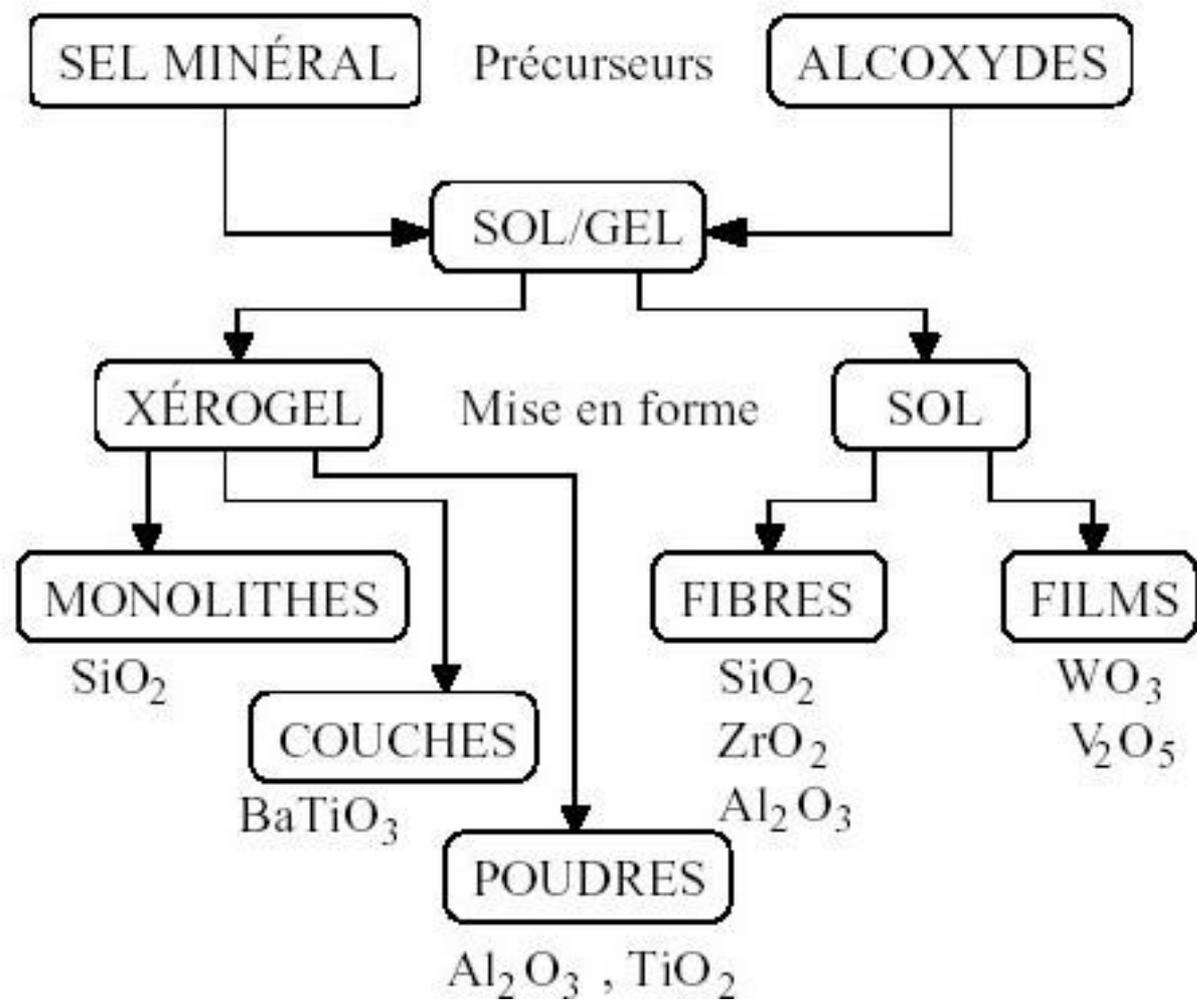
#### Définitions:

**Sol** : suspension de particules colloïdales dans un *liquide*.

**Gel** : solide semi-rigide où le solvant est retenu prisonnier dans le réseau du matériau solide qui peut être colloïdal (sol concentré) ou polymérique.

## Deux approches :

1. Sels métalliques en solution aqueuse  $\Rightarrow$  Moins cher et plus facile à mettre en œuvre, mais réactions plus difficiles à contrôler
2. Alkoxydes métalliques en solvant organique



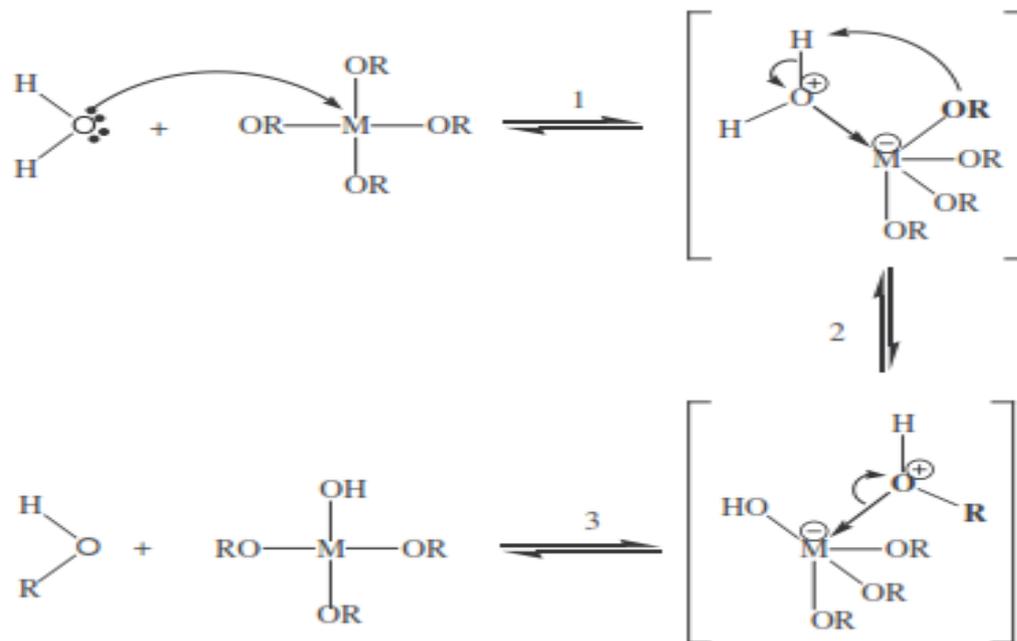
## III-3-2 : Mécanismes réactionnels

la réaction sol-gel est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

Afin d'obtenir une vitesse de réaction appropriée, on ajoute à la formulation un catalyseur ou, au contraire, un inhibiteur de réaction. •

## a) L'hydrolyse

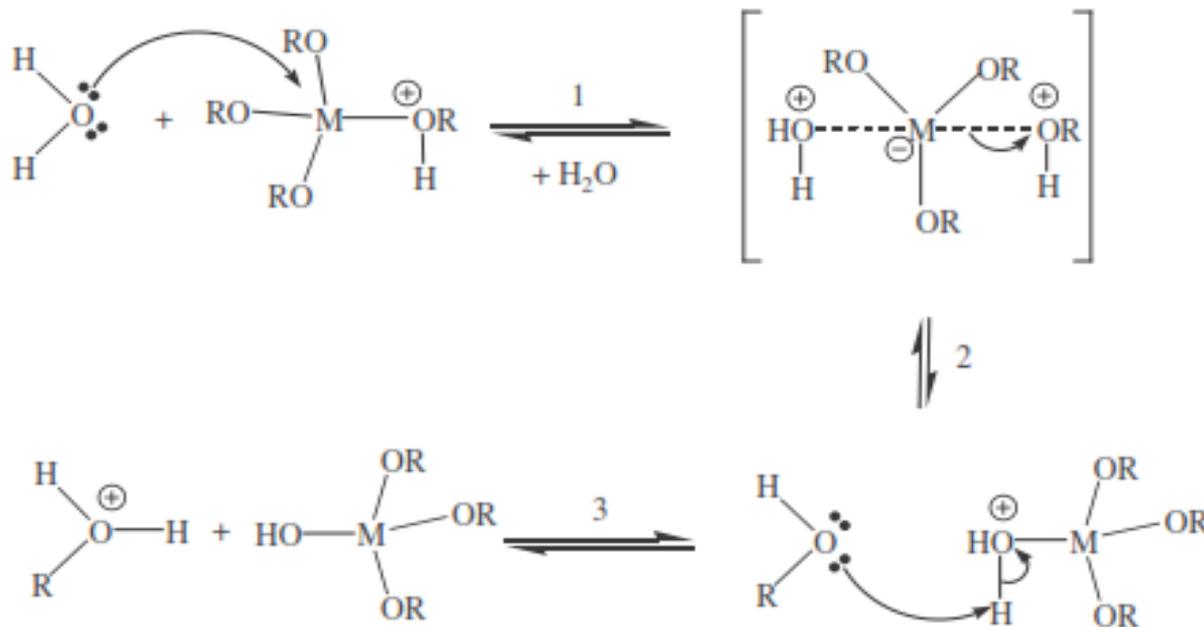


Mécanisme d'hydrolyse de l'alkoxyde métallique  $M(OR)_n$

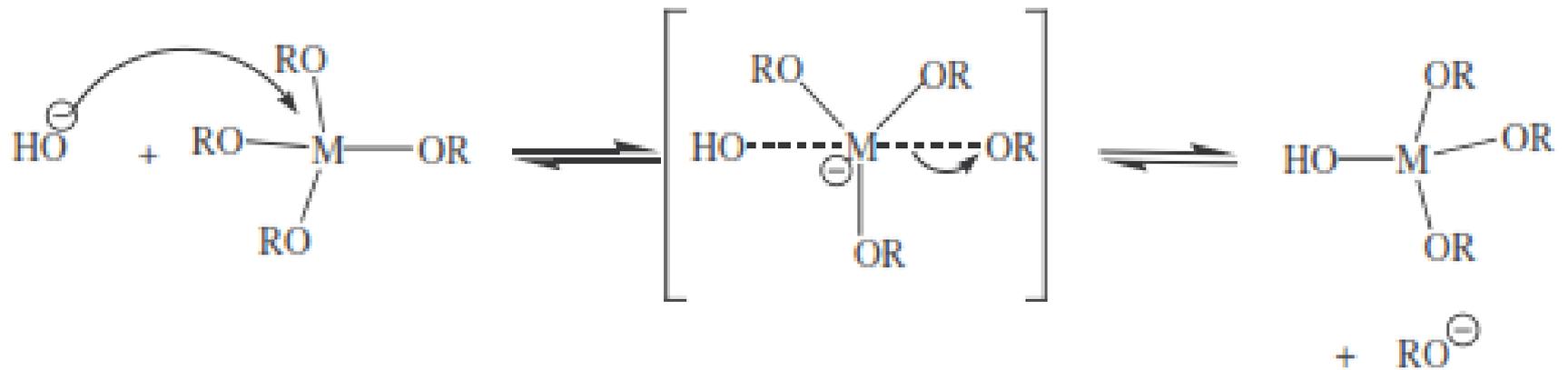
## Effet catalyseur sur l'hydrolyse

Les catalyseurs des réactions d'hydrolyse sont de trois sortes :

- Acides (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H, HF)
- Basiques (NH<sub>4</sub>OH, NaOH)
- Agents nucléophiles (KF, NH<sub>4</sub>F, DMP)



*Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques*



**Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques  $\text{M}(\text{OR})_n$**

## **b) La condensation**

L'hydrolyse génère un groupe hydroxyle bien meilleur nucléophile que le groupe alcoxyde.  $\Rightarrow$  le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile

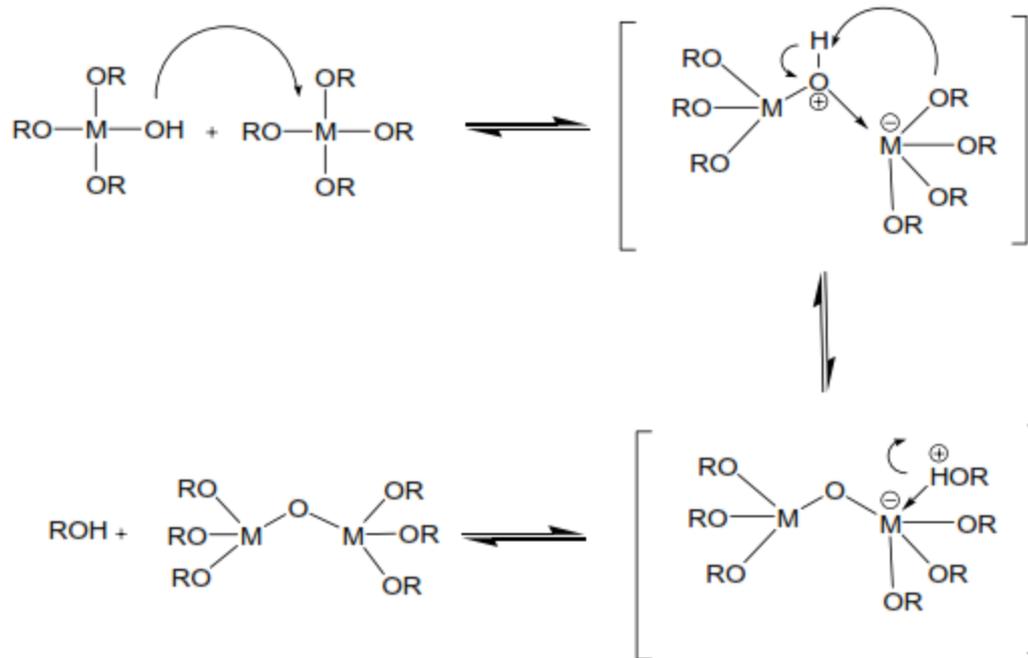
Il va se former un pont « métalloxane » (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal.

Deux mécanismes entrent en concurrence:

- l'alcoxolation
- l'oxolation.

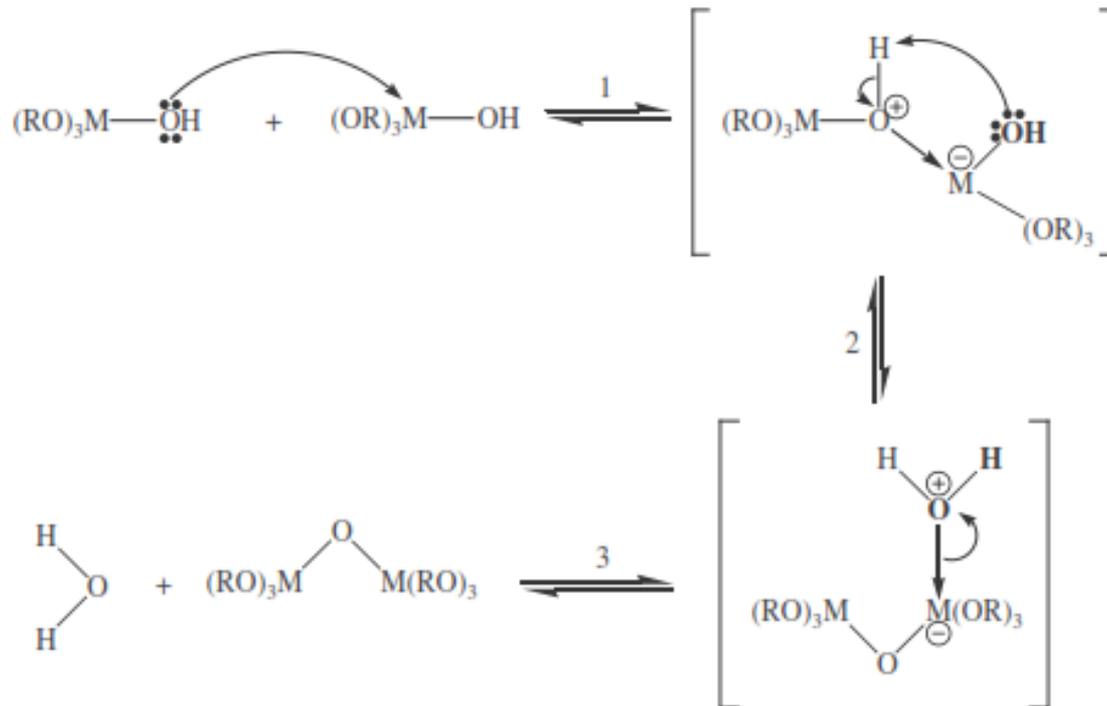
# L'alcoxolation

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé



## *L'oxolation*

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau





. *Exemple de condensation pour le silicium*

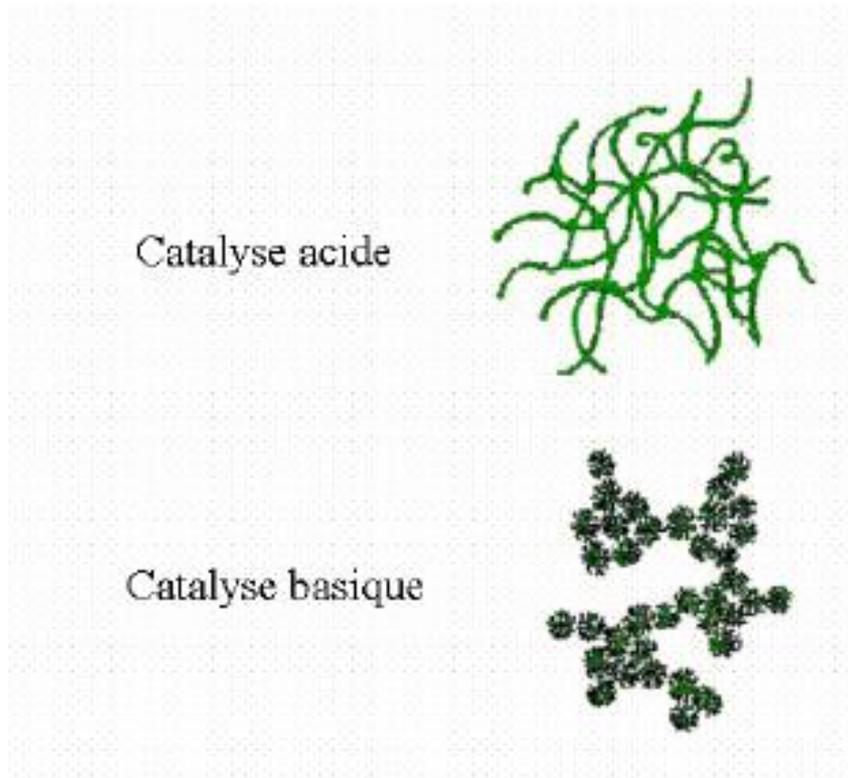
### *Paramètres influençant la condensation*

- *Type du précurseur*
- la température,
- le pH
- Le solvant et les concentrations des réactifs. : rapport [H<sub>2</sub>O]/[M].

## Influence du pH

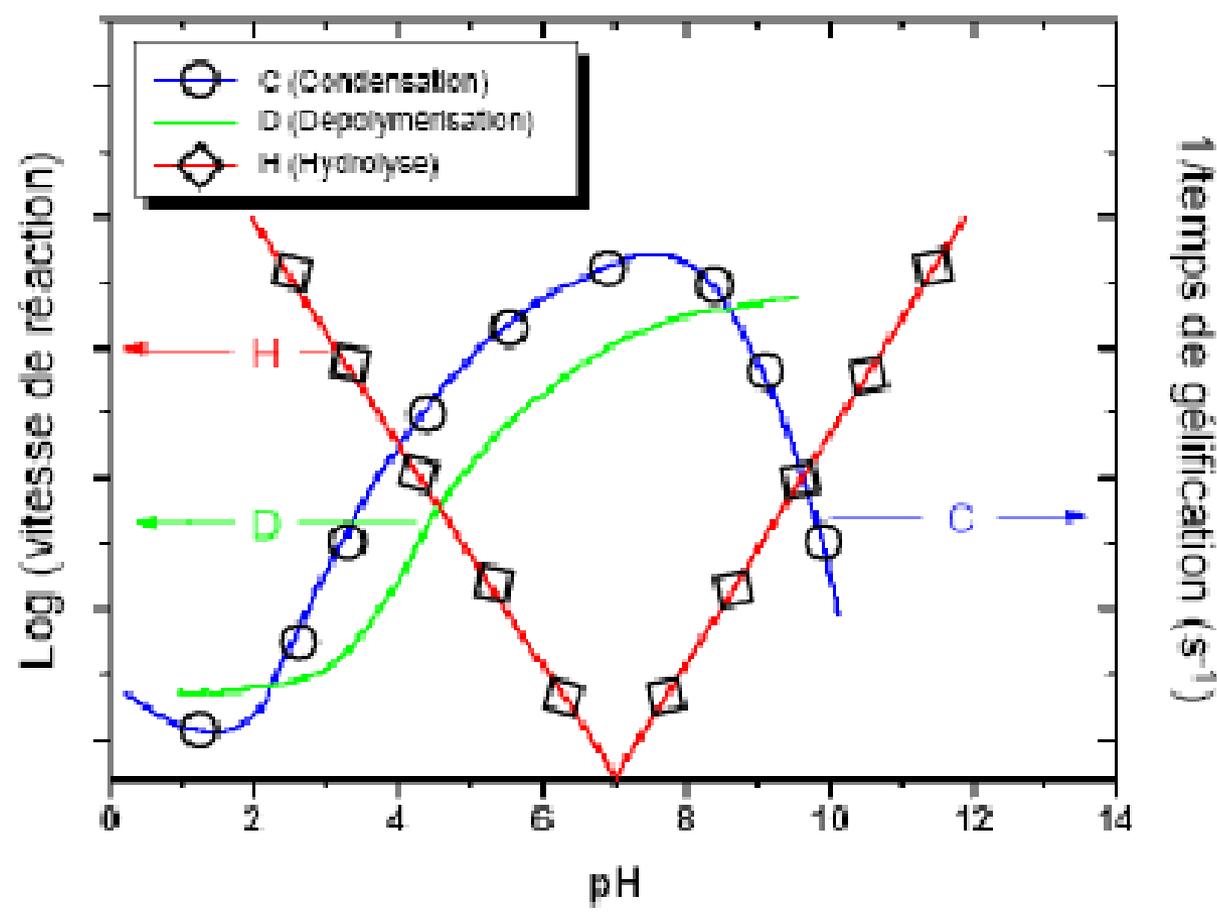
Catalyseur	Mole d'acide ou de base par mole de TEOS	pH initial	Temps de gel (heures)
HF	0,05	1,90	12
HCl	0,05	<0,05	92
HNO <sub>3</sub>	0,05	<0,05	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05	<0,05	106
CH <sub>3</sub> COOH	0,05	3,70	72
NH <sub>4</sub> OH	0,05	9,95	107
Sans catalyseur	-	5,00	1000

*Temps de gélification d'une solution de TEOS en fonction du catalyseur (à concentration constante)*



***Différents assemblages possibles des amas polymériques suivant le type de catalyse. Une catalyse acide favorise l'hydrolyse et conduit à la formation de fibres longitudinales. Une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique mène à des amas, caractérisés par une forme sphérique***

La figure suivante indique que la réaction d'hydrolyse est rapide à forte concentration en catalyseur acide ou basique, tandis que la réaction de condensation est plus rapide à pH neutre :



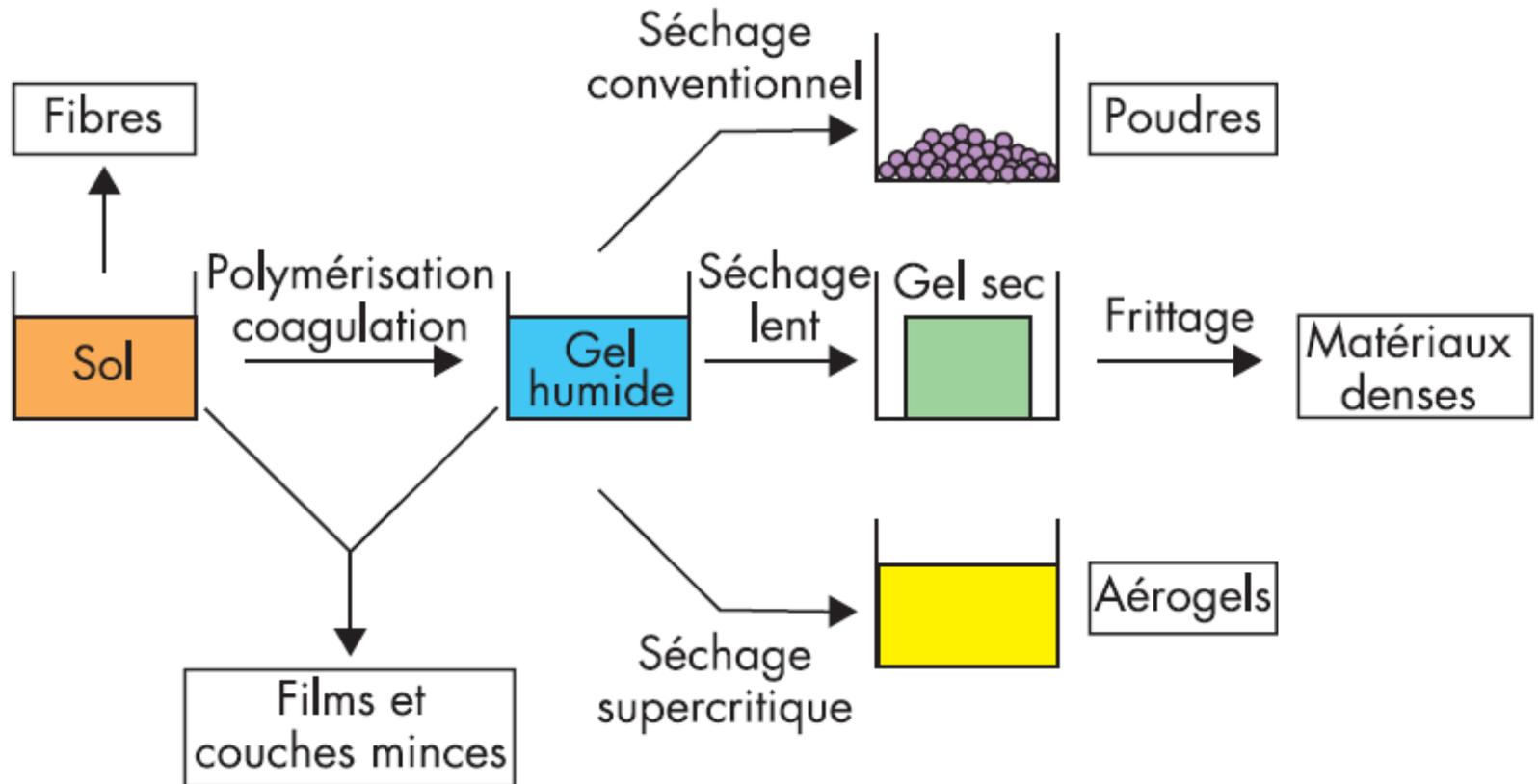
## Influence du solvant

Solvant	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Temps de gel (h)	Type
Méthanol	1,3	8	Polaire-protique
Formamide	0,8	6	Polaire-protique
Diméthyl formamide	1,5	28	Polaire-aprotique
Acétonitrile	1,7	23	Polaire-aprotique
Dioxane	1,6	41	Apolaire-aprotique

*Densité d'une phase silicique après séchage à 210°C et temps de gel à température ambiante dans différents solvants à un pH de 6*

## c) Séchage du gel

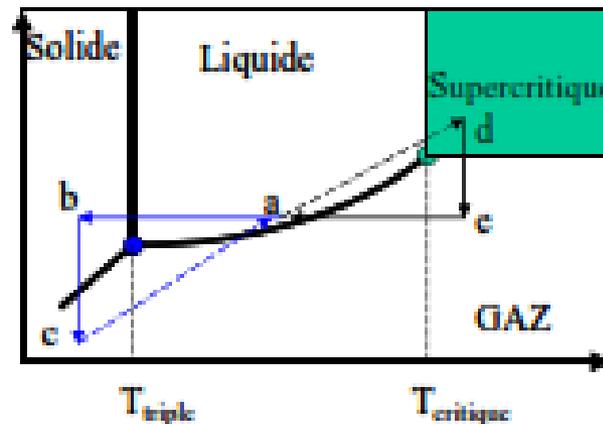
Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux



## Le séchage dans les conditions supercritiques du solvant

L'objectif de ce séchage est de maintenir l'intégrité du réseau solide de l'objet mouillé.

Le gel sec obtenu est appelé « aérogel »

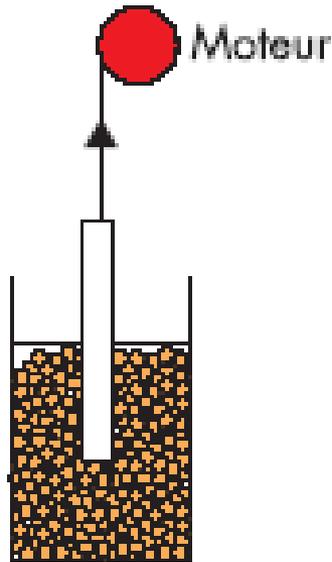


---

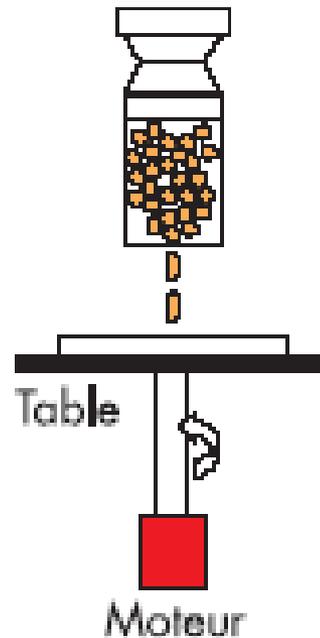
<b>Solvant</b>	<b>Tc</b>	<b>Pc</b>
	<b>(°C)</b>	<b>10<sup>6</sup> Pa</b>
H <sub>2</sub> O	<b>374</b>	<b>22.1</b>
Méthanol	240	7.9
Ethanol	243	6.3
Acétone	236	4.7
Isopropanol	264	5.2
<u>CO<sub>2</sub></u>	<u><b>31</b></u>	<u>7.6</u>

## Techniques de dépôt

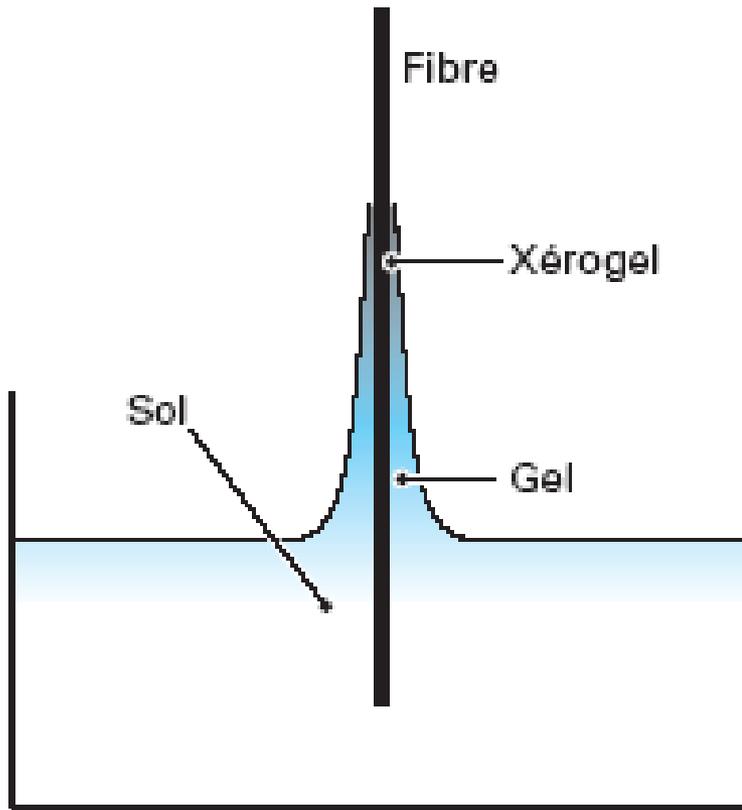
Les deux procédés les plus connus pour la réalisation de couches minces avec contrôle de l'épaisseur déposée sont le trempage-retrait (dip-coating) et l'enduction centrifuge (spin-coating).



Trempage/retrait



Enduction centrifuge



### Dépôt d'un xérogel à la surface d'une fibre

La fibre est simplement tirée lentement hors du sol, et la gélification se produit simultanément avec l'évaporation du solvant.

## III-4 Chimie douce à précurseurs solide

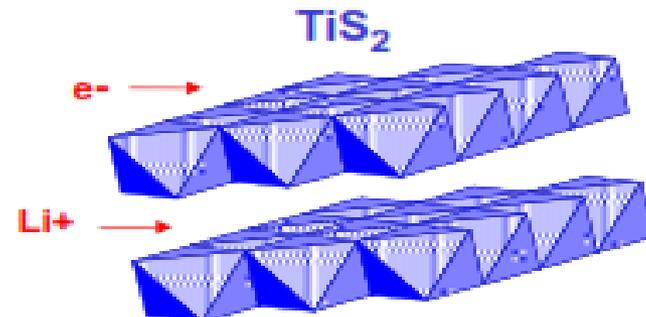
### a) Techniques d'intercalation

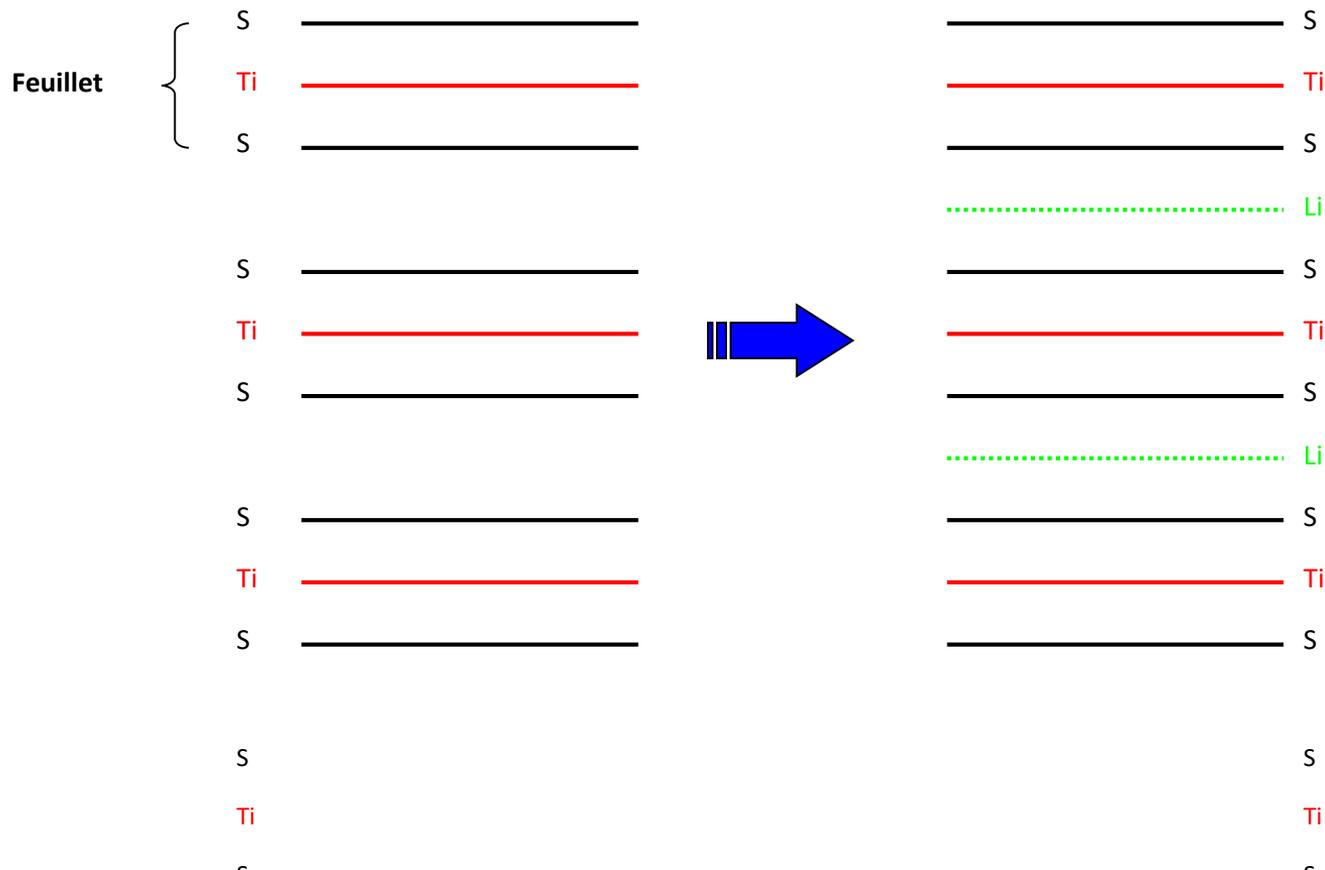
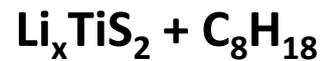
Cette méthode de synthèse est utilisée pour intercaler des atomes, des ions ou des molécules dans les cavités vides (vacantes) disponibles dans les structures d'accueil appelées structures hôtes. Ces cavités peuvent être des sites cationiques ou anioniques vacants (cas des composés lacunaires), des cages vides ou tunnels (cas des composés à cages ou à tunnels), ou bien des sites vacants entre deux plans d'atomes (cas des structures lamellaires ou à feuillets). Ces types de structures permettent l'insertion des cations alcalins, des halogénures, de l'ammoniaque, etc.... Les nouveaux composés ainsi obtenus s'appellent : composés d'intercalation.

## Exemple 1: Intercalation de Li dans $\text{TiS}_2$

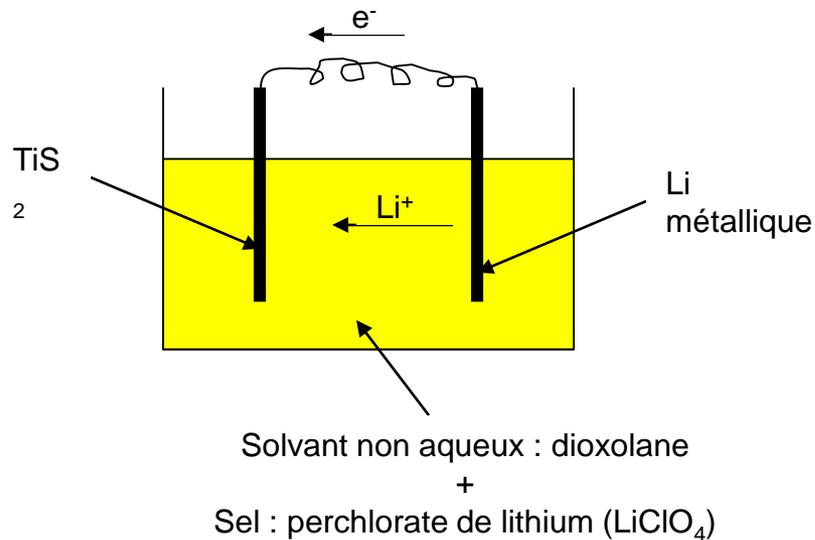
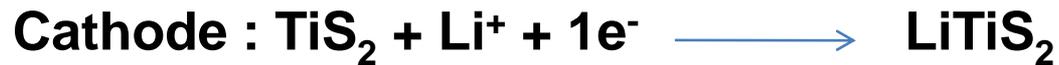
Les disulfures de métaux de transition possèdent des structures capables d'être intercalées. Le composé le plus étudié de cette série étant le  $\text{TiS}_2$ . Sa structure peut être décrite sous forme de blocs « sandwich » dans lesquels les atomes du titane occupent les sites octaédriques entre deux plans d'atomes de soufre.

La réaction d'intercalation du lithium dans  $\text{TiS}_2$  peut être réalisée dans un solvant organique en utilisant le n-butyle lithium comme source de lithium. La réaction a lieu à température ambiante. Le produit  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  (solide) est filtré puis lavé à l'hexane.





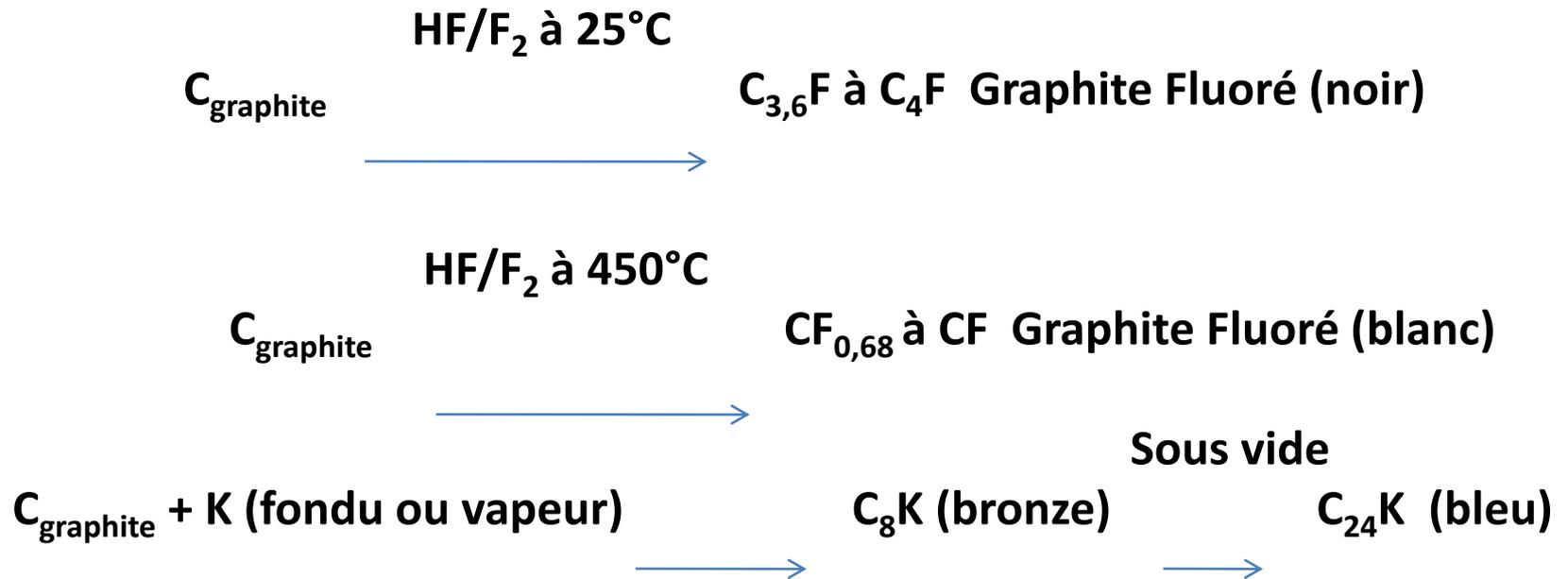
Le composé  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  peut également être préparé par voie électrochimique.



**En fermant le circuit entre la cathode et l'anode on aura un courant et les ions  $\text{Li}^+$  seront transportés de l'anode à travers l'électrolyte vers la cathode où ils s'intercalent dans  $\text{TiS}_2$ .**

**Ces deux méthodes de synthèse montrent bien la possibilité de préparer de nouveaux composés par intercalation. Il est aussi possible d'intercaler des ions autres que les alcalins, exemple :  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NH}_3$  ainsi que certaines molécules organiques.**

## Exemple 2 : Intercalation du carbone graphite



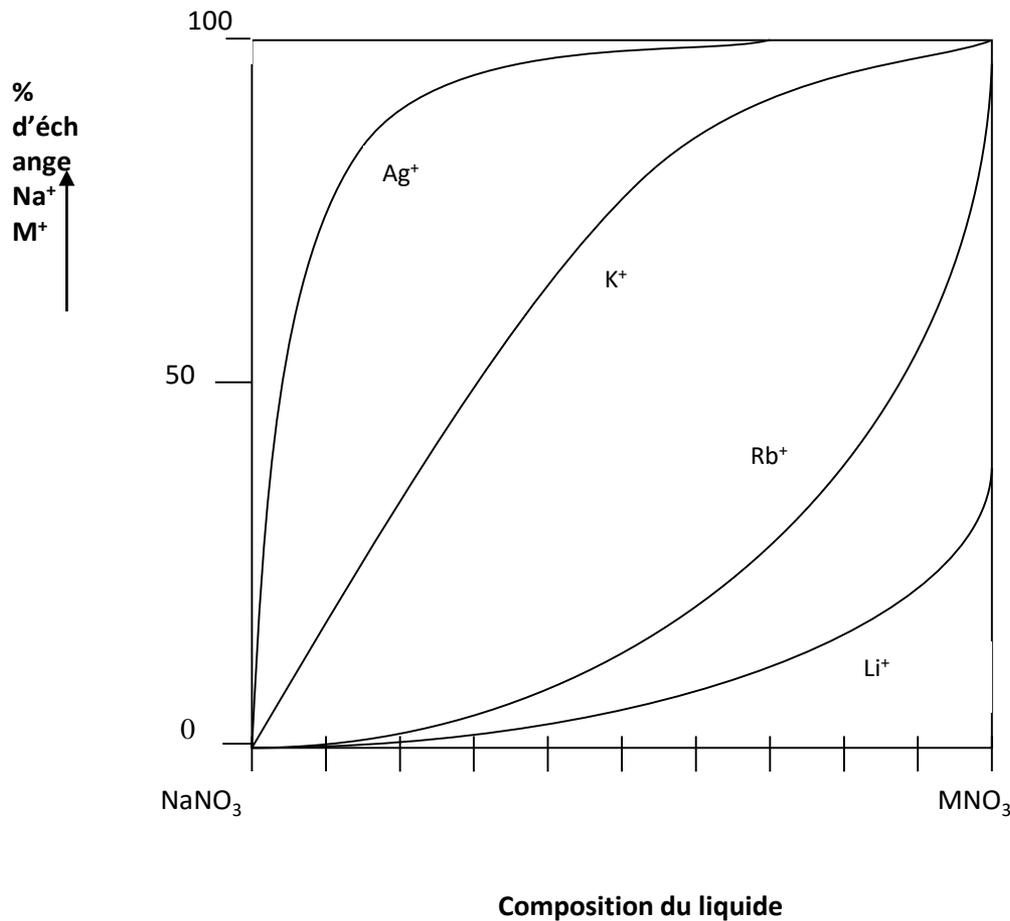
## **b) Techniques d'échange**

**Cette réaction d'échange peut être réalisée à partir de composés possédant des ions mobiles dans leur structure. De nouveaux composés peuvent ainsi être préparés. Les exemples suivants illustrent cette préparation qui peut être fait en solution ou à l'état solide.**

**Exemple 1: Réaction d'échange en solution :  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+$  à partir de b-alumine ( $\text{Na}_2\text{O}, 5\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

La structure de  $\beta$ -alumine ( $\text{Na}_2\text{O}, 5\text{Al}_2\text{O}_3$ ) est formée par une succession de blocs spinelle  $\text{Al}_2\text{O}_3$  séparés par des tunnels occupés par les ions  $\text{Na}^+$ . La mobilité des ions  $\text{Na}^+$  dans ces tunnels confère au  $\beta$ -alumine des propriétés conductrices.

Pour réaliser la réaction d'échange  $\text{Na}^+/\text{Ag}^+$ , on place la  $\beta$ -alumine dans une solution contenant le sel fondu  $\text{AgNO}_3$  à  $300^\circ\text{C}$ . La quantité d'ions échangés va dépendre de la concentration du sel fondu, comme illustré sur la figure suivante :



Ce schéma représente l'équilibre entre b-alumine et les sels fondus NaNO<sub>3</sub> et MNO<sub>3</sub> (M<sup>+</sup>=Li<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> et Ag<sup>+</sup>). Cette figure montre :

- il est plus facile d'échanger Na<sup>+</sup> par Ag<sup>+</sup>.
- Le pourcentage d'échange dépend étroitement de la composition des sels fondus.

## Remarques :

- Comme toutes les autres réactions, les réactions d'échanges dépendent des facteurs cinétiques et thermodynamiques. Le facteur cinétique est largement influencé par la mobilité des ions.
- A des températures voisines de  $300^{\circ}\text{C}$ , les ions alcalins sont assez mobiles pour s'échanger.
- Les ions avec des valences supérieures à l'unité sont difficiles à échanger, car ces ions forment des liaisons fortes (ioniques ou covalentes) et par conséquent ils sont moins mobiles. Des températures relativement élevées sont nécessaires pour favoriser la mobilité de tels ions et donc permettre leur échange.

## IV- La méthode hydrothermale

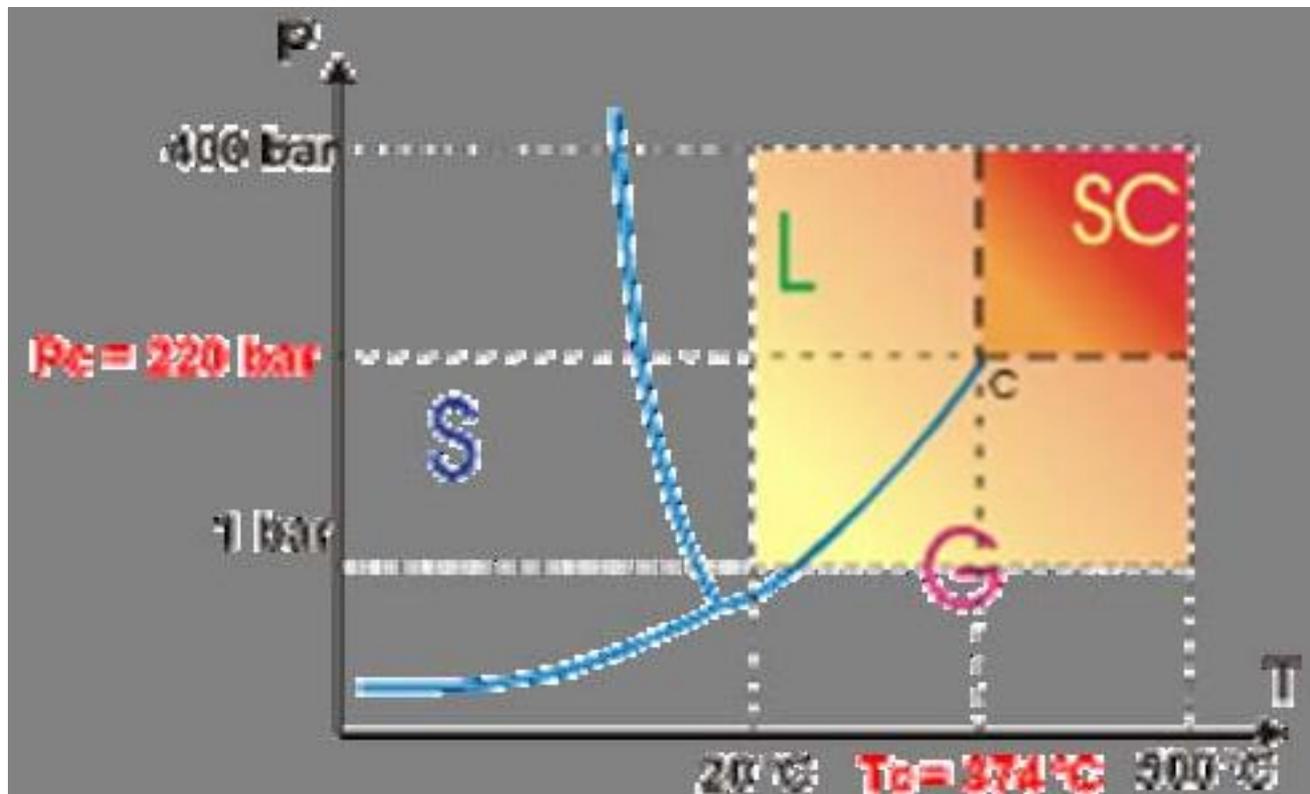
La méthode hydrothermale consiste à faire chauffer les réactifs en présence de l'eau dans un récipient clos = autoclave. La pression augmente et l'eau reste liquide au-dessous de son point d'ébullition normal.

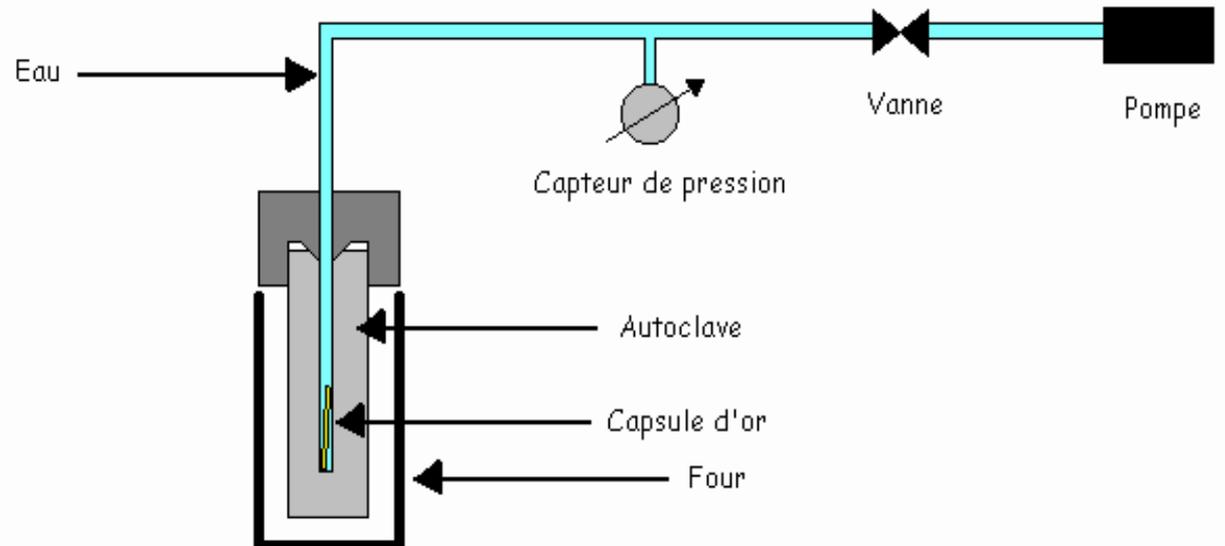
Intérêt de cette méthode :

- \* accroît l'homogénéité
- \* abaisse la température de synthèse
- \* permet l'obtention de monocristaux

Exemple : synthèse de  $\text{CrO}_2$  par la méthode hydrothermale.



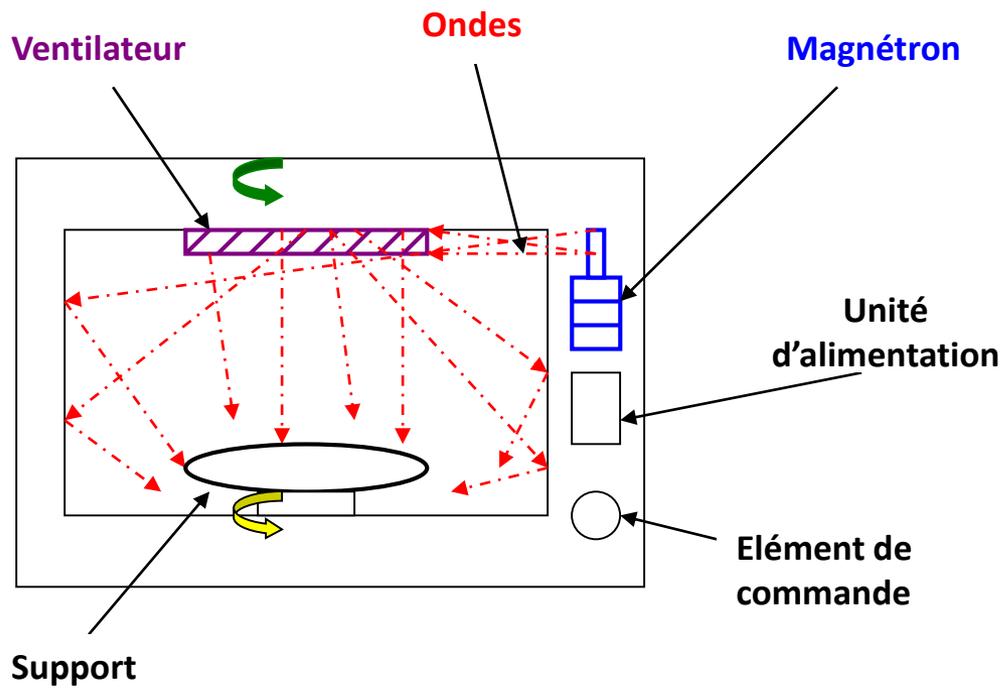




# **V - Synthèse par micro-onde**

## **IV- 1- description d'un four micro-onde**

- **Magnétron** : Élément principal du micro-ondes. C'est un générateur de courant de très haute fréquence. Il transforme l'électricité en un rayonnement micro-ondes, de nature électromagnétique.
- **Ventilateur (système dispersif)** : En tournant lentement, le ventilateur envoie les ondes dans toutes les directions. A l'intérieur du four, elles se répartissent uniformément en se réfléchissant sur les parois du four.
- **Support** : endroit où l'on pose l'élément à chauffer. Le support subit une rotation afin d'assurer une meilleure radiation.



## **IV- 2- Fonctionnement**

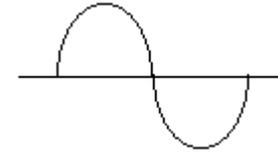
- Comme la lumière, les ondes radio et les rayons x, les micro-ondes sont de nature électromagnétique
- les micro-ondes, avec leurs 2450 MHz (mégahertz ou millions de hertz), se situent entre les ondes radio (de quelques centaines de kilohertz à 300 MHz) et les ondes radar, lesquelles voisinent les infrarouges commençant à 300 GHz (gigahertz ou milliards de hertz)
- Pour les micro-ondes, le verre est transparent mais les surfaces métalliques sont comme des miroirs (phénomène de réflexion).

◆ Dans un four classique, la source de chaleur (résistance, par exemple ), chauffe à la fois l'enceinte et tout ce qui est dans le four: l'air, les supports , .....

◆ Dans une enceinte à micro-ondes, c'est différent: **les micro-ondes sont réfléchies par les parois métalliques du four et traversent sans échauffer les récipients** (verre, porcelaine terre cuite, plastique, papier) mais elles agissent par exemple sur les molécules de, de sucre et d'eau .... en les chauffant.

## ***Mais pourquoi les micro-ondes chauffent-elles?***

une onde  $\Rightarrow$  un champ électromagnétique changeant de sens périodiquement.

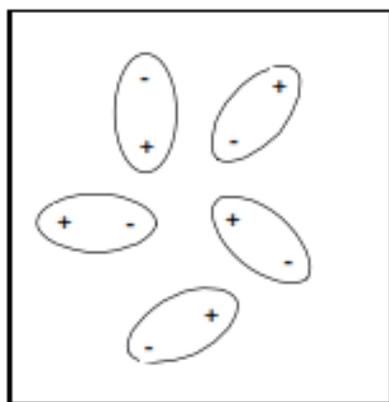


Une fréquence de un hertz signifie que le champ s'inverse une fois par seconde.  
Les micro-ondes à 2450 MHz conduisent donc à une inversion du champ 2,45 milliards de fois chaque seconde.

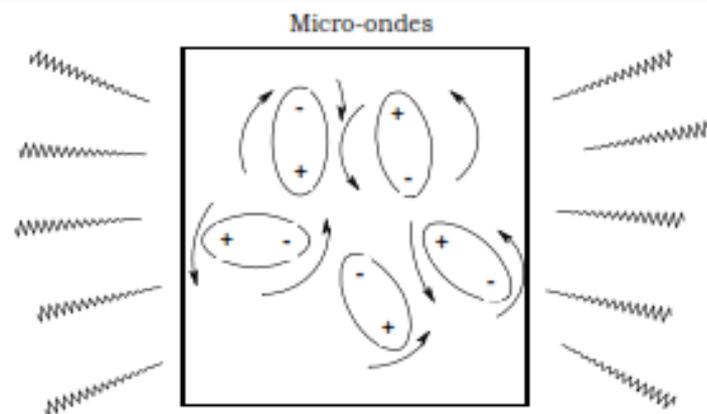
Or les molécules d'eau par exemple sont polarisées  
 $\Rightarrow$  la molécule d'eau s'oriente selon les lignes de force  
 $\Rightarrow$  **agitation moléculaire  $\Rightarrow$  un réchauffement.**

- L'air lui-même n'est pas chauffé.
- Les supports en verre ou en céramique, transparents pour les micro-ondes, restent insensibles.
- Le métal, Par contre, va réagir aux micro-ondes

**En absence de radiations micro-ondes**



**En présence de radiations micro-ondes**



## IV-3 Application des micro-ondes à dans la synthèse à l'état solide

L'utilisation de cette technique de chauffe dans la synthèse à l'état solide (composés anhydres) impose qu'au moins un des réactifs absorbe le rayonnement micro-ondes.

### Exemple : Synthèse du supraconducteur $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

- Voie céramique :

- mélange stoechiométrique de :  $BaCO_3 + CuO + Y_2O_3$  :
- T.T (24h/ 900°C) entrecoupées de broyages

- Voie microondes

- mélange stoechiométrique :  $CuO + Ba(NO_3)_2 + Y_2O_3$  :
- mise dans le four microonde pendant 2h entrecoupées de broyages

Dans cet exemple, le produit qui absorbe les micro-ondes est l'oxyde de cuivre : CuO qui fait partie d'une série d'oxyde qui sont efficacement chauffés par les micro-ondes. Ainsi, un échantillon de 5g de CuO exposé pendant 30secondes à un rayonnement micro-onde atteint la température de 800°C

Le tableau suivant regroupe les oxydes qui absorbent les micro-ondes.

<b>Forte absorption</b>	<b>Faible absorption</b>
<b>CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO et WO<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub> CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>

**Bien que la synthèse micro-onde entraîne la réduction considérable du temps de réaction, les températures de réaction sont élevées et le problème de l'hétérogénéité chimique n'est pas résolu.**

**La méthode offre cependant quelques avantages. Entre autres, il y a moins de problèmes de fissuration car le chauffage est effectué à l'intérieur du matériau et n'est pas absorbé par l'extérieur.**

## V- Autres méthodes de synthèse

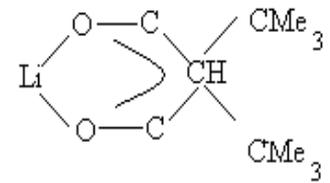
### V-1 La méthode de dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Cette méthode a été développée par SCHAFER en 1971. Elle est basée sur le transport chimique de la matière et peut être utilisée pour la synthèse de nouveaux composés, la croissance cristalline ainsi que la purification des composés. La réaction se fait dans un tube de silice. Les produits de départ, généralement volatils (hydrures, halogénures, certains organométalliques ...), sont mélangés à température convenable. On utilise par fois un gaz vecteur pour le transport des produits. Un chauffage du tube permet de fournir l'énergie nécessaire pour initier la réaction : dépôt, solidification... .

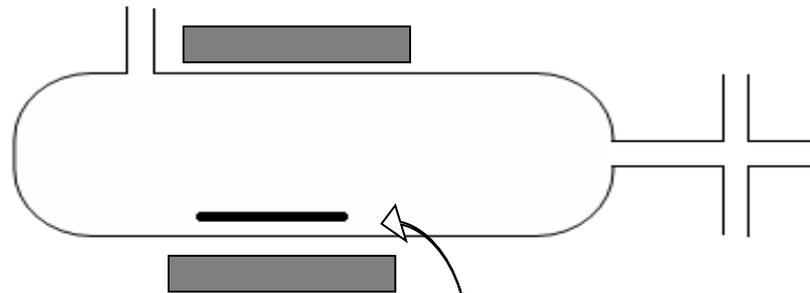
#### Exemple 1: Synthèse de $\text{LiNbO}_3$

**Sortie du gaz**

**chauffage**



**520K**



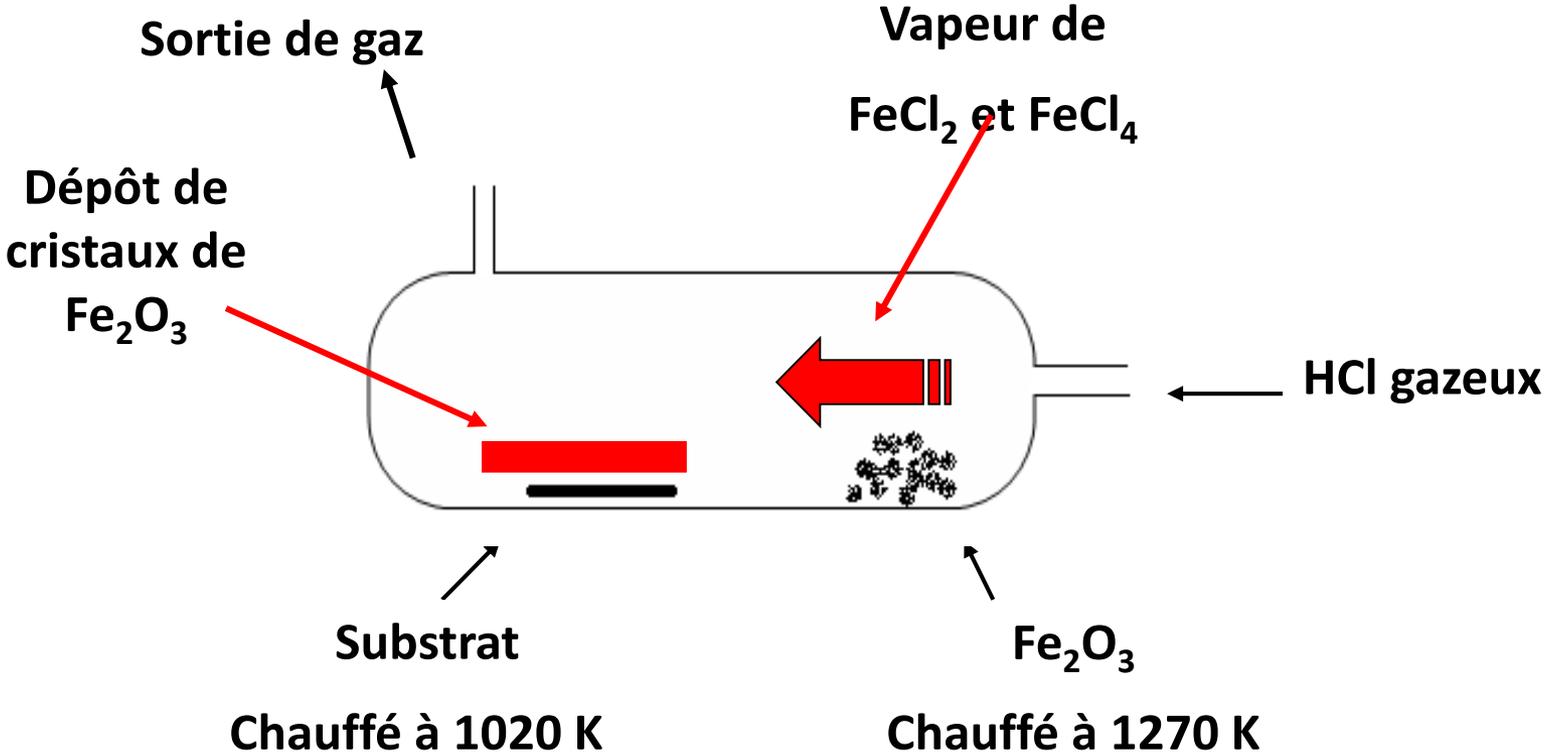
**Ar/O<sub>2</sub>**

**Substrat  
720K**

**Nb(OMe)<sub>5</sub>  
470K**

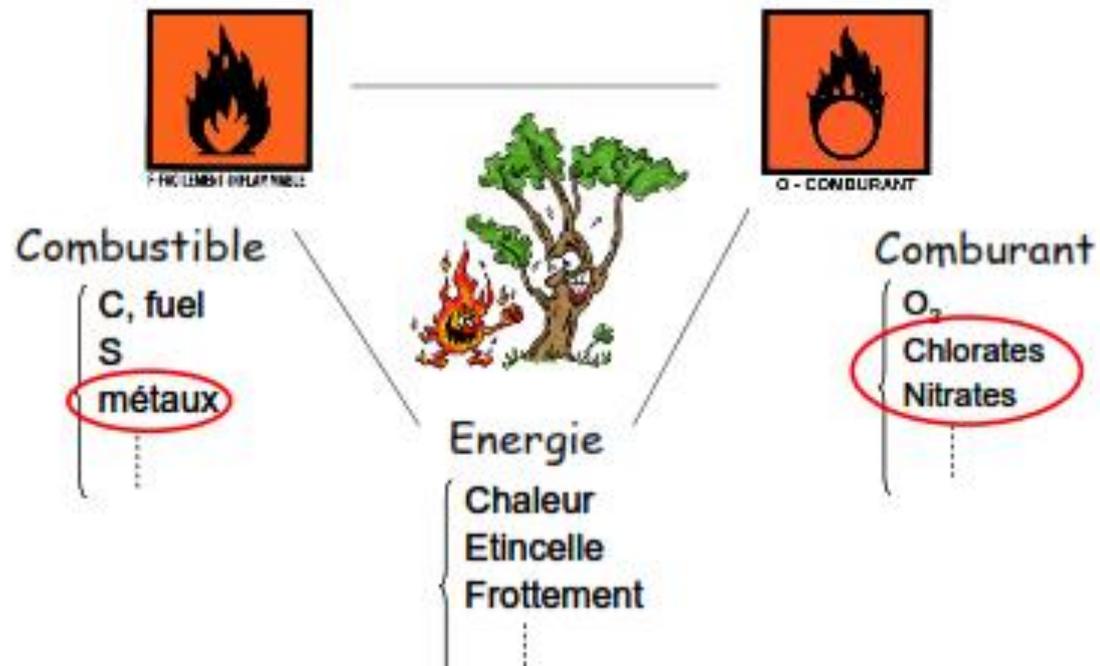
# Exemple 2: Purification de $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Réaction d'un solide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) avec un composé volatil (HCl).



## V-2 Réaction de combustion

Le triangle du feu :



Toute combustion à besoin d'énergie pour atteindre son point d'ignition

## Exemples

### ◆ Synthèse d'oxydes par combustion



La chaleur est apporté par la réaction elle-même , pas par la source extérieure qui ne sert qu'à initier la combustion

### ◆ Chimie de la propulsion

Les gaz de propulsion sont obtenus en faisant réagir l'une sur l'autre deux substances appelés ergols : l'une est le combustible, l'autre est le comburant

#### Propergols solides :

- *Le perchlorate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  produit l'oxygène*
- *L'Aluminium est oxydé (combustible)*



## CONCLUSION

### Choix de la méthode de synthèse :

La diversité des méthodes de synthèse nous pose le problème du choix de la méthode à utiliser pour préparer le composé désiré.

Le choix de la méthode se fera en fonction des considérations suivantes :

- disponibilité des réactifs
- stabilité du composé à fabriquer dans les conditions normales de T et P
- La pureté du composé
- Le but de la préparation

**FIN DU CHAP 1**

# CHAP.2/ ELABORATION DE METAUX ET ALLIAGES

## Généralités

- ◆ - Généralement tous les métaux ne se trouvent pas à l'état natif (état pur) mais sous forme minéral, seuls quelques métaux (Au, Ag, Hg) peuvent se trouver à l'état pur.
  - Les minerais qu'on rencontre dans la nature sont sous forme d'oxydes ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ), sulfures (PbS) ou silicates ( $\text{Al}_4(\text{SiO}_4)$ ),

◆ Avant l'extraction du métal de son minerai, ce dernier subit une préparation au préalable qui consiste au :

a) Concassage des gros morceaux à l'aide de concasseur rotatif, à mâchoires ou à marteaux.

b) Broyage pour obtenir du minerai encore plus fin.

c) Triage, lavage du minerai par flottation (enrichissement).

◆ Pour extraire les métaux des minerais, on applique des opérations de traitements thermiques (grillage pour les sulfures, calcination pour les carbonates..) ou chimiques pour avoir la forme oxyde du métal

- Les oxydes obtenus sont ensuite traités par la méthode de réduction afin d'extraire le métal

## **Élaboration des métaux ferreux (Fontes et aciers)**

**Le fer et ses alliages sont obtenus par des opérations métallurgiques, qui ont pour but d'extraire le métal (fer) à partir de son minerai. Ces opérations se déroulent dans des fours ou convertisseurs. L'élaboration du métal comporte deux phases essentielles :**

**a) extraction du métal à partir du minerai on obtient un produit brut appelé Fonte.**

**b) Affinage du produit brut (Fonte) afin d'obtenir un second produit prêt à l'utilisation appelé (Fer)**

•

## Extraction du fer

- ◆ réduction des oxydes par le monoxyde de carbone.
- ◆ le haut fourneau est l'agrégat principal dans lequel se déroule le processus métallurgique de réduction, fusion, ainsi que la carburation du fer.
- ◆ Les matières premières utilisées pour l'élaboration de la fonte sont :
  - Le minerai de fer      - Le coke      - Les fondants (addition)

### ◆ Minerais :

- Oxydes :

- la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),    - l'hématite rouge ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),

- l'hématite brune ou goethite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

- Carbonates :    - fer spathique ou sidérose ( $\text{FeCO}_3$ )

- Sulfures :      - pyrite  $\text{FeS}_2$

**NB** : Certains éléments additifs du minerai de fer sont indésirables et d'autres sont utiles. Les éléments nocifs sont le soufre, phosphore, arsenic, plomb, zinc, cuivre, le reste tels que Mn, Cr, : Ni, Al, Na, MO sont utiles.

## ◆ Les fondants

Utilisés pour éliminer la gangue du minerai par formation de laitier qui se sépare de la fonte par différence de densité .

Si la gangue es acide ( $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) on ajoute  $\text{CaCO}_3$  sous forme de castine

Si la gangue est basique (calcaire) on ajoute de l'argile ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ )

⇒ Formation de silicates de calcium  $\text{CaSiO}_3$  ou d'oxydes mixtes  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$

## ◆ Le coke

- Le coke est obtenu par cokéfaction de la houille. Selon les variétés de la houille

utilisée le coke est constitué de: 78 -83% carbone 8 + 11% Cendre

• 2 + 6%  $\text{H}_2\text{O}$  0,8- 1,2% Soufre 2 - 3% éléments volatils

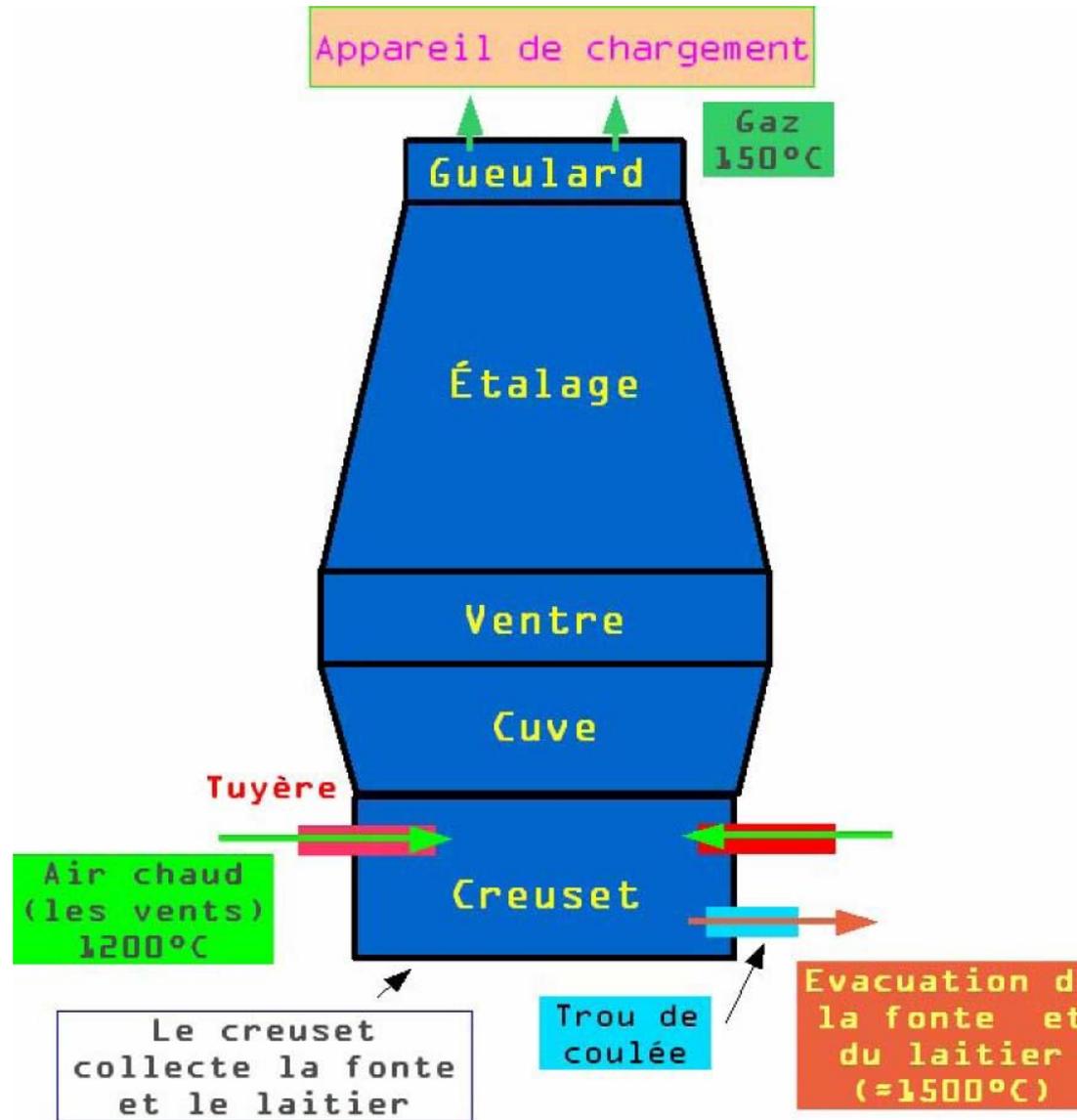
- Le rôle du coke dans le haut fourneau est :

- Fournir la chaleur nécessaire pour la marche du processus du haut fourneau.

- Réduction du fer dans le minerai et en même temps carburation du fer.

# Fonctionnement du haut fourneau

C'est par le gueulard que la charge est introduite. Le minerai de fer et les fondants sont introduits de telle façon à former des couches qui seront séparées par des couches de coke. Il s'établit un courant descendant des matières d'abord solides, puis pâteuses et enfin liquide qui traversent le haut fourneau en quelques heures (la durée dépend du volume et de la hauteur du haut-fourneau).



**L'air chaud est soufflé par les tuyères, ainsi l'oxygène contenu dans l'air chaud participe à la combustion du coke en le transformant en oxyde de carbone CO, il en résulte un courant gazeux ascendant qui traverse aussi le haut-fourneau en quelques heures.**

**Le courant gazeux possède deux fonctions :**

- a) Transmettre la chaleur obtenue près des tuyères (1800°C) à la charge.  
Donc la charge descendante se chauffe jusqu'à une température de 1500°C à son arrivée au creuset.**
- b) La deuxième fonction est la réduction des différents oxydes.**

# Réactions dans le haut fourneau

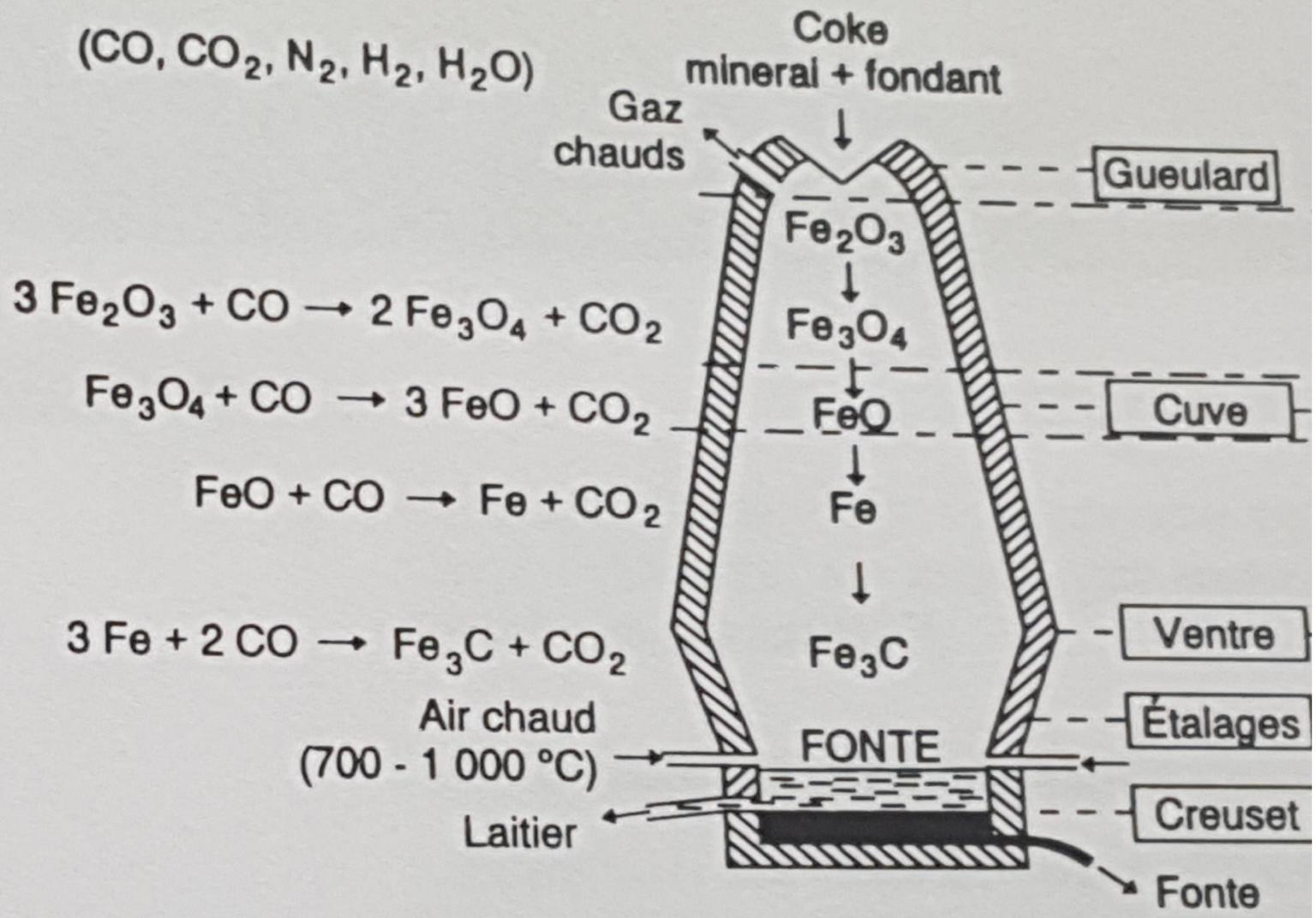
## ◆ Production du CO

- $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2 \quad \Delta H = -94 \text{Kcal/mol} : \text{exothermique}$
- $C + CO_2 \rightleftharpoons CO \quad \Delta H = 41 \text{Kcal/mol} : \text{endothermique}$

À haute température ( $T > 700^\circ\text{C}$ ) l'équilibre 2 est déplacé vers la droite

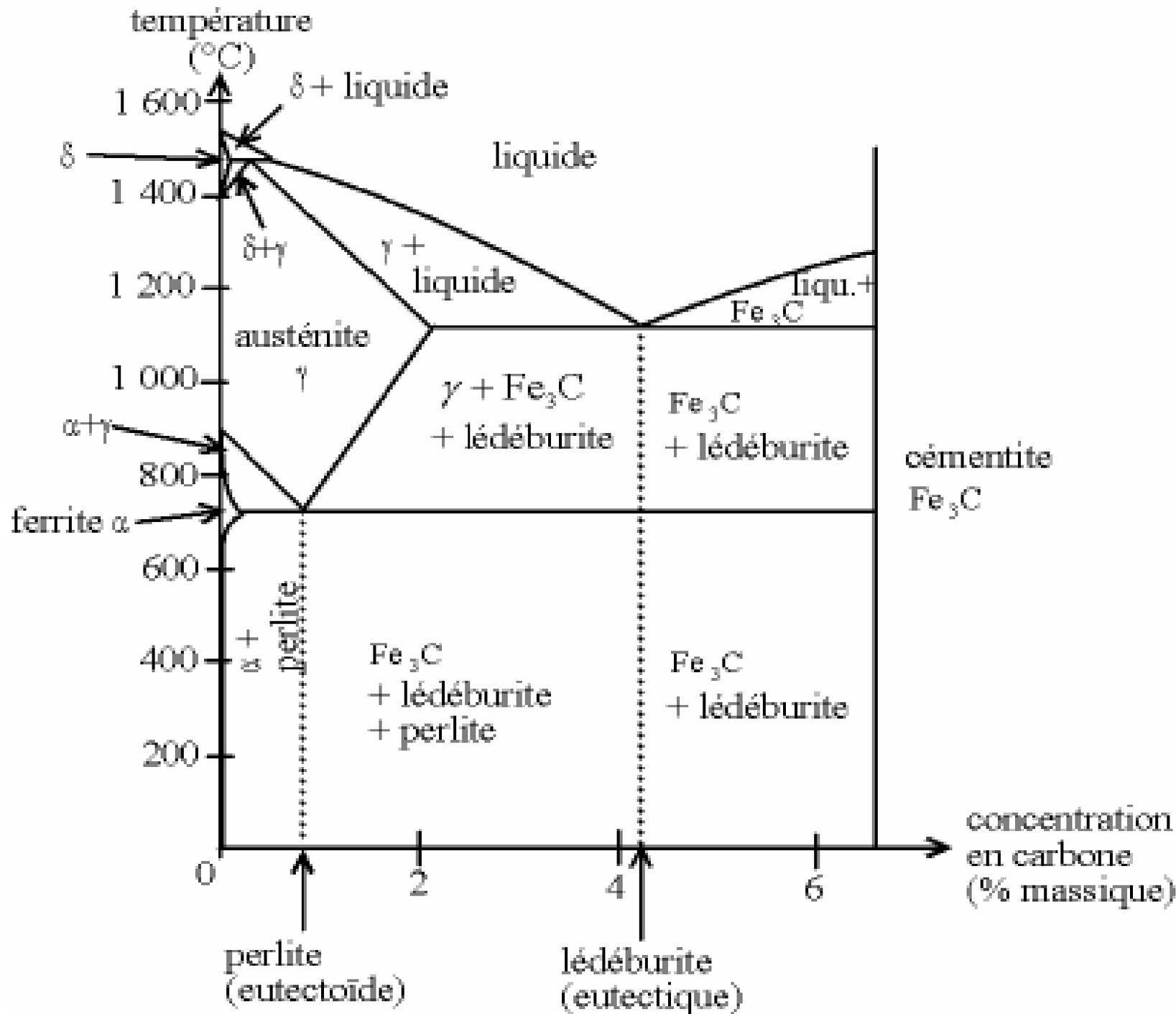
## ◆ Réduction des oxydes de Fer:

- $150^\circ\text{C} : \text{déshydratation}$
- $500^\circ\text{C} : \quad 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2 \quad \Delta H > 0$
- $600- 900^\circ\text{C} \quad \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3 \text{FeO} + \text{CO}_2 \quad \Delta H < 0$
- $> 900^\circ\text{C} \quad \text{FeO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Fe} + \text{CO}_2 \quad \Delta H > 0$
- Au niveau du ventre (  $1300- 1500^\circ\text{C}$ ) se produit l'étape de cémentation  
( carburation du fer )
- $3\text{Fe} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C}$



## ◆ Bilan

- La fonte est définie comme un alliage de fer et de carbone dont la teneur en carbone est supérieure à 2 % (voir diagramme Fer-Carbone).
- Le produit secondaire obtenu lors de l'élaboration de la fonte est le laitier (scorie) dont les principaux composants sont CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et MgO



# Alliages métalliques

- ◆ - La plupart des métaux purs sont en raison de leurs propriétés physiques, mécaniques et chimiques difficilement utilisables dans l'industrie moderne parce qu'ils n'assurent pas les propriétés physicochimiques et technologiques exigées.
- L'addition volontaire à un métal pur d'un ou plusieurs éléments peut modifier profondément les propriétés des métaux. Le mélange obtenu se nomme alliage métallique. Les alliages métalliques sont obtenus par fusion de deux ou plusieurs éléments

## ◆ **Approche structural**

**On peut répartir les alliages métalliques selon les types suivants :**

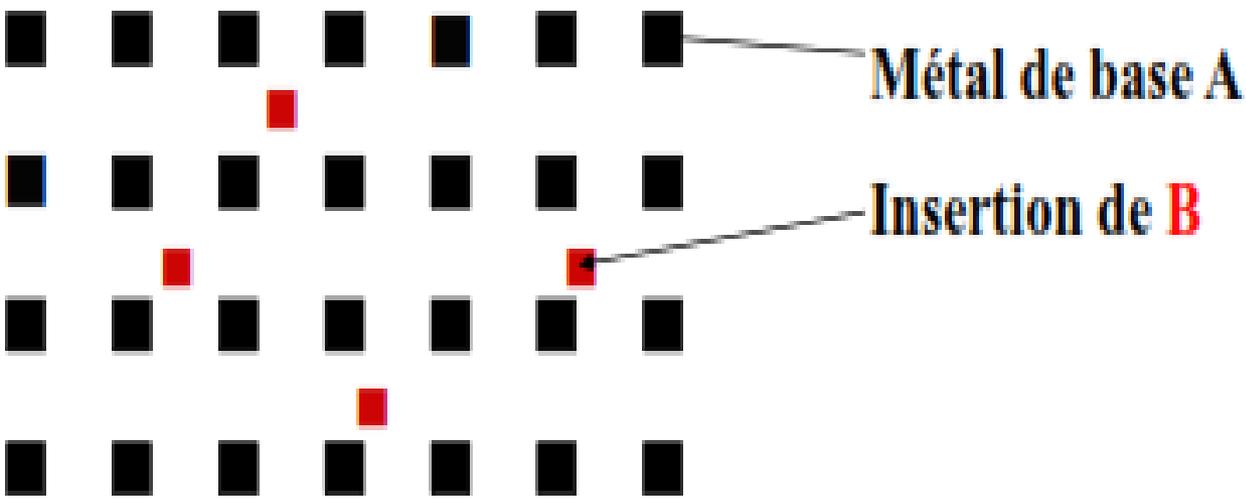
- Solutions solides de substitution (primaire ou secondaire)**
- Solutions solides d'insertion**
- Composés définis intermétalliques**

**Mais aussi :**

- Mélange mécanique : Les métaux qui ne se dissout pas l'un dans l'autre forment un mélange mécanique c'est à dire les composants peuvent se mélanger à l'intérieur du grain.**

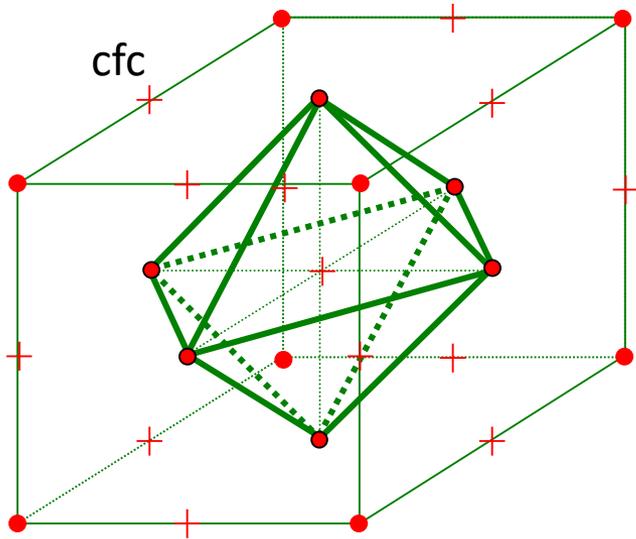
# Alliages d'insertion

- C'est un métal A dans lequel un non-métal B vient occuper une partie des sites interstitiels.  $AB_x$  avec  $x \ll 1$
- Ces solutions ne sont possibles que si le diamètre des individus B est inférieur à celui des cavités disponibles dans le réseau cristallin du solvant A.
- En général, les atomes ou molécules B ont un diamètre beaucoup plus petit que ceux ou celles de A.



# Empilement compact (cfc)

## Sites octaédriques

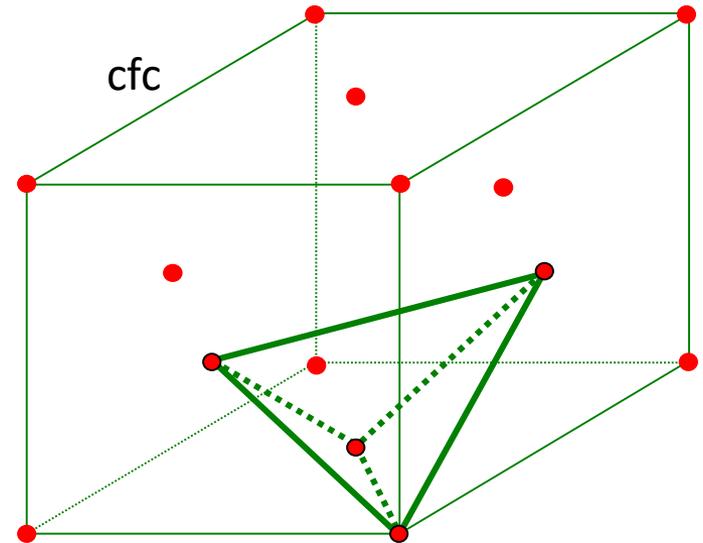


1 site/noeud

$$r_i = r(\sqrt{2} - 1)$$

$r_i$  = rayon de l'interstitiel

## Sites tétraédriques

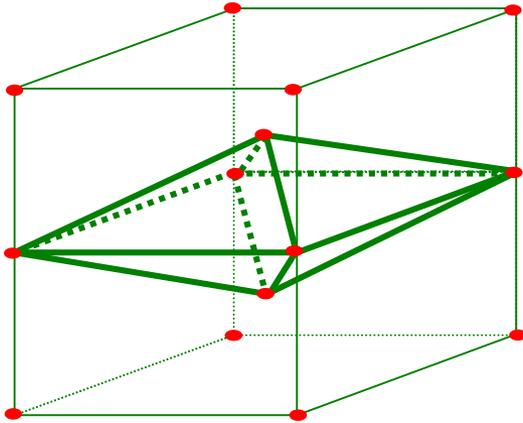


2 sites par noeuds

$$r_i = r\left(\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1\right)$$

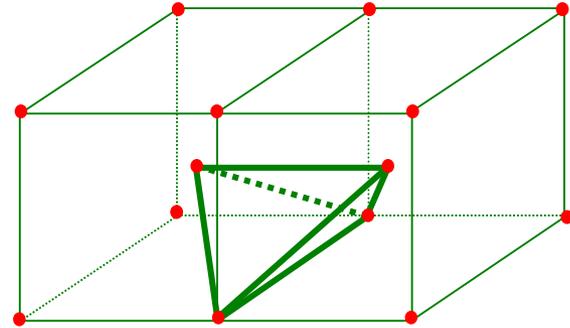
# Structure cubique centrée

## Sites octaédriques



$$r_i = r \left( \frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right)$$

## Sites tétraédriques



$$r_i = r \left( \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{3}} - 1 \right)$$

Structure cfc et hcp :

$$r_i^{(octa)} > r_i^{(tétra)}$$

$$r_i = 0,414r$$

Structure cc :

$$r_i^{(tétra)} > r_i^{(octa)}$$

$$r_i = 0,291r$$

**On peut ainsi obtenir :**

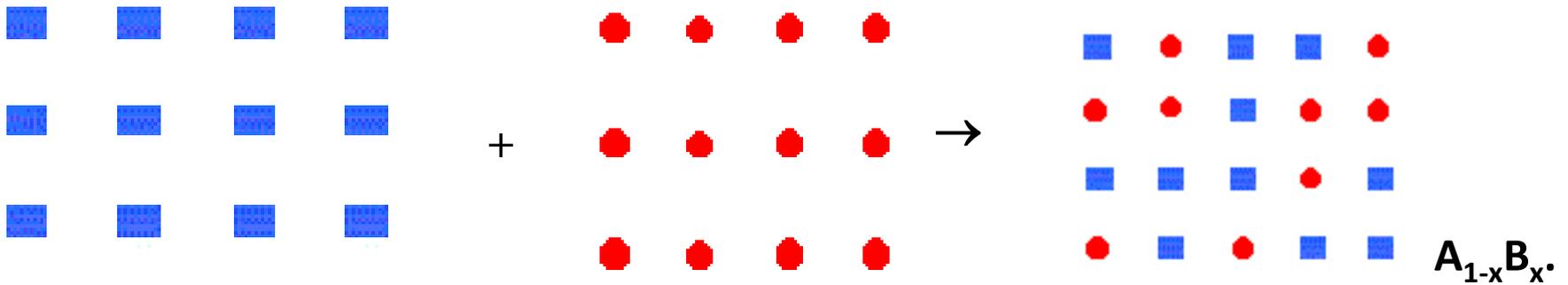
- **des insertions faibles dans les métaux à structure cubique I (empilement semi-compact) : avec H, C, N (cas de  $Fe\alpha$ ).**
- **des insertions moyennes dans les métaux à structure cfc (empilement compact) comme pour  $Fe_4N$  ou  $Pd_4N$**
- **des insertions importantes conduisant à des composés semi-métalliques comme  $ZrC$ ,  $VN$ ,  $TiC$ ,  $PdH$ ,  $ZrH_2$**

**Ces phases sont plus dures que les métaux de départ mais elles conservent les propriétés de l'état métallique.**

	<b>H</b>	<b>O</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>B</b>
<b>r (nm)</b>	<b>0,030</b>	<b>0,066</b>	<b>0,071</b>	<b>0,077</b>	<b>0,087</b>

- Alliages de substitution .

-les atomes B viennent substituer les atomes A dans le réseau cristallin de façon totale ou partielle .



Formation d'une solution solide partielle par substitution atomique.

Pour qu'il y ait miscibilité réciproque complète, de A dans B et de B dans A, il faut qu'un certain nombre de conditions soient respectées :

## Règles de Hume-Rothery

A et B : même type de liaison chimique

A et B : même structure cristallographique

A et B : électronégativité peu différente

A et B : taille peu différente : règle des 15%

Règle des 15% :

$$\frac{2|r_A - r_B|}{r_A + r_B} < 0,15$$

Conditions parfois insuffisantes Exemple : Cu-Ag : solubilité limitée

$$r_{Ag} = 0,1597 \text{ nm}, \quad r_{Cu} = 0,1594 \text{ nm}$$

- ◆ **La plupart du temps, il existe une concentration limite (limite de solubilité) en atomes de soluté au delà de laquelle la structure cristalline est modifiée. Dans l'intervalle de concentration borné par cette concentration limite, la solution solide est dite primaire ou terminale.**
- ◆ **Au delà de cette concentration, les deux constituants peuvent former une solution solide ayant une structure cristalline différente de celle du métal de base : il s'agit d'une solution solide intermédiaire.**
- ◆ **On observe également des solutions dont l'existence n'est possible que dans un domaine de concentration limité : on dit alors que les constituants forment un composé non stœchiométrique**

## ◆ Approche thermodynamique

Les alliages métalliques peuvent être étudiés comme des systèmes physiques dont le nombre de degrés de liberté (*variance*) est donné par :

$$\text{Variance} = C + 1 - \varphi \text{ (sous 1atm.)}$$

Paramètres d'équilibre : température et composition chimique des phases.

Un diagramme de phases rend compte de la constitution d'un alliage à l'état d'équilibre thermodynamique.

# Diagrammes Binaires

## Variance, règle des phases de Gibbs

### ◆ Domaines monophasés (variance = $2+1-1 = 2$ )

T et X peuvent varier dans les limites du domaine sans changer la nature de la phase.

### ◆ Domaines biphasés (variance = $2+1-2 = 1$ )

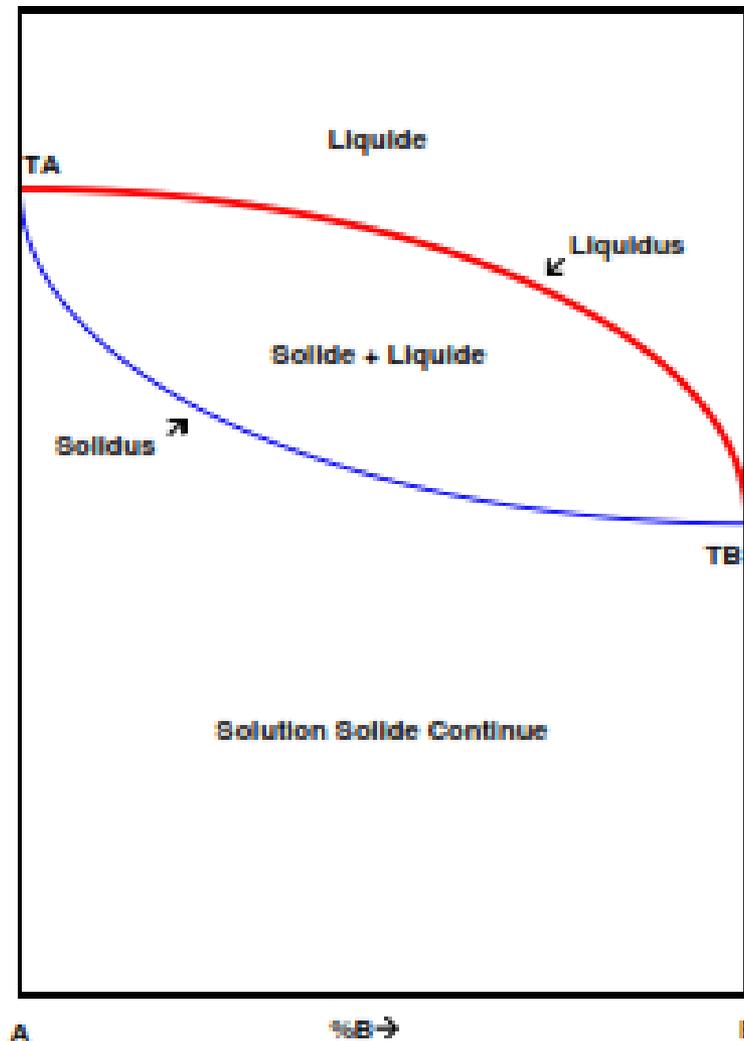
A T donnée, les compositions des deux  $\varphi$  sont parfaitement déterminées.

- Règle de l'horizontale : permet de connaître la composition des phases en constituants A et B à  $T_i$
- Règle des segments inverses : permet de calculer les fractions massiques des deux phases à  $T_i$

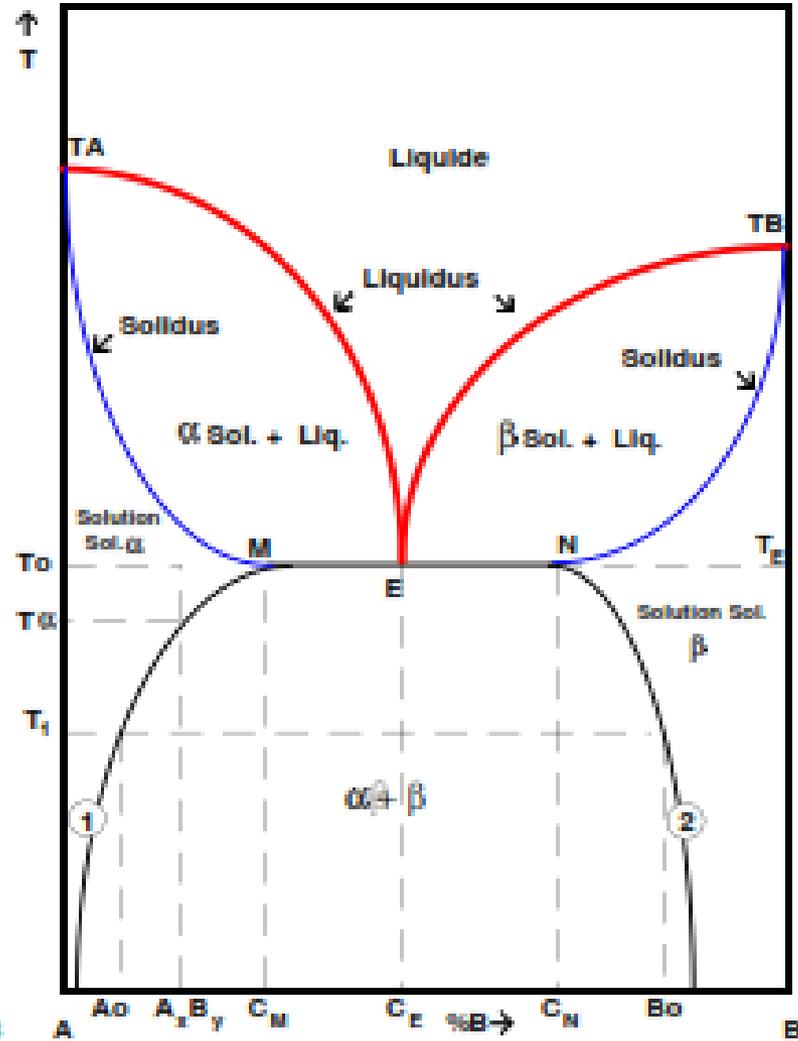
### ◆ Domaines triphasés (variance = $2+1-3 = 0$ )

*Equilibre isotherme entre les trois phases (ex. transformation eutectique, horizontale).*

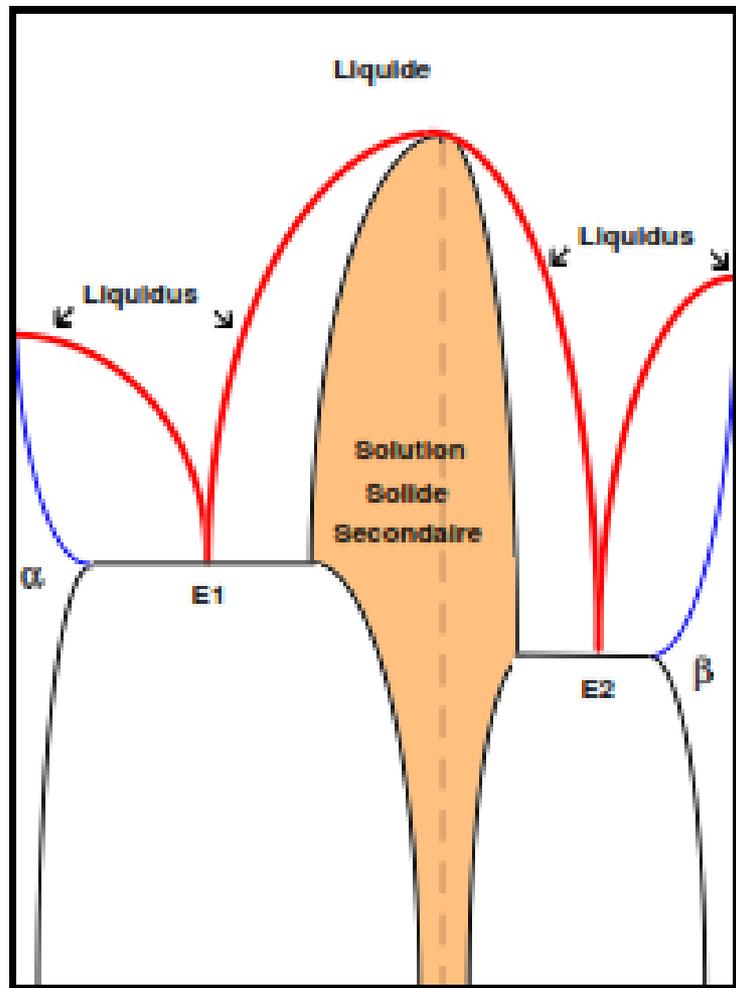
# Exemples de diagrammes binaires pour les SS



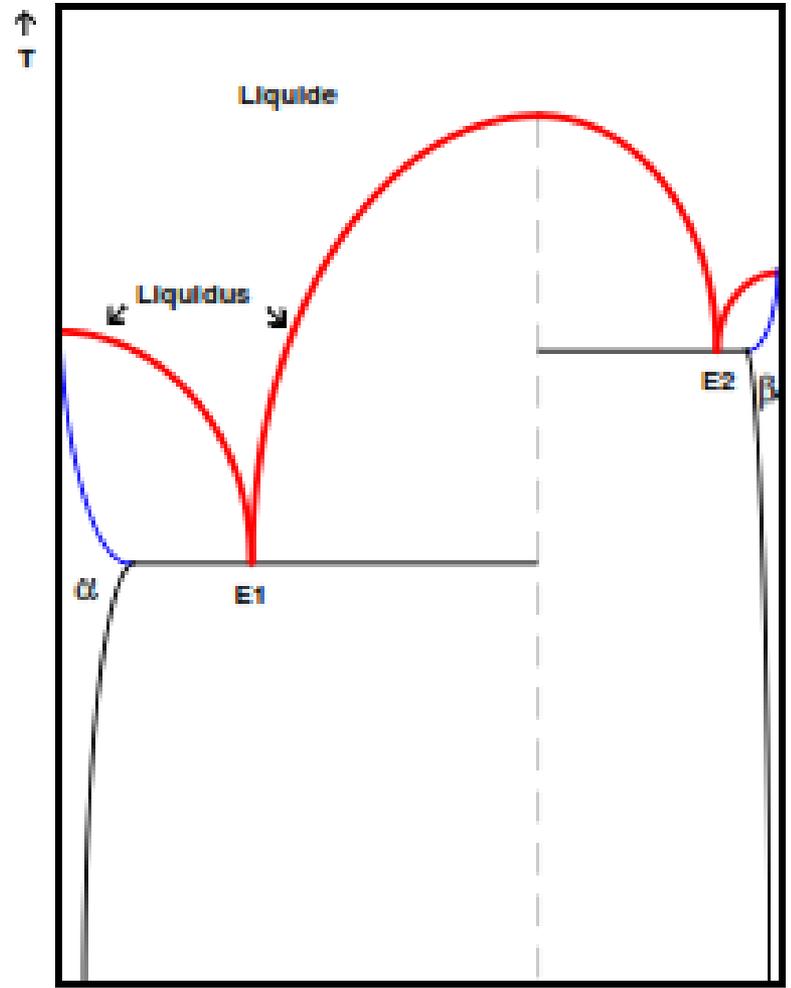
a) : Solubilité mutuelle complète



b) : Solubilité partielle



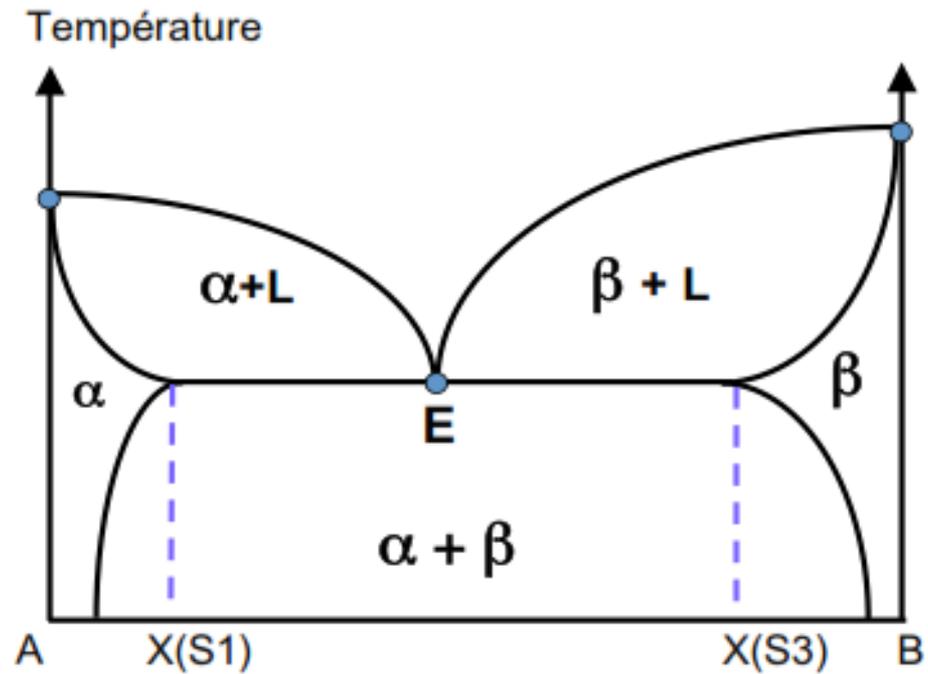
c) : Solution Solide Secondaire



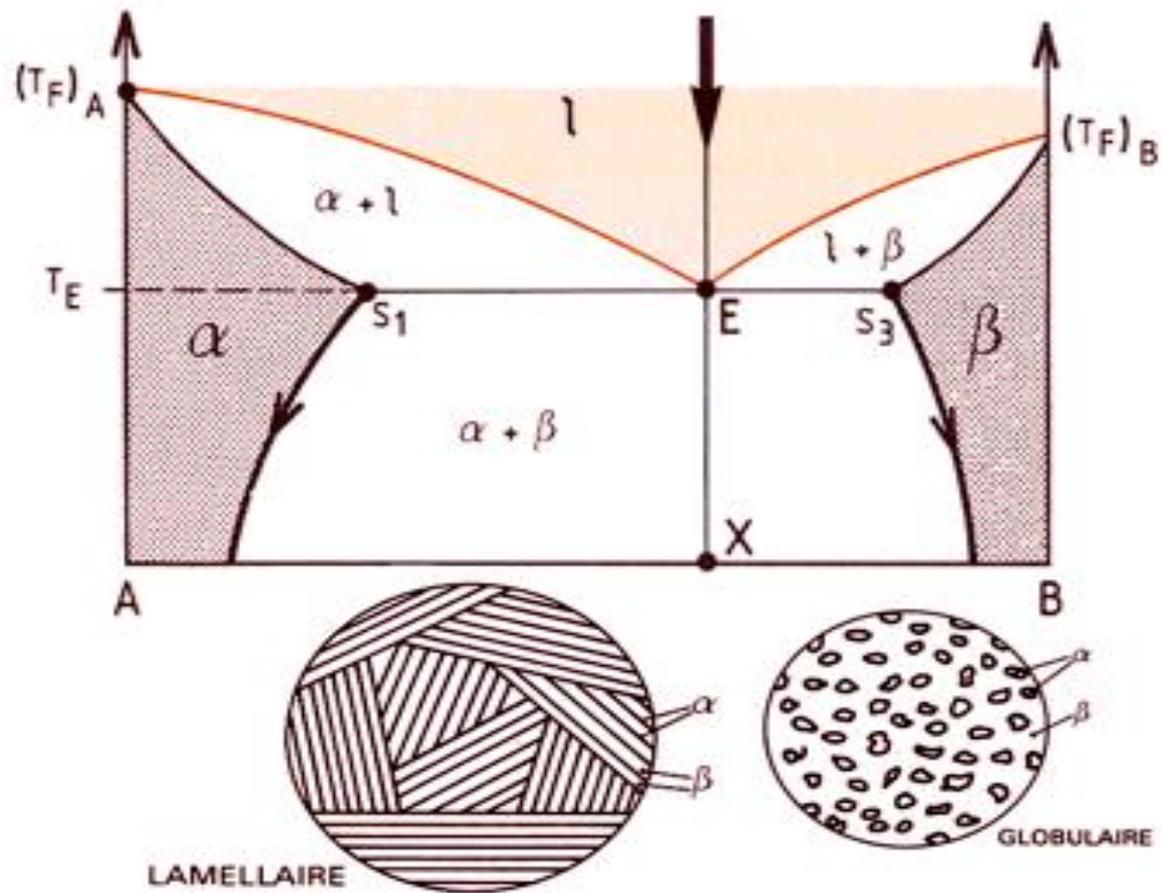
d) : Composé Défini  $AB_2$

# Diagrammes de phases et microstructures

- Diagramme avec eutectique



# Alliages avec $X = XE$



$T > T_E$  : état liquide

$T = T_E$  :  $\alpha(S_1)$  et  $\beta(S_3)$  : germination à partir du liquide.

**liquide E  $\Leftrightarrow$   $\alpha(S_1) + \beta(S_3)$  (+Q)**

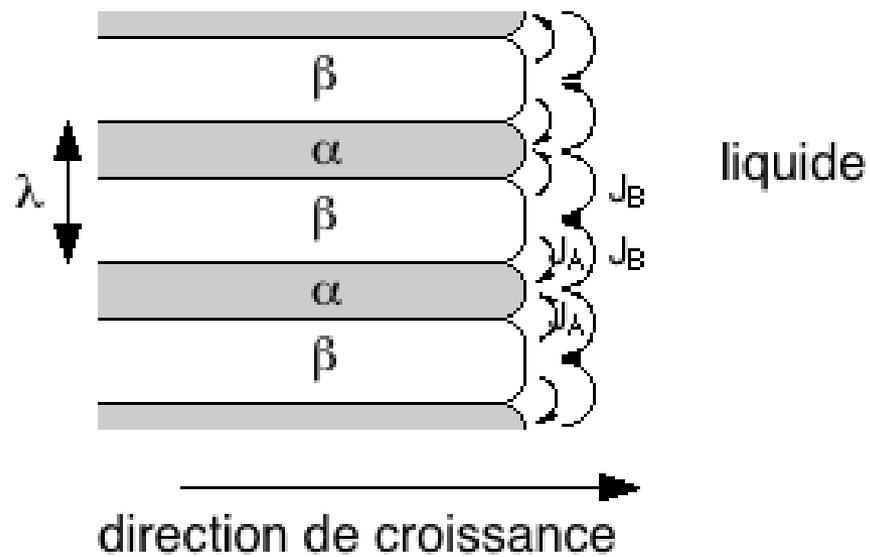
$T < T_E$  : deux phases  $\alpha$  et  $\beta$  - Règles de l'horizontale et des segments inverses

**Croissance eutectique : phase liquide qui donne naissance à deux phases solides  $\alpha$  et  $\beta$ .**

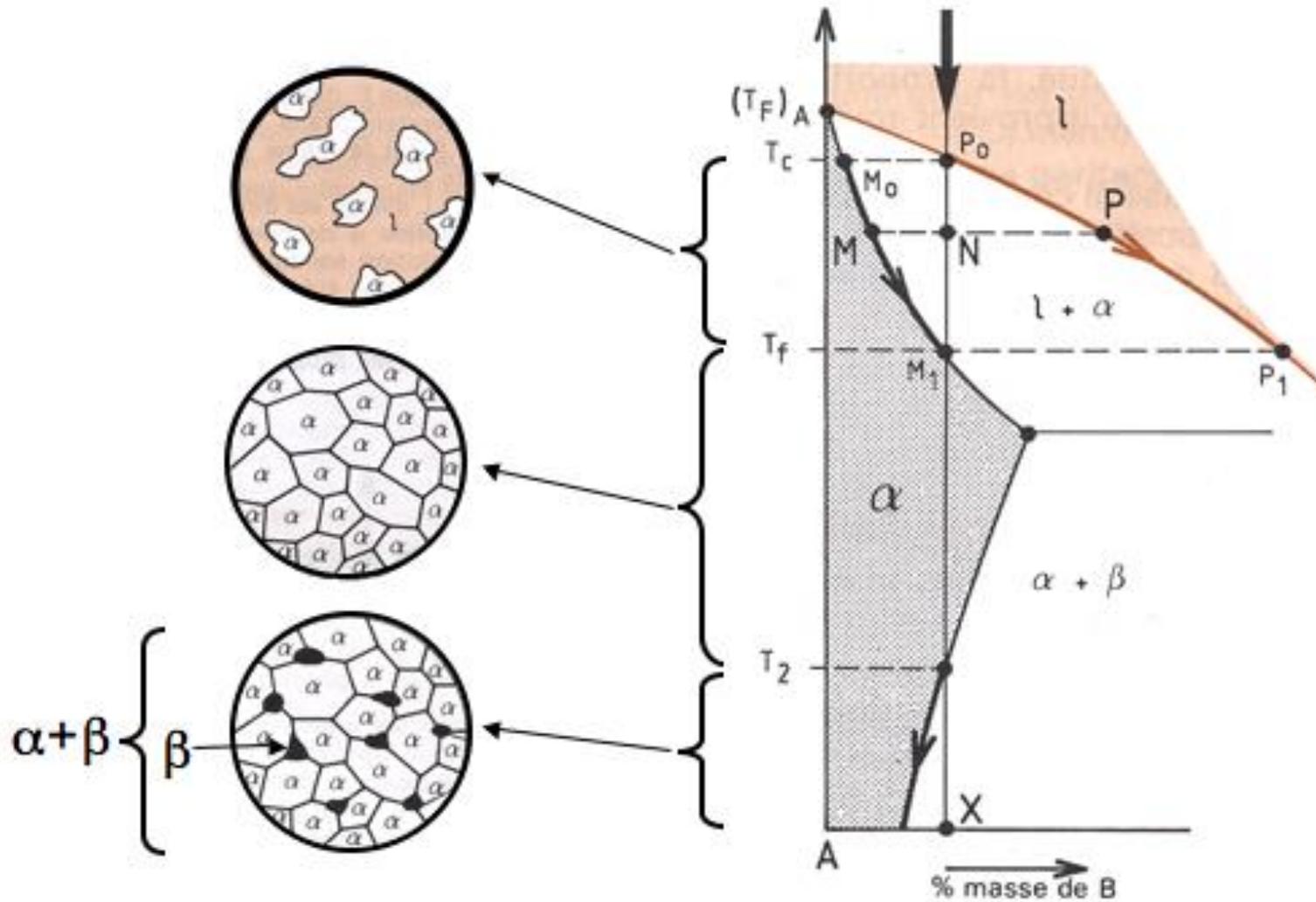
**Microstructure la plus courante : lamellaire.**

**Echange au niveau des fronts de croissance : élément A migre de  $\beta$  vers  $\alpha$**

**Et élément B migre de  $\alpha$  vers  $\beta$ .**



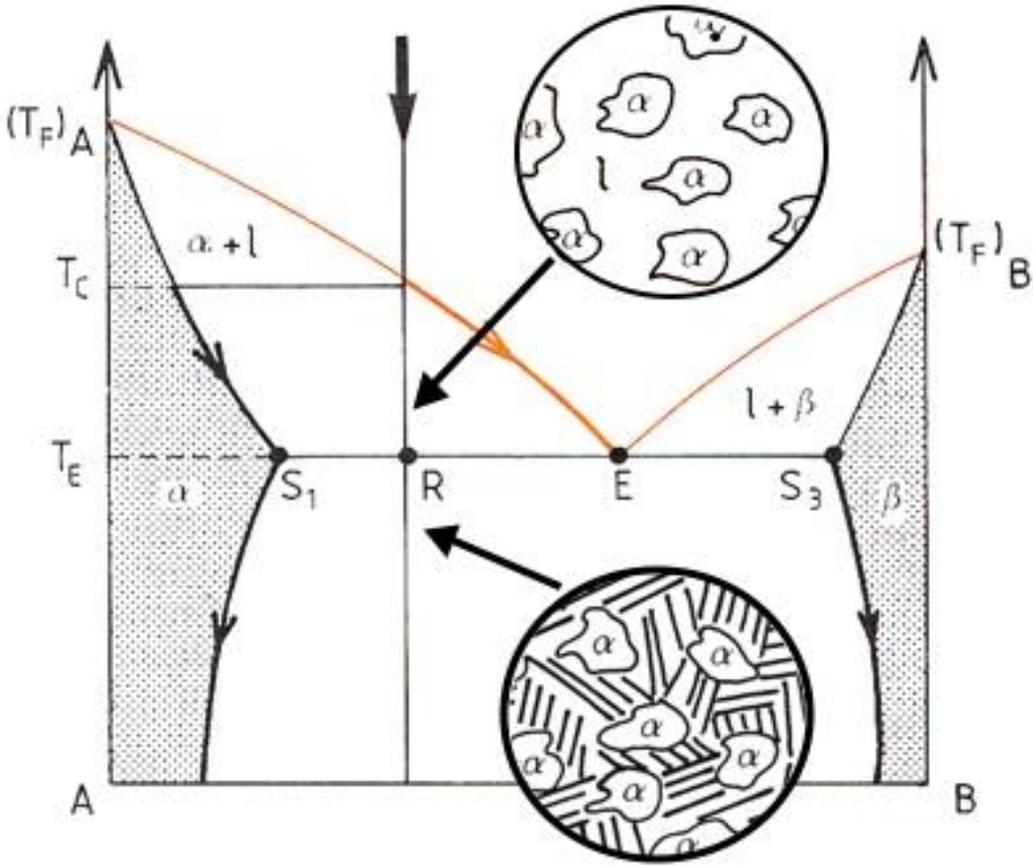
*Alliages avec  $X < X(S1)$*



Alliages avec  $X(S_1) < X < X_E$

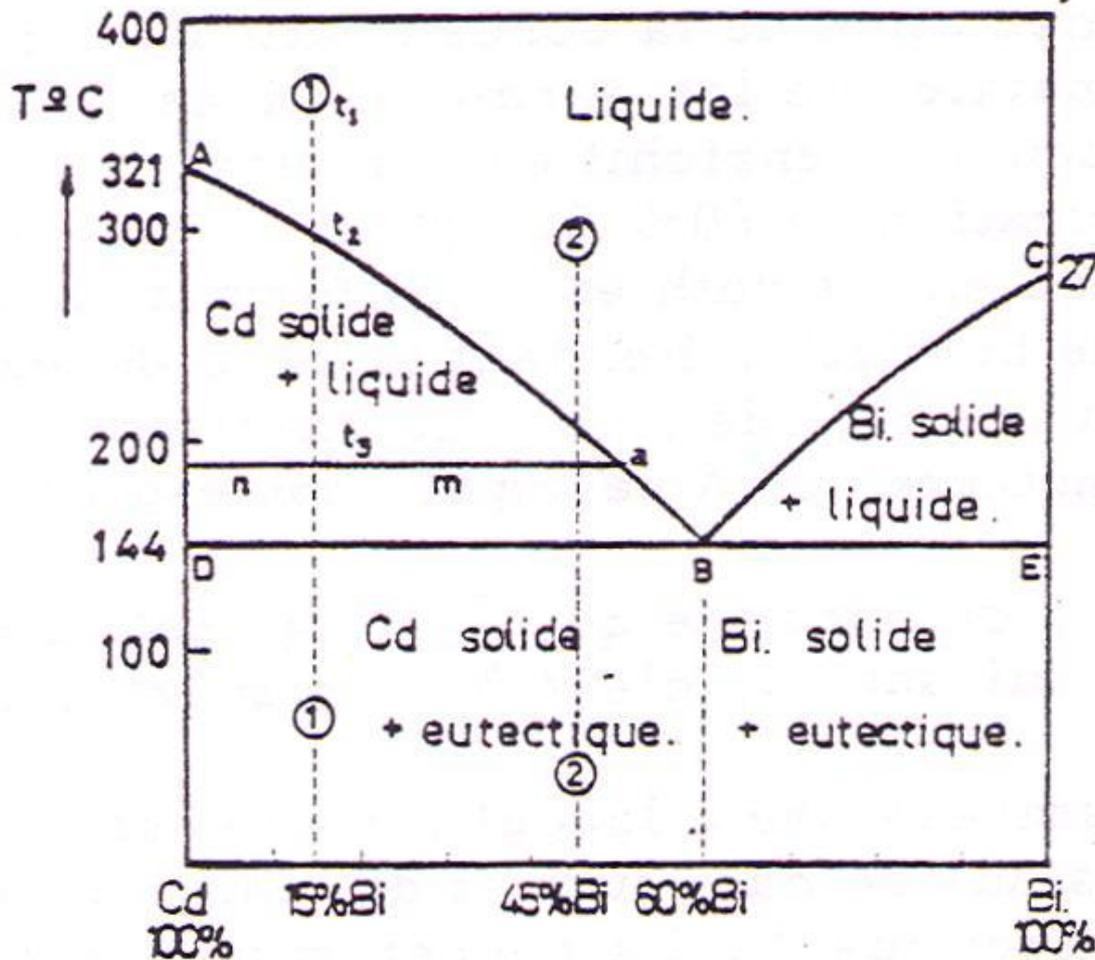
Alliages hypo-eutectiques

Concernés par la transformation eutectique

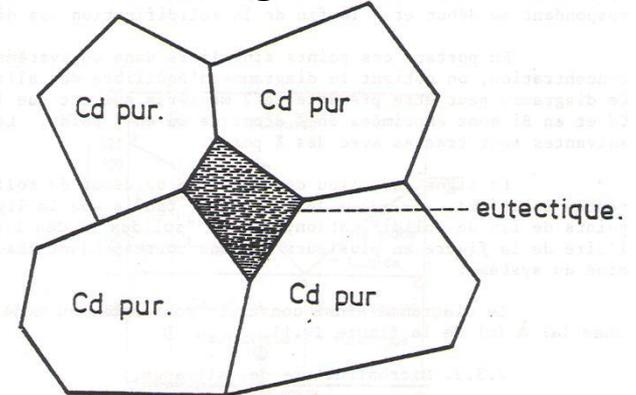


# Solubilité nulle

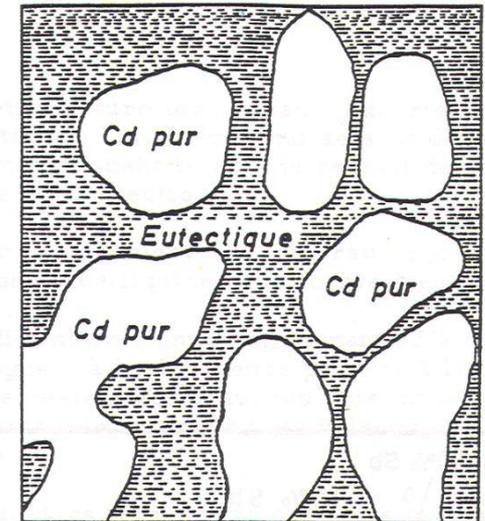
## Présence de l'eutectique



Alliage 1



Alliage 2

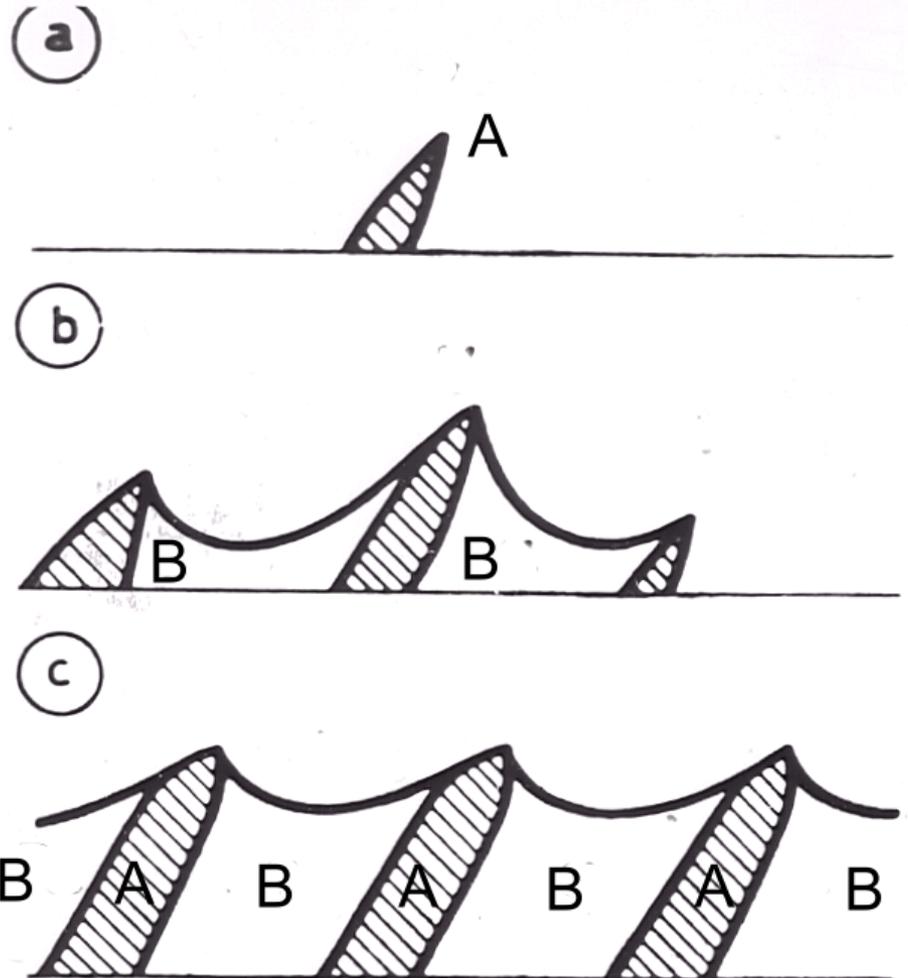


# Particularité des eutectiques

## Grande finesse des grains

Germination induite:

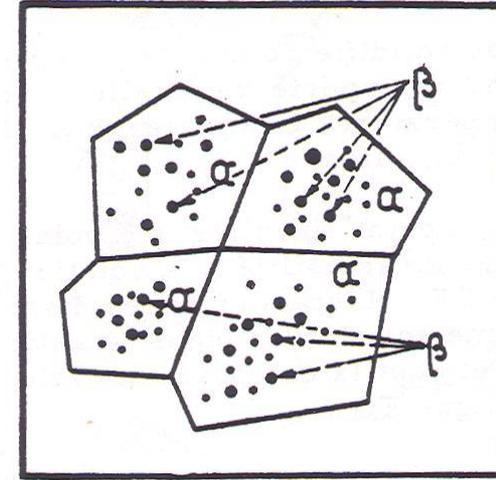
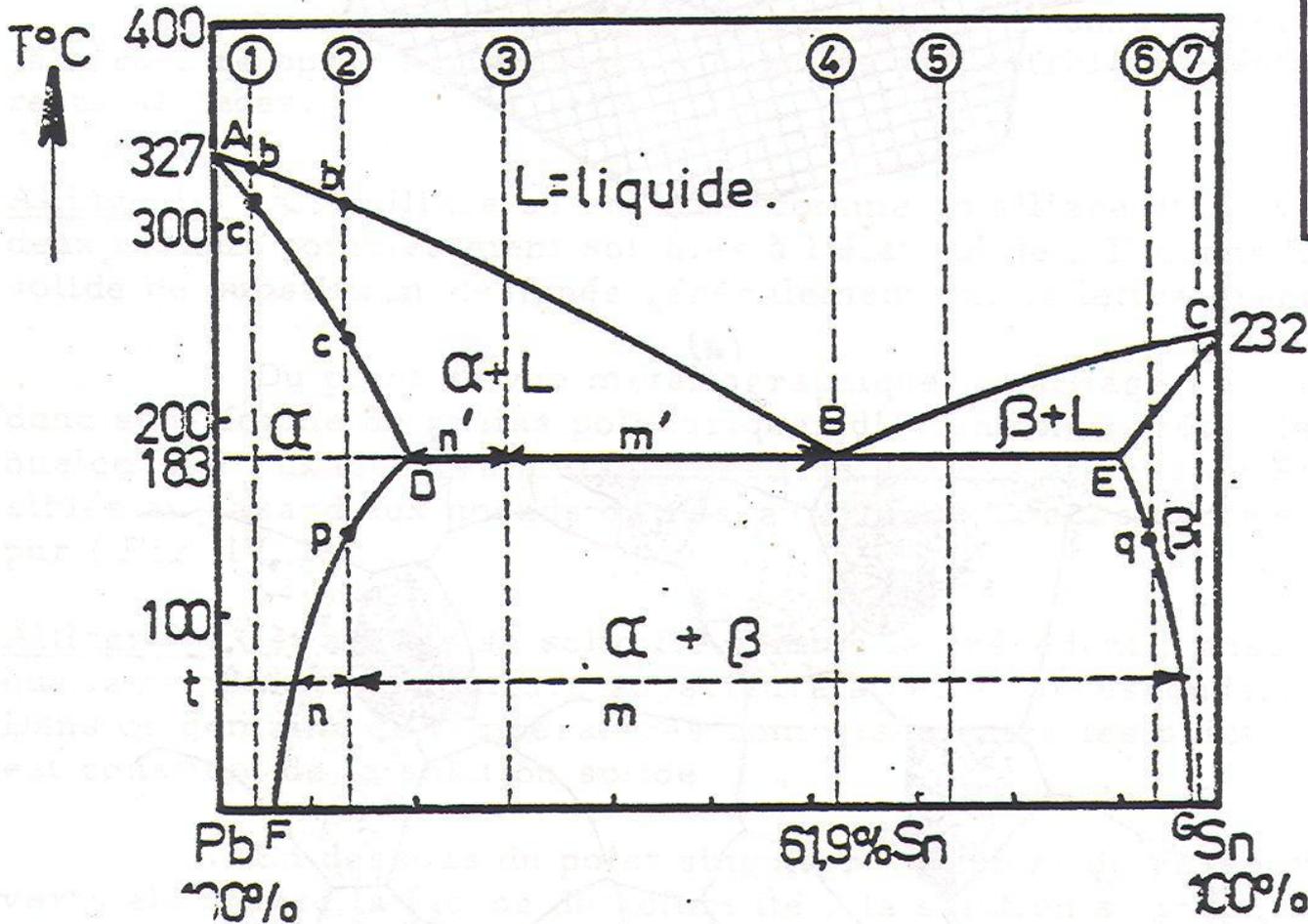
- Le germe de A rejette les atomes de B au voisinage.
- Ces atomes forment des germes de B, qui eux même rejette les atomes de A
- Etc...



# Solubilité partielle - eutectique

## Alliages 2 et 5

- Passage dans une lacune de solubilité
- Précipitation de la phase  $\beta$  dans  $\alpha$

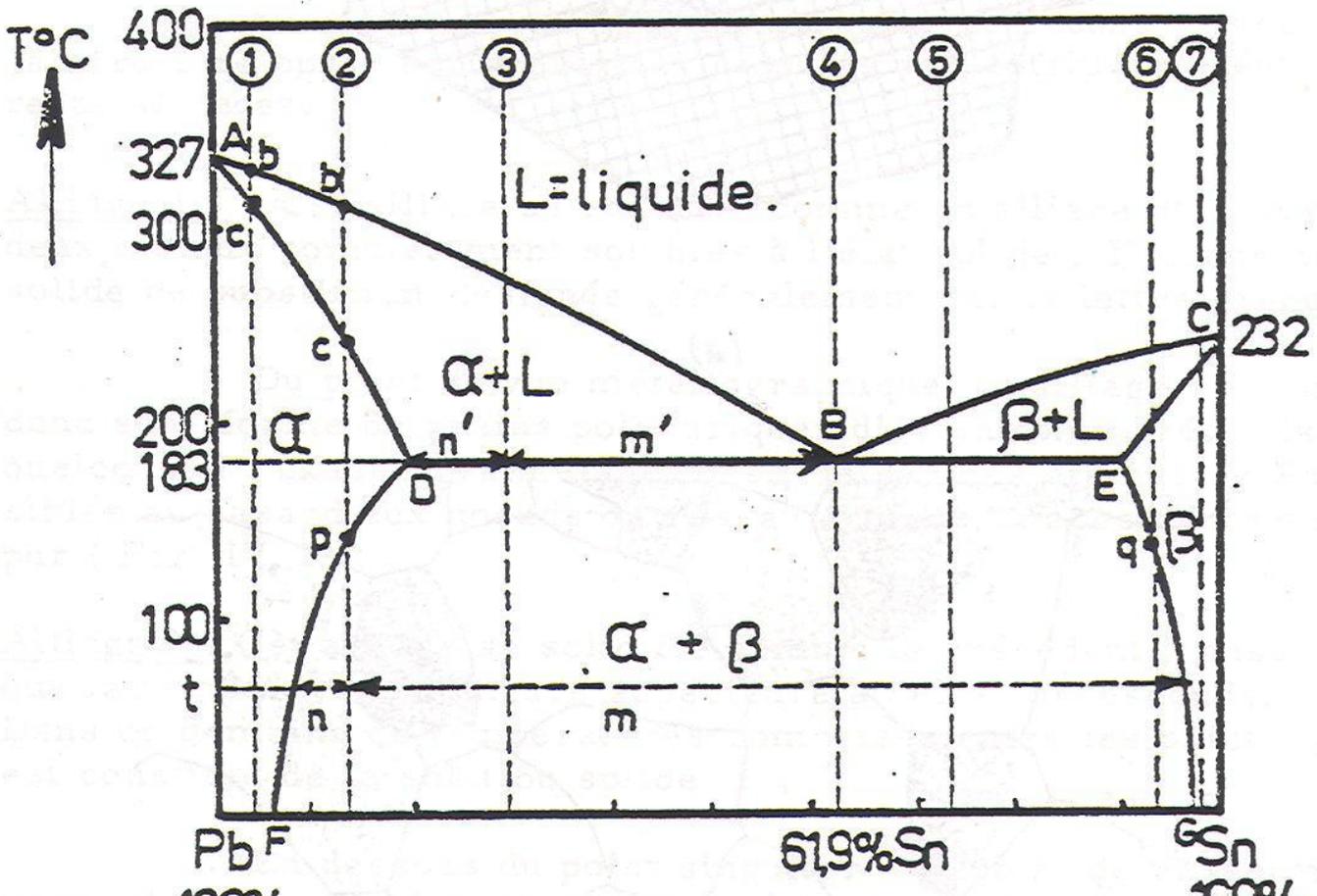


- Précipitation de la phase  $\beta$  dans  $\alpha$

- Alliages 1 et 7 : une solution
- Alliages 3 et 6 : une solution + eutectique
- Alliage 4 : eutectique
- Alliages 2 et 5 : transformation à l'état solide

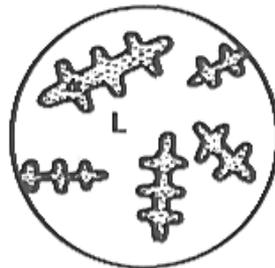
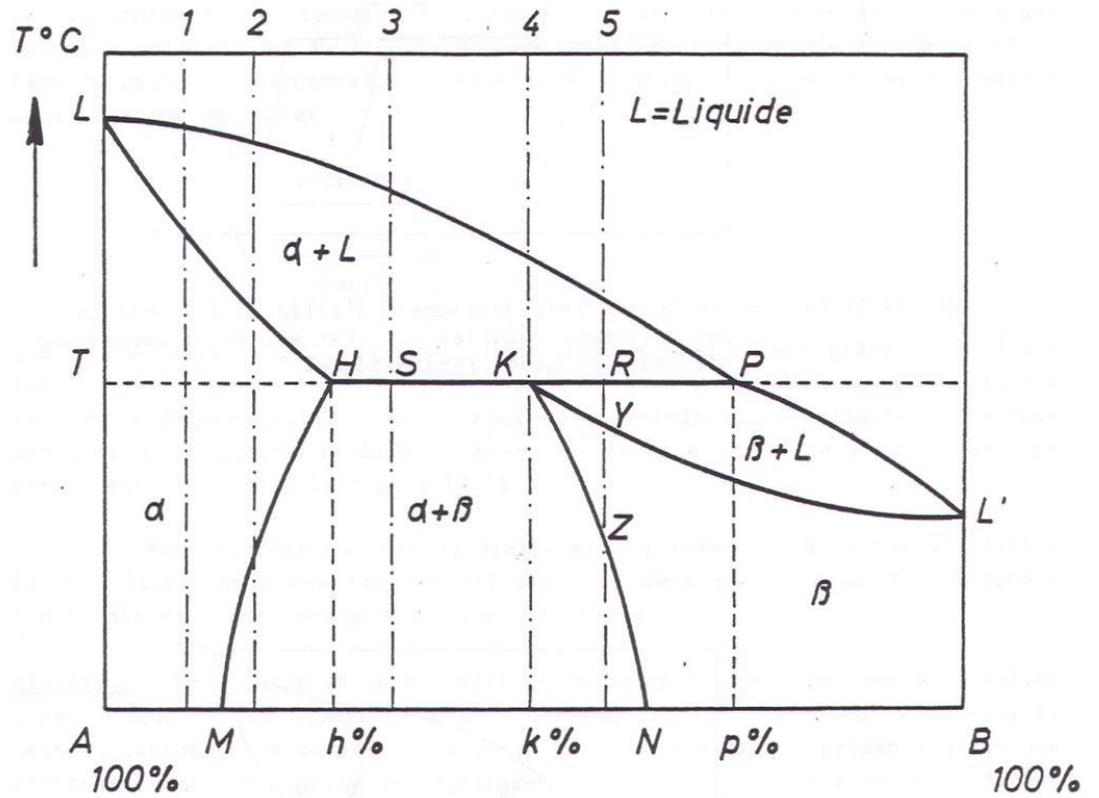
Passage dans une lacune de solubilité

– Précipitation d'une phase dans l'autre



# Réaction péritectique

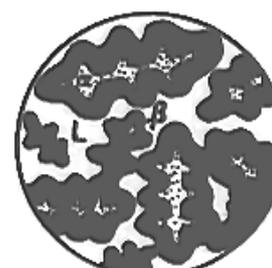
$L + \alpha \rightarrow \beta$



Cored  $\alpha + L$



$\alpha + \beta$  envelopes + L



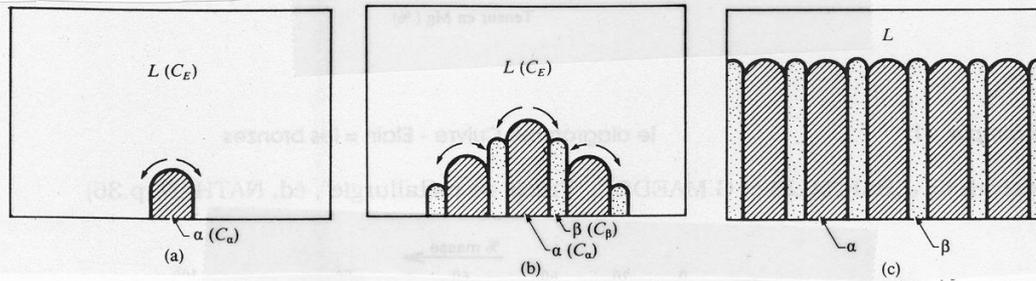
$\alpha + \beta + L$

## Microstructure des mélanges eutectiques

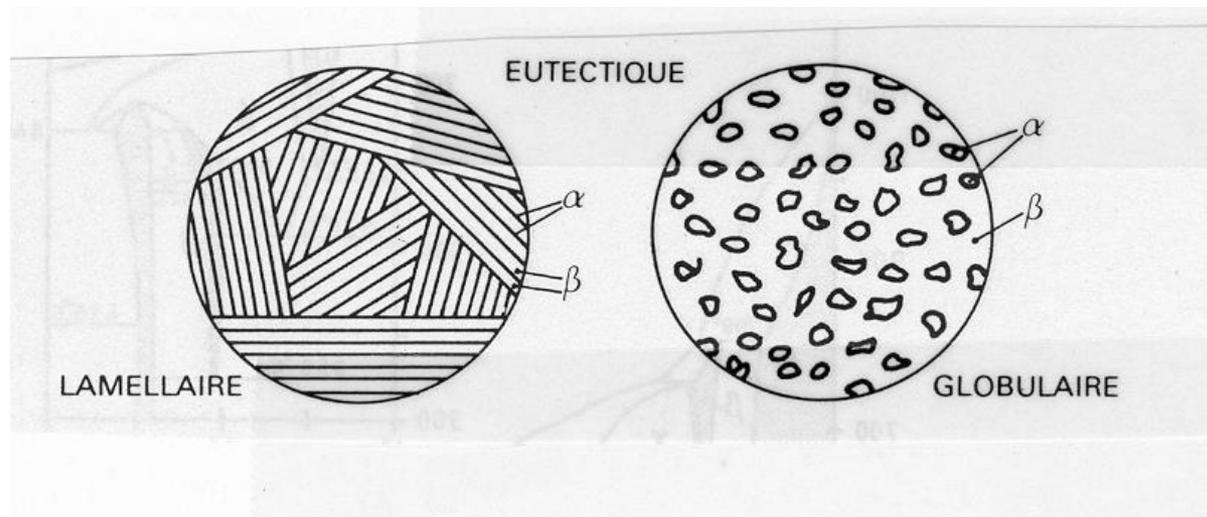
Pendant une réaction eutectique, 2 solides, l'un pauvre et l'autre riche en soluté B se forment à partir d'un liquide de composition homogène. Au niveau de l'interface de solidification, dans le liquide, il doit donc se produire une redistribution du soluté.

Ainsi, si un germe de solide  $\alpha$ , de composition  $C_\alpha < C_E$  (eutectique) apparaît dans le liquide, il devra rejeter du soluté B. Le liquide autour du germe  $\alpha$  s'enrichit donc en B ce qui favorise l'apparition d'une phase  $\beta$ , de composition  $C_\beta > C_E$ , dans son voisinage.

La formation de cette phase  $\beta$ , par ailleurs appauvrit le liquide environnant en soluté et l'enrichit donc en solvant. Ce phénomène favorise à son tour la formation de nouveaux germes d' $\alpha$ . Cette transformation constituée d'une succession d'étapes de cristallisation est schématisée sur la figure ci-dessous :



**Ce mécanisme de formation explique le fait que la microstructure eutectique soit un mélange intime et souvent régulier des 2 phases dont il est constitué. Selon les conditions de solidification, la nature du système et son niveau d'impuretés, un constituant eutectique peut avoir plusieurs types de morphologie : structure en lamelles ou en globules.**



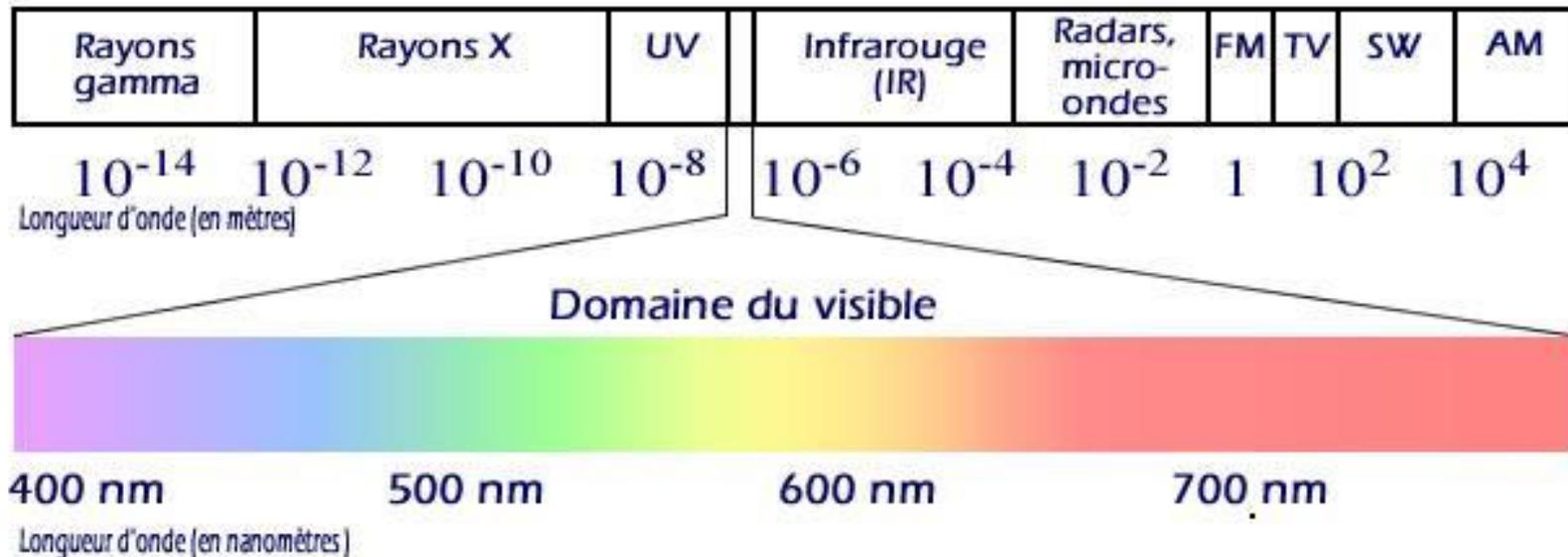
FIN DU CHAP 2

# **CHAP III**

## **Techniques de caractérisation**

# I : analyse radiocristallographique

## Rayons X La source : photon X



# Diffraction X

## Objectifs :

- **Qualitatif : identification des phases cristallisées**
  - **Quantitatif : estimation des proportions relatives des phases identifiées**
- **Applications cristallographiques : détermination des paramètres de mailles et de la position des atomes dans la maille.**

**Applications diverses : % de cristallinité, mesure des contraintes résiduelles, forme et dimension des cristaux...**

## Moyens

- **Source usuelle : Cuivre, Chrome, Molybdène**
- **Matériaux d'étude de : monocristal ou poudre**

- **Les différentes méthodes de diffraction des rayons X**

**Selon la nature du renseignement que l'on désire obtenir**

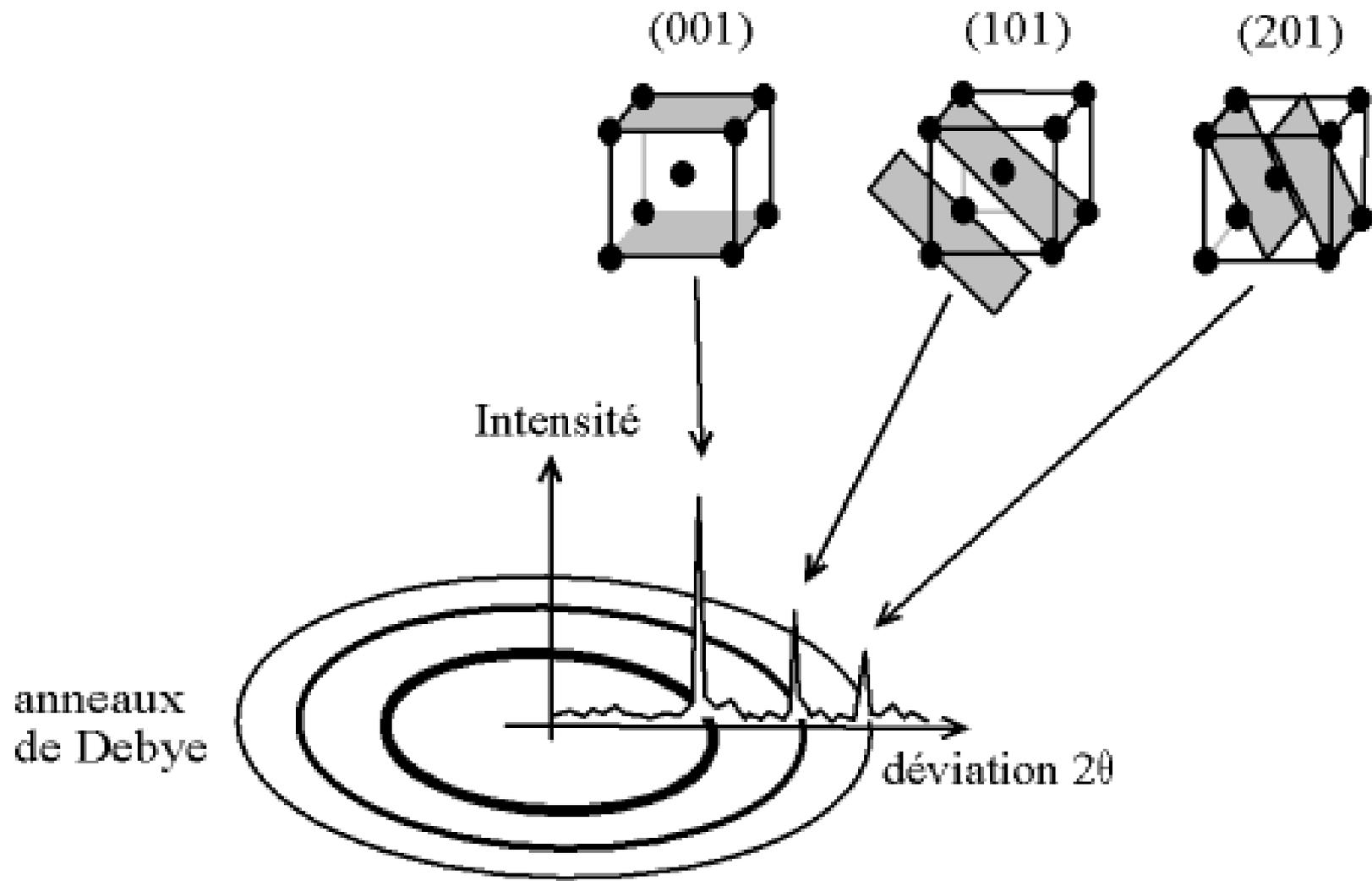
**- identification minéralogique simple ou structure cristalline - et selon la nature du matériau, différentes analyses sont possibles.**

**Les méthodes diffèrent selon qu'elles utilisent des rayons X polychromatiques ou monochromatiques.**

- **La méthode de Laue**
- **La méthode du cristal tournant**
- **La méthode des poudres ou de Debye Scherrer**



**voir cours: S5**

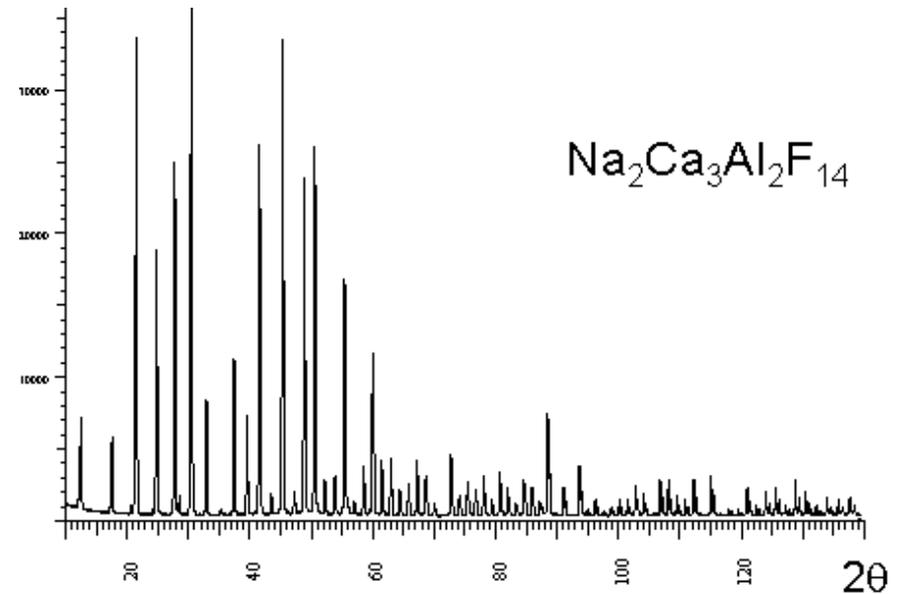
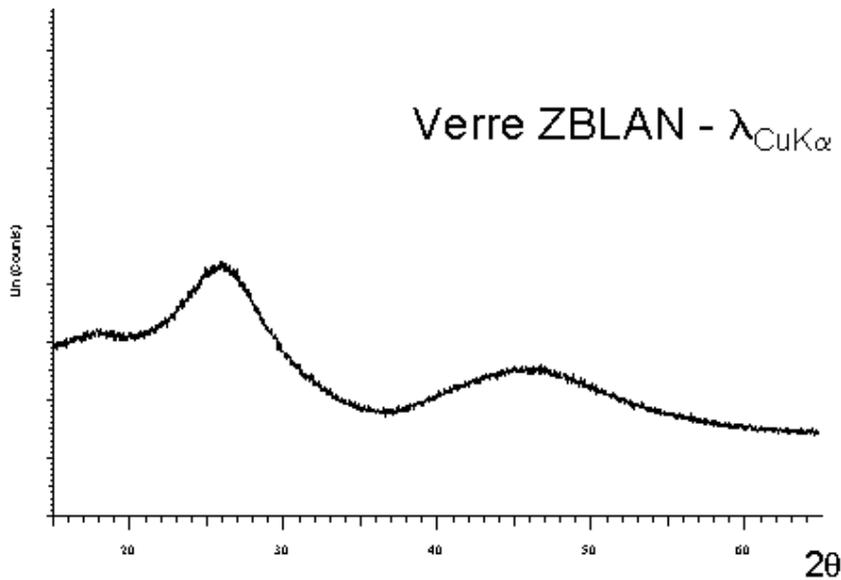


# Les applications de la diffraction : aspect qualitatif

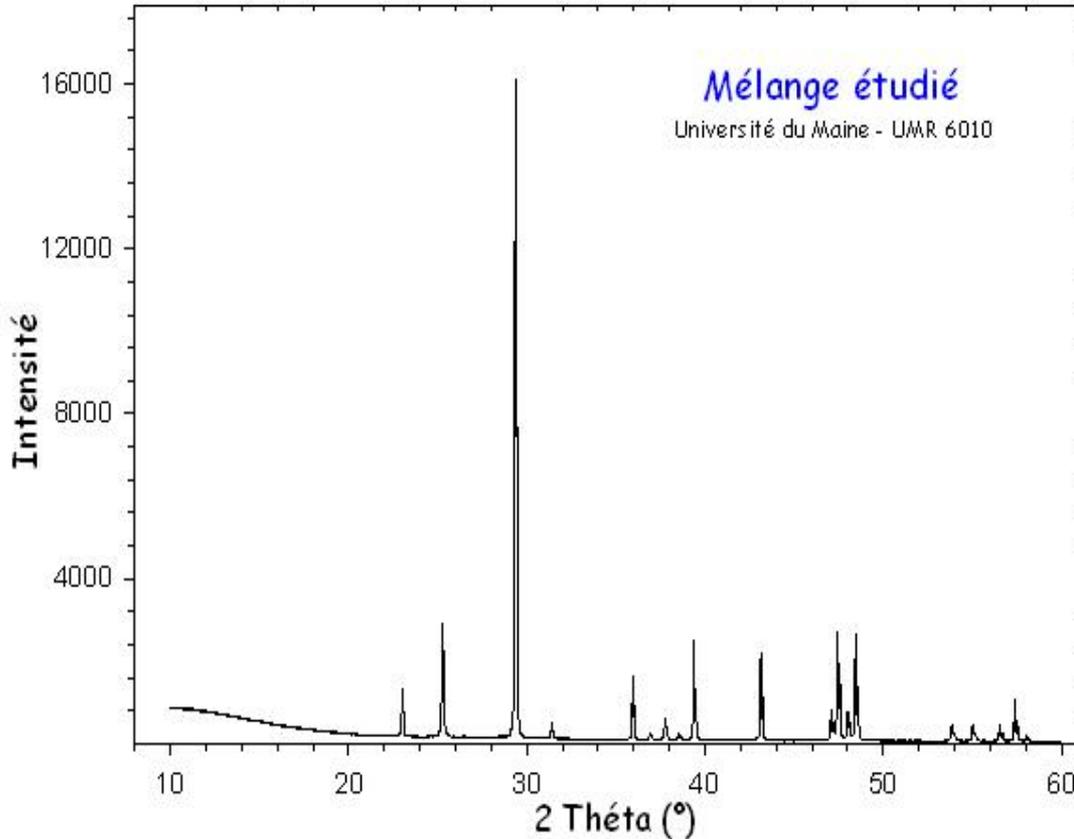
Le diffractogramme traduit l'interaction de l'énergie avec la périodicité du réseau cristallin :

- L'abscisse est un angle de diffraction caractéristique de distance réticulaire tq :  $d = \lambda / (2 \cdot \sin\theta)$  (loi de Bragg)
- L'ordonnée est une intensité caractéristique de la constitution de la maille

**Diffraction X  $\Rightarrow$  Reconnaissance de la nature cristallisé d'un échantillon**



# Diffraction X $\Rightarrow$ Identification d'un produit



**Les banques de données ICDD permettent d'identifier un produit connu**

**ICDD : International Center for Diffraction Data**

**JCPDS: Joint committee on Powder Diffraction Standards**

Pattern : 27 - 1402		Radiation = 1,540598		Quality : High					
Si Silicon		<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>hkl</i>					
Lattice : Face - centered cubic		3.13550	100	111					
S.G. : Fd3m (227)						1.92010	55	220	
$\alpha = 5,43088$						1.63750	30	311	
$Z = 8$						1.35770	6	4 00	
Mol. Weight = 28,09		1.24590	11	331					
Volume [CD] = 160,18		1.10860	12	422					
Dx = 2,329		1.045 20	6	511					
I/Icor = 4,70		0.96000	3	440					
Temp. of data collection : Pattern taken at 25(1) C.		0.91800	7	531					
Sample source or locality : This sample is NBS standard Reference		0.85870	8	620					
Material N° 640.		0.82820	3	533					
General comments : a0 uncorrected for refraction.									
Additional pattern : To replace 5 - 565 and 26 - 1481.									
Color : Gray.									
CAS : 7440 - 21 - 3									
*Natl. Bur. Stand . (U.S.) Monogr. 25, volume 13, page 35, (1976)									
primary reference.									
Radiation : CuK $\alpha$ 1		Filter : Monochromator crystal							
Lambda : 1,54060		d - sp : Diffractometer							
SS/FOM : F11=409(0,0021 ;13)		Internal standard : W							

82-0514      Quality: C	TiO <sub>2</sub>														
CAS Number:	Titanium Oxide														
Molecular Weight: 79.90	Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)														
Volume[CD]: 61.51	Ref: Lacks, D.J., Gordon, R.G., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 48, 2889 (1993)														
Dx: 4.314      Dm:															
S.G.: P4 <sub>2</sub> /mnm (136)															
Cell Parameters:															
a 4.508      b                      c 3.027															
α                      β                      γ															
I/I <sub>cor</sub> : 3.43															
Rad: CuKα1															
Lambda: 1.54060															
Filter:															
d-sp: calculated															
ICSD #: 074532															
Mineral Name:															
Rutile															
	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l	2θ	Int-v	h	k	l
	27.968	100	1	1	0	61.188	14	0	0	2	76.063	1	3	2	0
	35.700	58	1	0	1	65.415	12	3	1	0	79.050	2	2	1	2
	39.967	9	2	0	0	66.214	1	2	2	1	83.607	7	3	2	1
	41.089	25	1	1	1	68.584	18	1	1	2	86.235	5	4	0	0
	44.926	9	2	1	0	69.823	32	3	0	1	89.154	12	2	2	2
	54.655	86	2	1	1	73.350	2	3	1	1	89.584	2	4	1	0
	57.803	25	2	2	0	75.620	4	2	0	2					

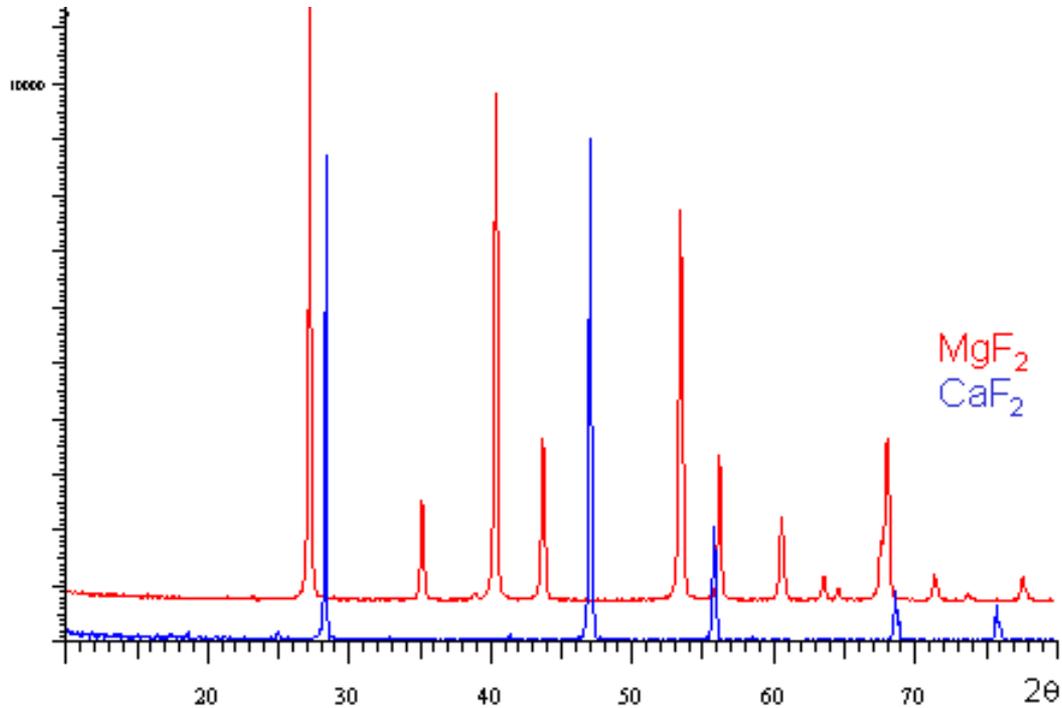
**Exemple de fiche identitaire d'un produit**

## Plusieurs banques de données : pour identification

- ◆ **Banque ICDD : CD-ROM rassemblant environ 65000 spectres de poudres de référence**
  
- ◆ **Banque ICSD (Inorganic Crystal Structure Data): sur CD-ROM, contient environ 42000 phases dont les structures ont été déterminées sur monocristal ou sur poudre. Les coordonnées atomiques sont fournies (sauf pour environ 3000 phases)**

- ◆ **Banque CSD (Cambridge Structural Databank) sur CD-ROM**  
contient des données pour environ 160000 entrées pour les petites molécules organiques et les composés organométalliques
- ◆ **Banque NIST Crystal Data : sur CD-ROM, contient environ 200000 entrées correspondant à 60000 phases uniques (inorganique/organique)**
- ◆ **Banque CRYSMET est une compilation de données concernant des phases métalliques**
- ◆ **Banque PDB (Protein Data Bank de Brookhaven, 5400 entrées)**

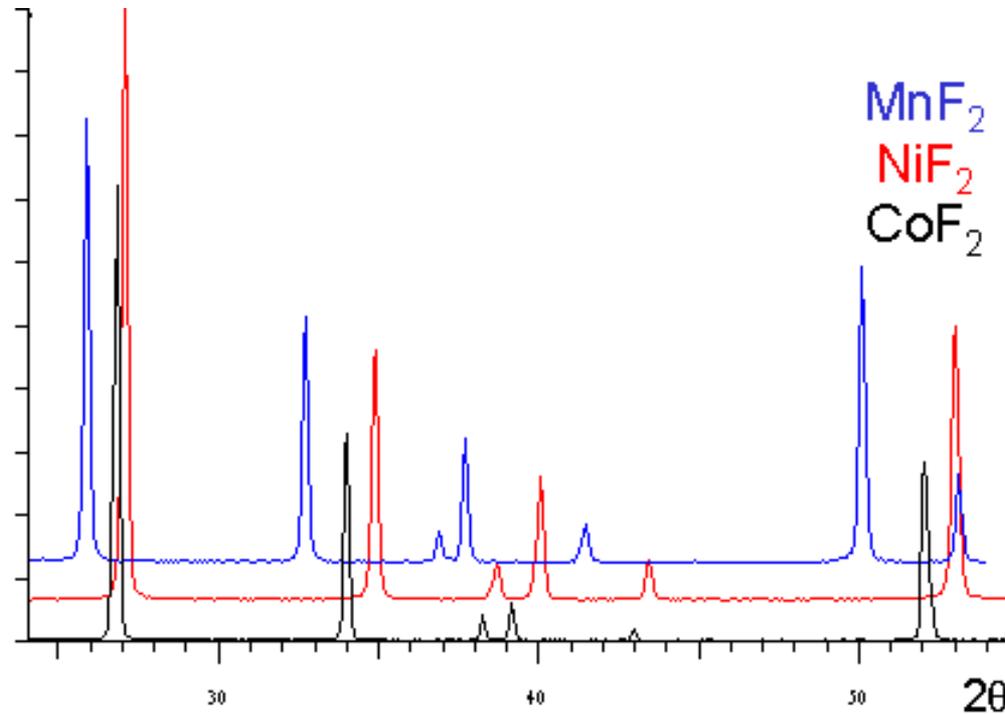
**Le nombre et la position des pics dans le diffractogramme sont un reflet de la maille cristalline**



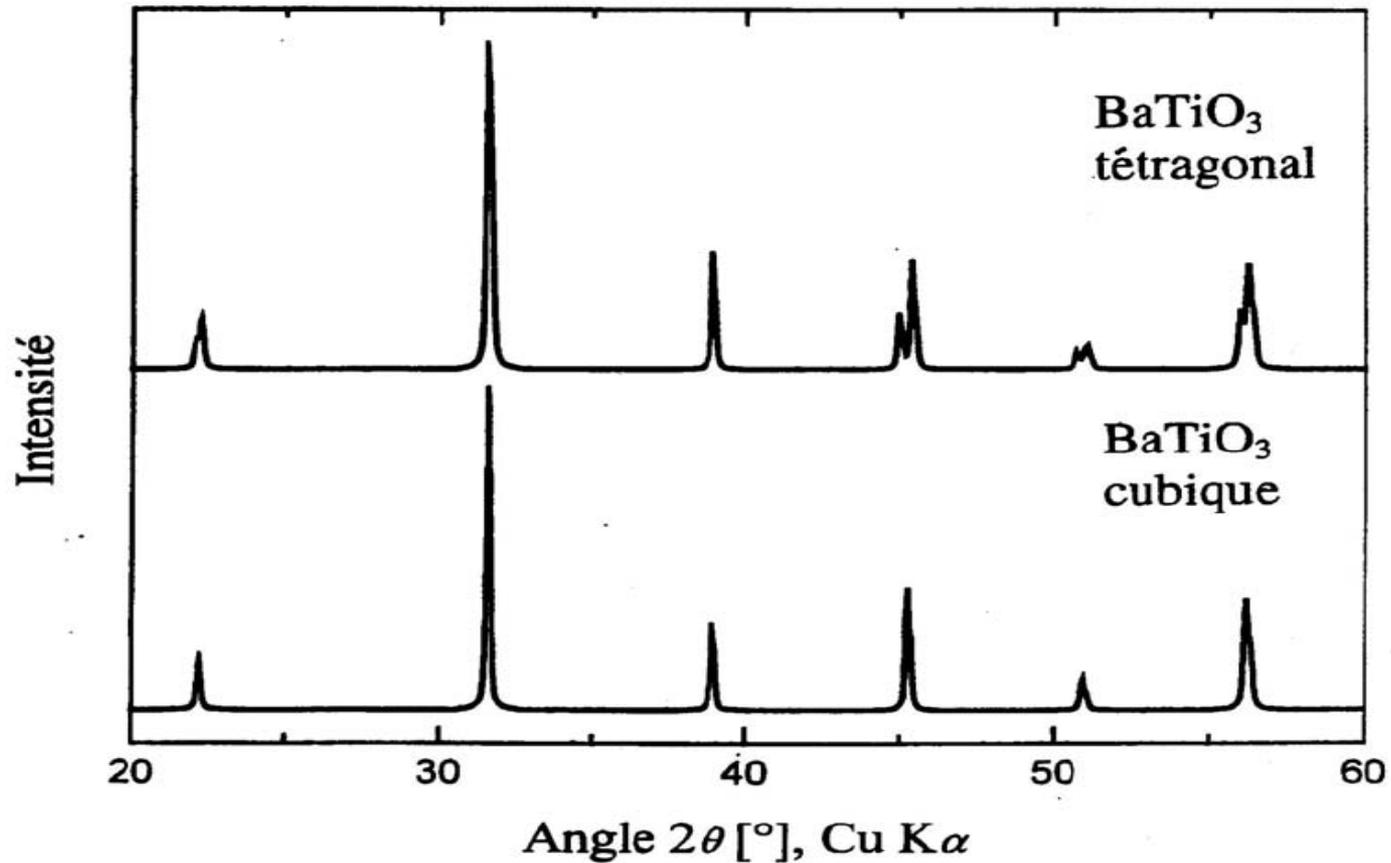
**CaF<sub>2</sub> = structure fluorine**

**MgF<sub>2</sub> = structure rutile**

**La position et l'intensité des pics sont le reflet du contenu de la maille (paramètres de maille, nombre et nature des atomes)**



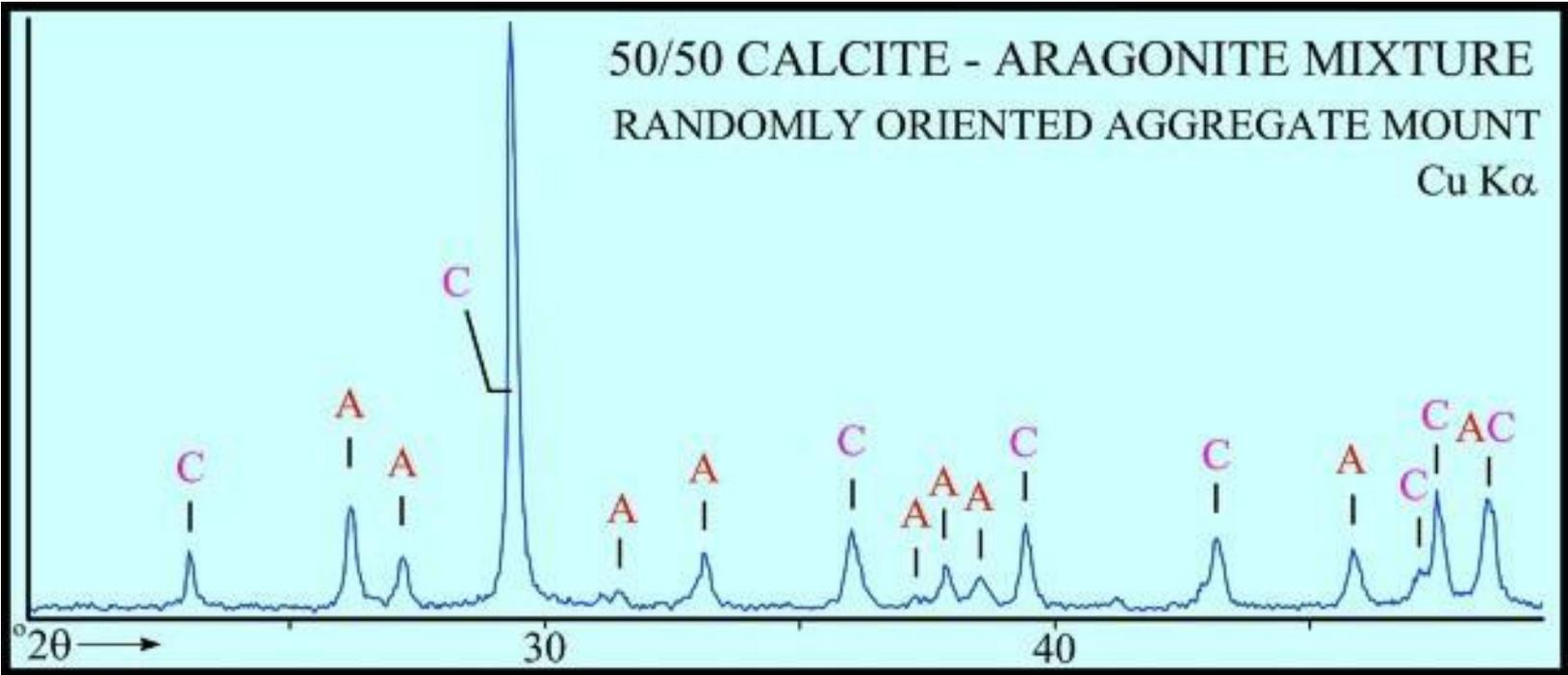
**Ces 3 composés ont la même structure :  
on retrouve la même série de pics**



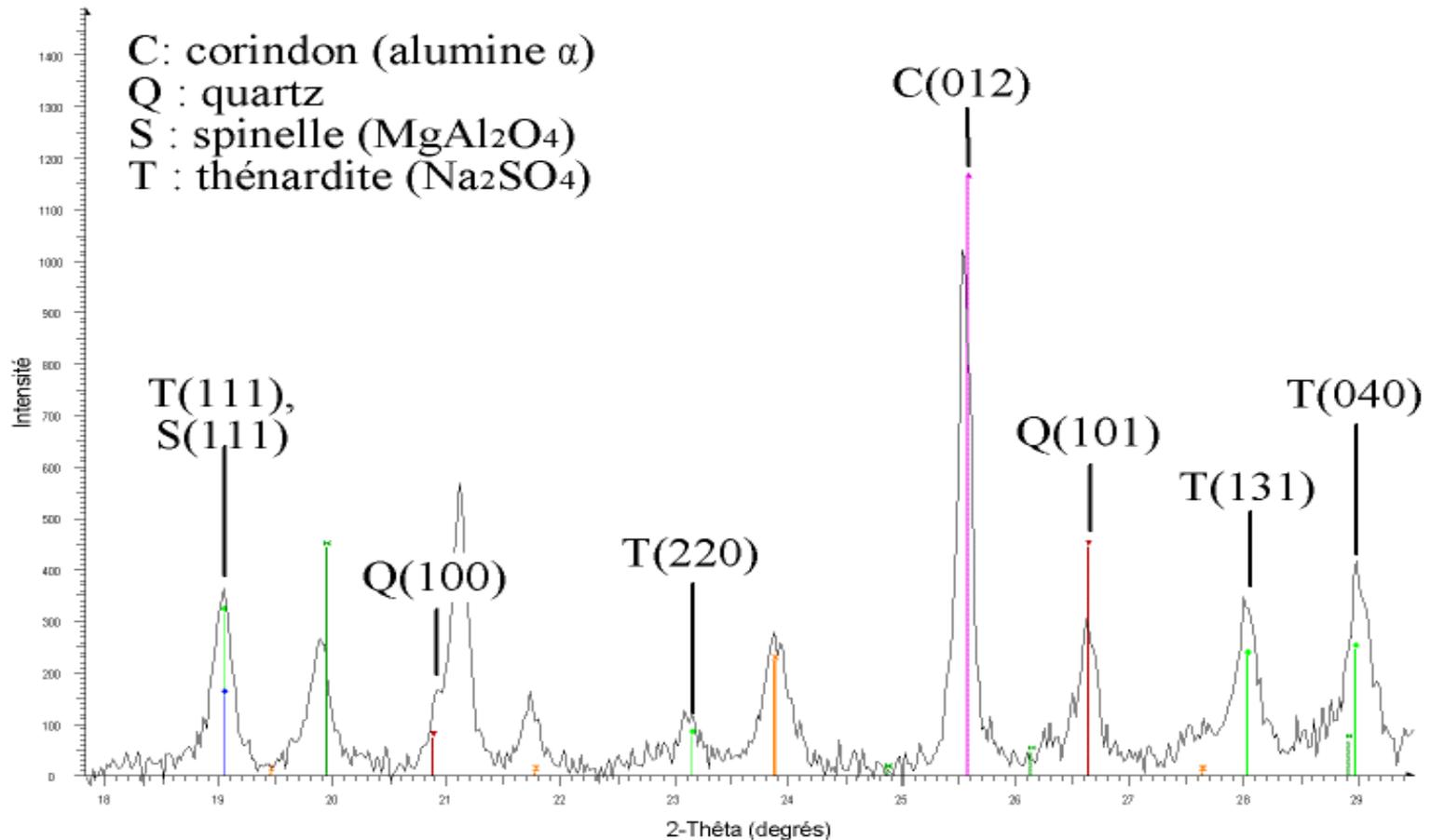
**Ce composé cristallise dans 2 structures distinctes**

**Le diffractogramme permet d'identifier la structure obtenue.**

L'identification d'un mélange peut être une opération simple si toutes les substances du mélange sont déjà connues et identifiées.



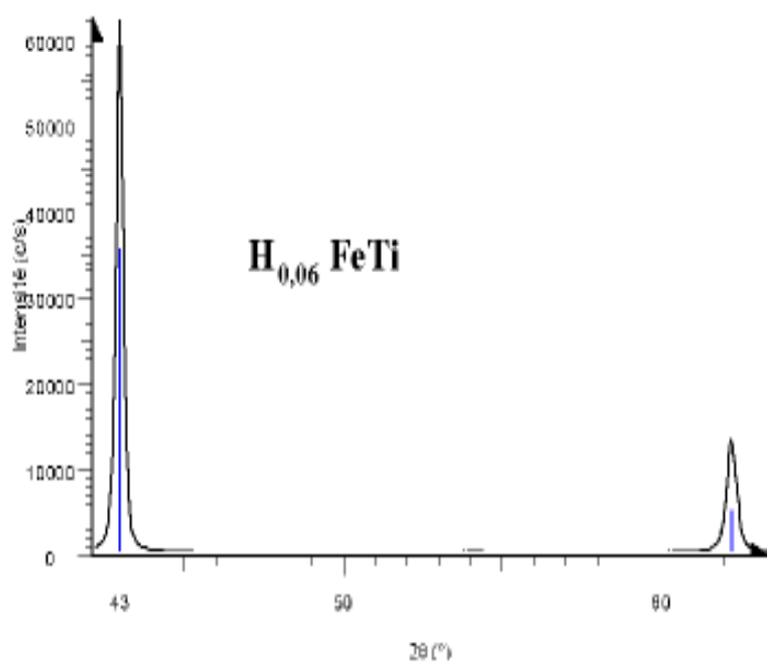
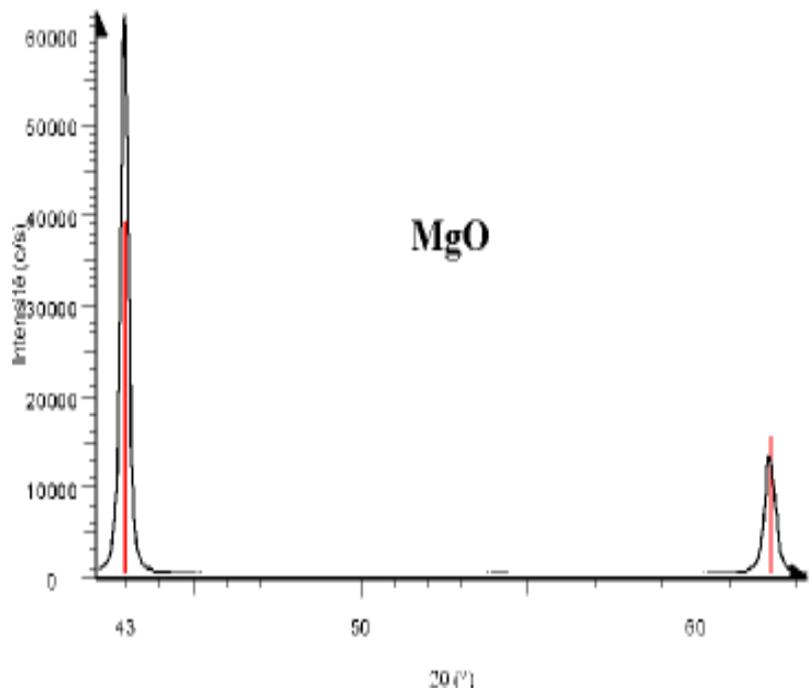
**Le diffractogramme est considéré comme expliqué si chaque pic visible correspond à un pic d'une des fiches sélectionnée**



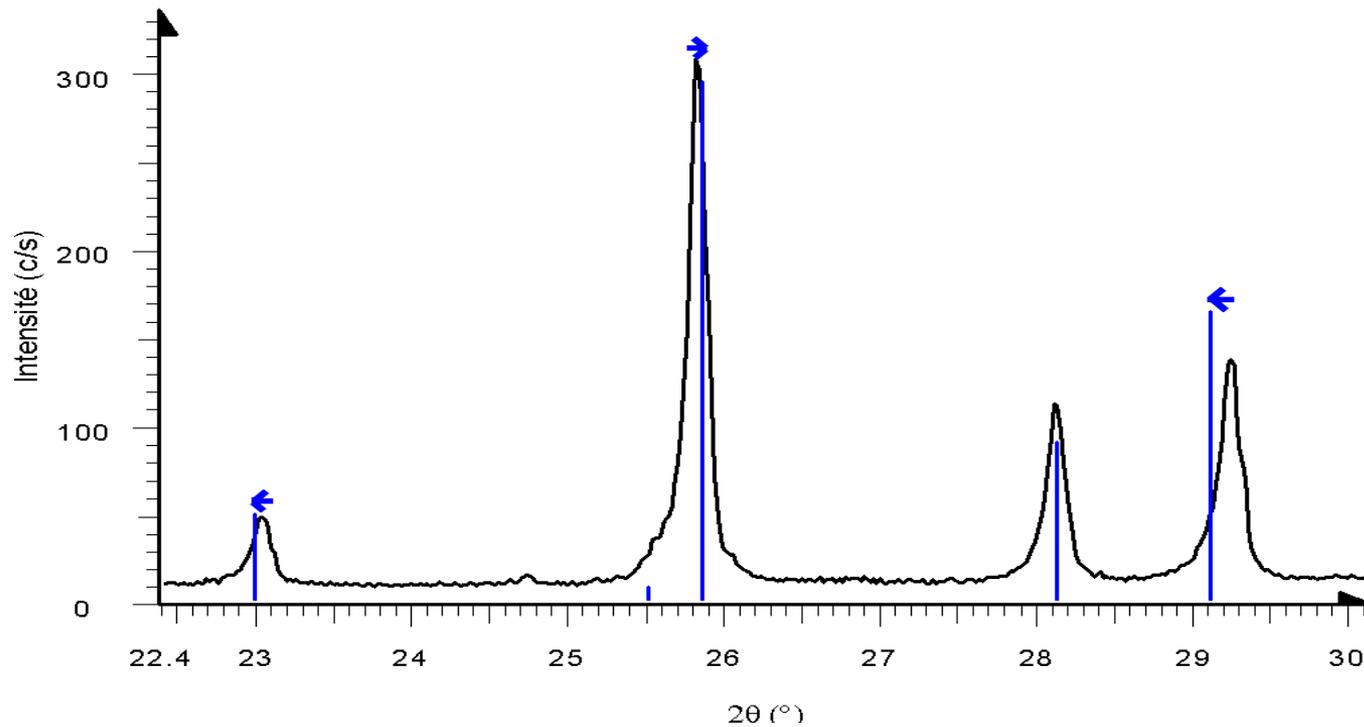
**L'identification des phases peut être compliquée en raison de possible décalages de pics, de variation des hauteurs relatives, de la faible quantité de certaines phases, de possibles superpositions de pics et de signatures semblables (isotypes). L'analyse des phases d'un échantillon repose donc sur trois points importants :**

- ◆ une mesure de qualité (bonne préparation de l'échantillon, bons paramètres de mesure, appareil bien réglé)**
- ◆ une base de données de signatures adaptée au problème ("complète" dans le cas d'un échantillon totalement inconnu) et un algorithme de présélection performant**
- ◆ la compétence et l'expérience de l'utilisateur pour le choix des phases.**

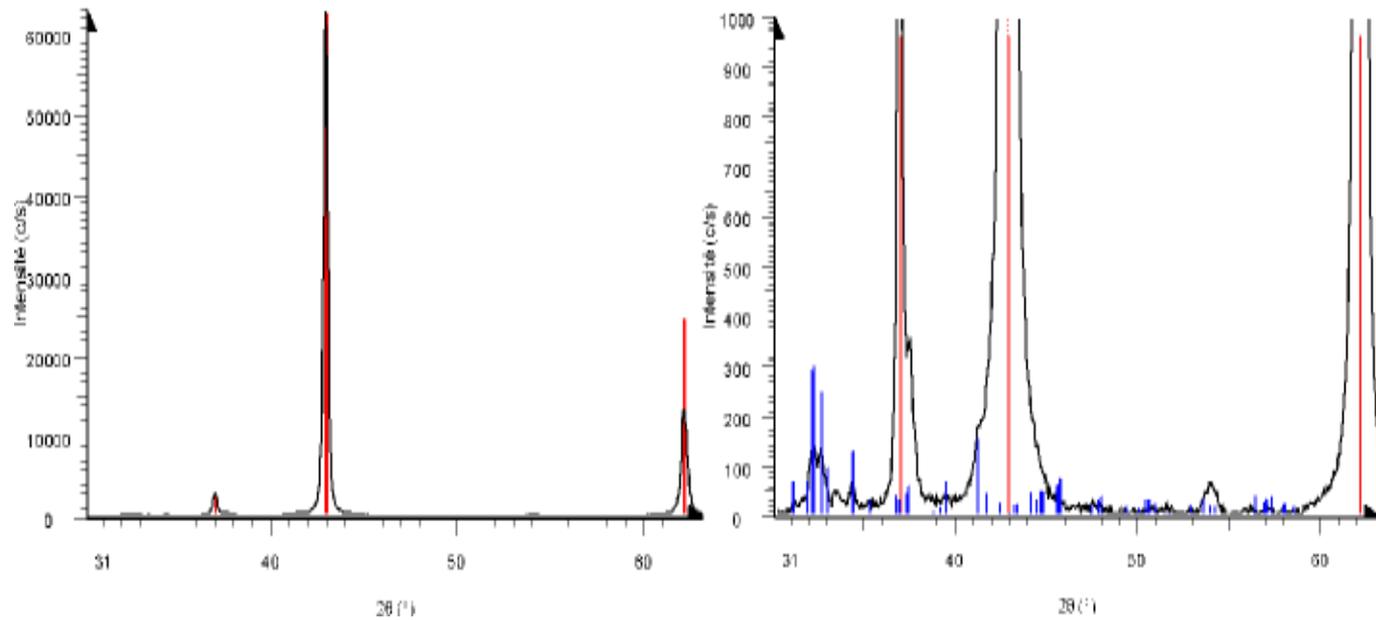
# la ressemblance entre les signatures de plusieurs phases



**un décalage des pics, le diffractogramme est décalé en  $2\theta$  par rapport aux signatures**



**une phase est présente en petite quantité**



## **Diffraction X : *Détermination d'une structure inconnue***

**Pour déterminer une structure il faut :**

- ◆ **Identifier la maille ( tous les paramètres )**
- ◆ **Préciser le système cristallin et le groupe d'espace**

- ◆ **Remonter aux coordonnées atomiques du motif**
  - **Initialement fait uniquement par diffraction sur monocristal (compliqué à obtenir),**
  - **Actuellement peut être obtenue avec plus ou moins de précision en diffraction des poudres**
  
- ◆ **Plusieurs programmes de détermination de structure sur poudres :**  
**Xperth - TREOR – ICTO – DICVOL , fullprof,..**

## ***II : Analyses thermiques***

## **II : Analyses thermiques**

### **Principes de l'analyse thermique (A.T.)**

**Quand les matériaux subissent une chauffe, ils subissent un certain nombre de changements :**

<b>Cristal 1</b>		<b>cristal 2</b>
<b>Solide</b>		<b>liquide</b>
<b>Solide</b>	<b>⇒</b>	<b>vapeur</b>
<b>Amorphe</b>		<b>cristal</b>
<b>Fragile</b>		<b>ductile</b>
<b>Composition 1</b>		<b>composition 2</b>

**Les principales techniques utilisées sont les suivantes :**

- **Analyse Thermogravimétrique (ATG).**
- **Analyse Thermique Différentielle (ATD)**
- **Analyse enthalpie-métrique différentielle (A.E.D.)  
ou differential scanning calorimetry (D.S.C.)**
  
- **Thermodilatométrie**
- **Analyse thermomécanique TMA, DMA**

**Méthodes  
associées à une  
variation de  
masse et ou de  
température**

**Méthodes  
associées à un  
changement de  
dimension**

# II-1 ATG

## principe

Technique dans laquelle la variation de masse d'un échantillon est enregistrée en fonction du temps ou de la température, alors que la température est elle-même programmée

$$\Delta m = f(t)$$

$$\Rightarrow \Delta m = h(T)$$

$$T = g(t)$$

La plupart des phénomènes se traduisent par des variations de masse:

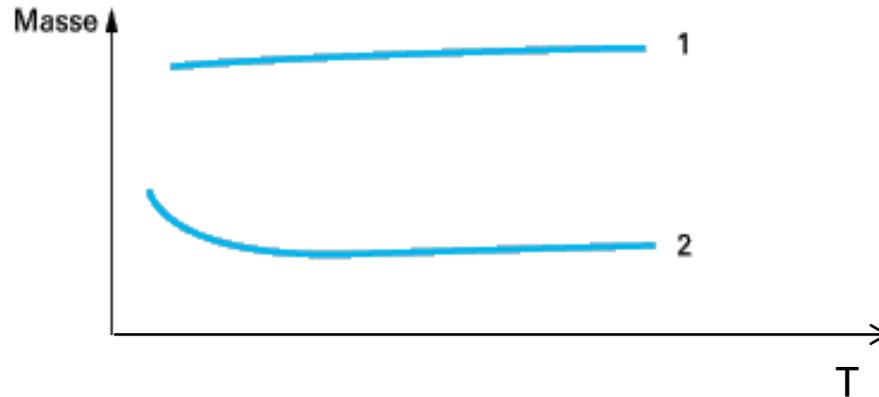
$\Delta m < 0$  :

désorption, évaporation, sublimation, décomposition, corrosion avec formation d'un composé volatil, certaines réactions chimiques

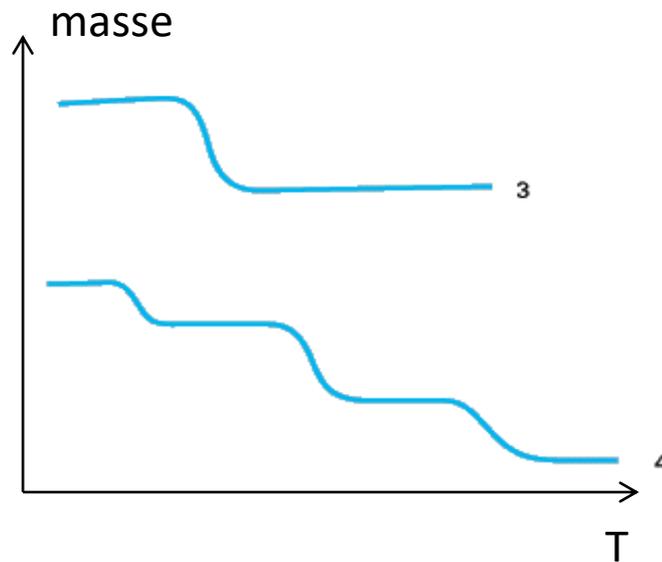
$\Delta m > 0$  :

adsorption, fixation d'un constituant de l'atmosphère (oxydation, chloration, fluoration, ...), certaines réactions chimiques

## Familles de courbes TG qui peuvent être observées

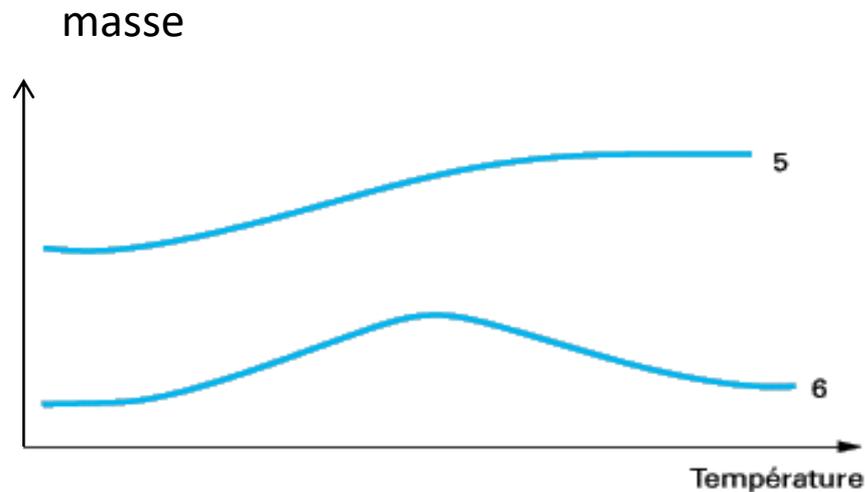


- **Courbe 1** : pas de décomposition avec perte de masse sur la gamme de température. Une transformation, une fusion, une polymérisation ou une autre réaction a pu avoir lieu ; il faut utiliser une autre technique pour en savoir plus (couplage DSC, par exemple). Aucun produit volatil ne s'est échappé.
- **Courbe 2** : perte de masse rapide, souvent caractéristique d'une évaporation ou d'une déshydratation.



**courbe 3** : décomposition de l'échantillon en une seule étape. On peut ainsi définir la limite de stabilité en fonction de la température, et en déduire des paramètres cinétiques tout comme la stœchiométrie de la réaction.

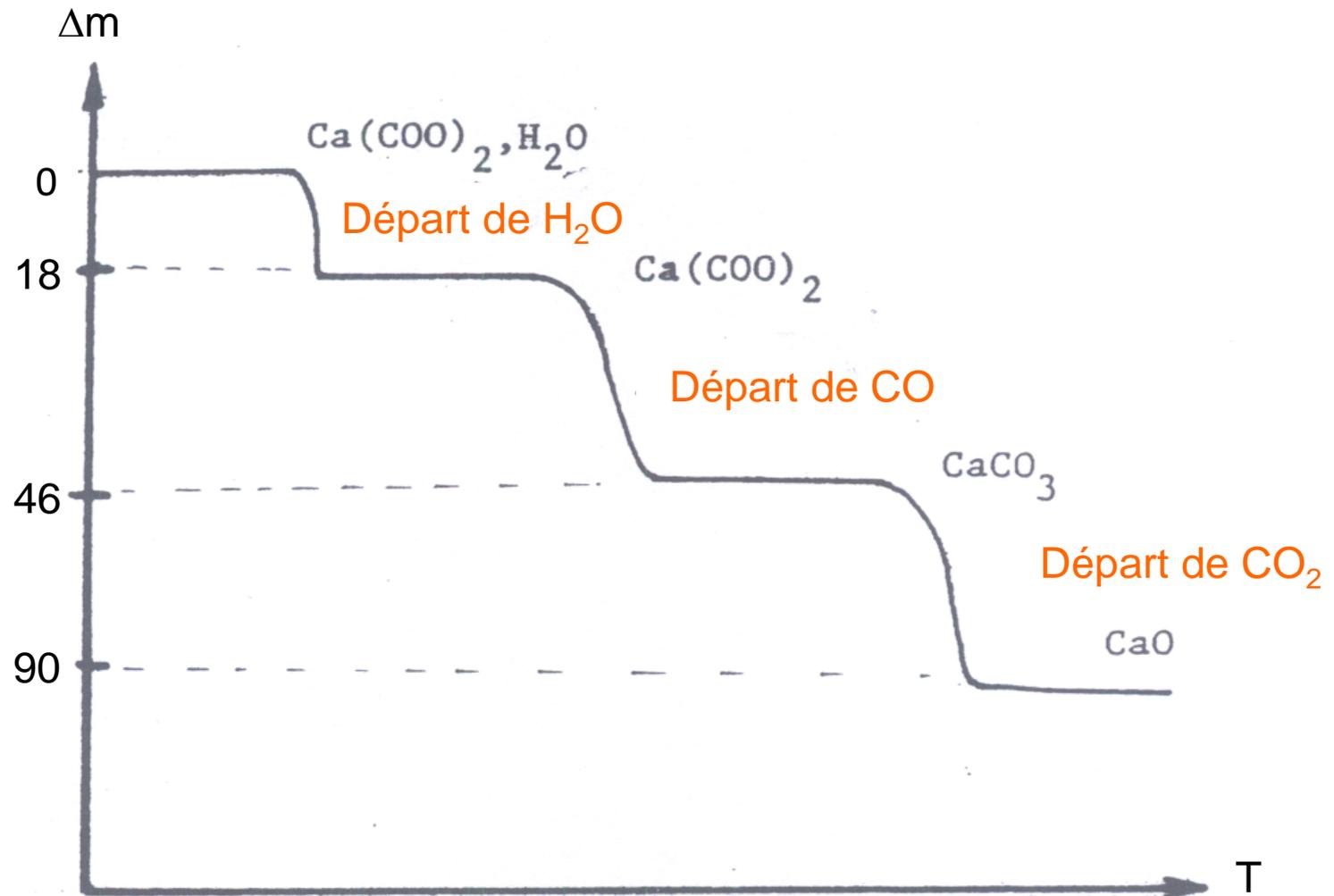
**courbe 4** : décomposition en plusieurs étapes. Un ensemble de températures de limite de stabilité peut être défini pour chaque étape. Des études stœchiométriques de réaction et ou cinétiques complexes peuvent être réalisées.



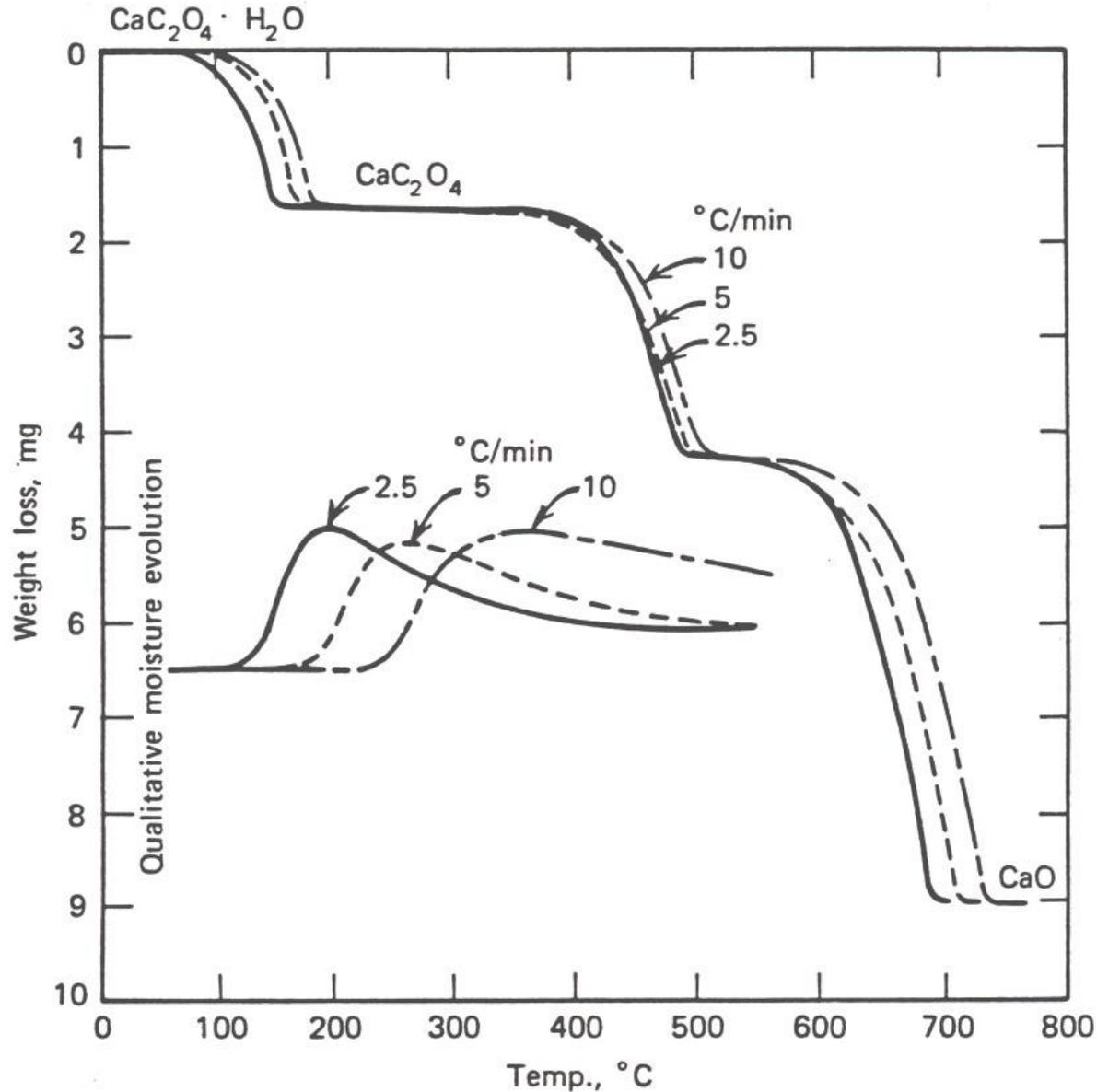
**courbe 5** : prise de masse liée à la réaction de l'échantillon avec l'atmosphère, exemple typique d'une oxydation d'un métal donnant un composé non volatil.

**courbe 6** : ensemble de réactions donnant lieu à une prise puis à une perte de masse (par exemple, une réaction d'oxydation, l'oxyde se décomposant à plus haute température).

# Courbe expérimentale d'ATG obtenue avec l'oxalate de calcium hydraté

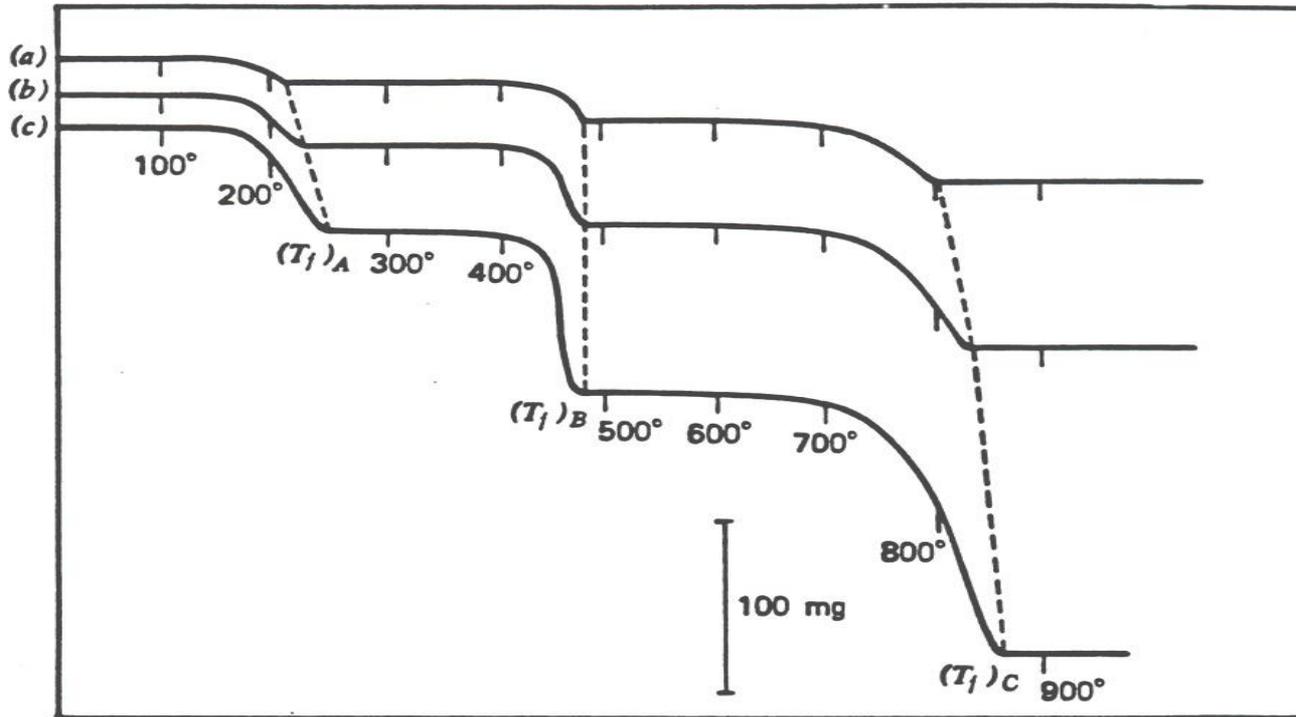


# Influence de la vitesse de chauffage



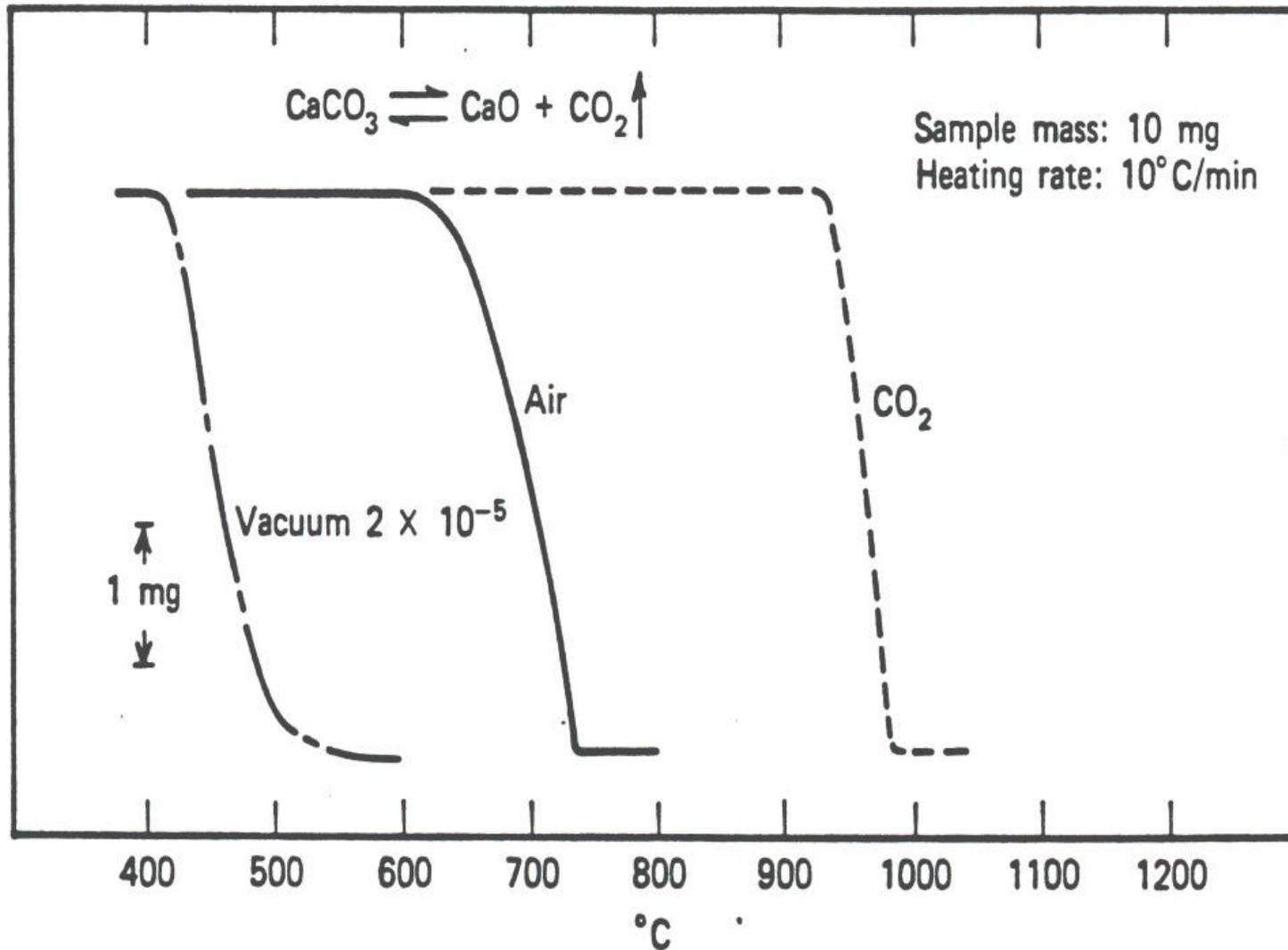
# Influence de la masse de l'échantillon

- ◆  $m$  grande  $\Rightarrow$  signal fort mais problèmes de gradient thermique de gradient de composition
- ◆  $m$  faible  $\Rightarrow$  meilleure homogénéité mais signal faible



Effect of sample mass on the TG curves of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in a static atmosphere at a heating rate of  $300^\circ\text{C/h}$  (1). (a) 126 mg; (b) 250 mg; (c) 500 mg.

# Influence de l'atmosphère



Principe

Technique dans laquelle la différence de température entre un échantillon et une référence est enregistrée en fonction du temps ou de la température, alors que la température est elle-même programmée

$$\Delta T = f(t)$$

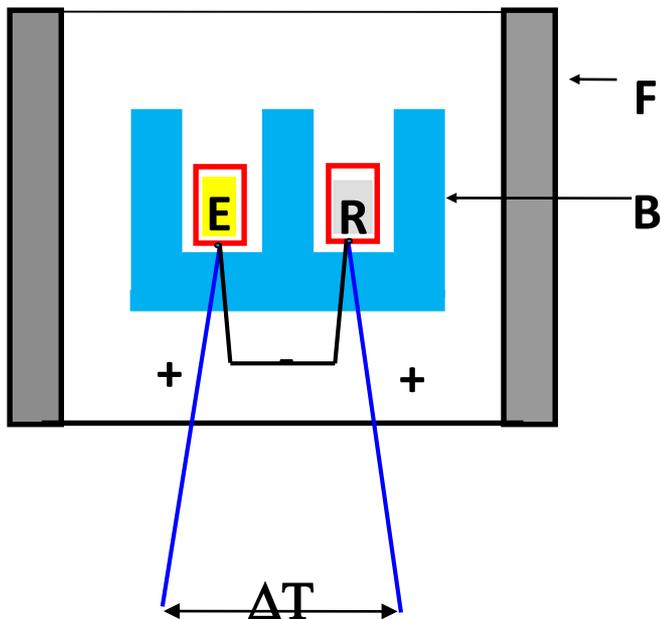
$$\Rightarrow \Delta T = h(T)$$

$$T = g(t)$$

**La référence est « inerte » c'est à dire qu'elle ne subit aucune transformation physique ou chimique dans le domaine de température considéré.**

**L'enregistrement de  $\Delta T$  en fonction de la température ou du temps représente le pic d'ATD, pic qui peut être endothermique ( $\Delta T < 0$  et  $\Delta H > 0$ ) ou exothermique ( $\Delta T > 0$  et  $\Delta H < 0$ ) selon la nature de la transformation considérée.**

- L'ATD permet de mettre en évidence des transformations endothermiques telles que la fusion, la déshydratation, les réactions de décomposition et des transformations exothermiques telles que la cristallisation, la condensation, l'oxydation, la polymérisation ...



**B** : bloc d'homogénéisation de la température

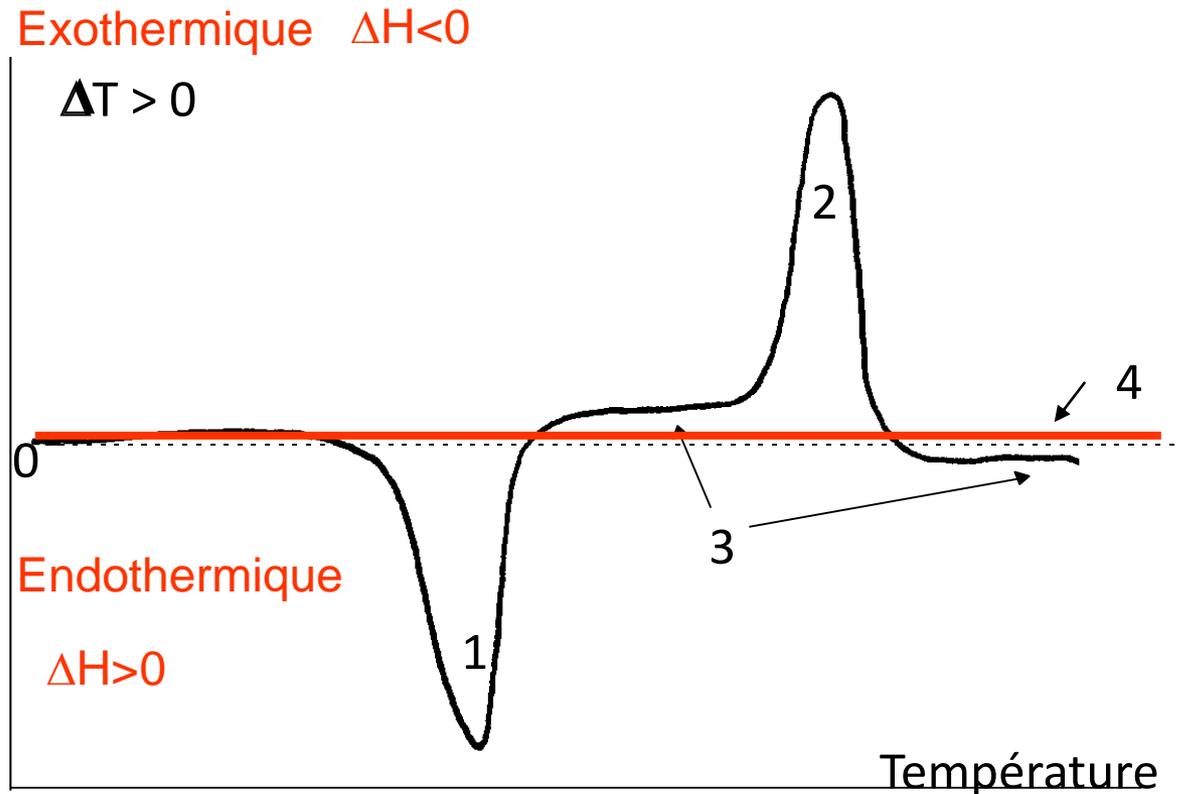
**F** : four à température  $T_e$

**R** : référence

**E** : échantillon

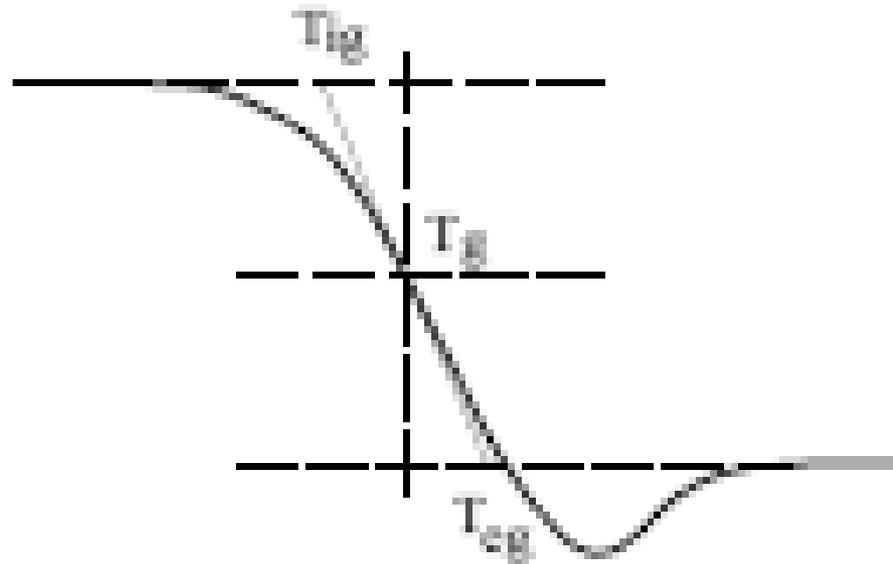
## Courbe théorique type obtenu par ATD

- 1 phénomène endothermique
- 2 phénomène exothermique
- 3 variation de la capacité calorifique de l'échantillon
- 4 ligne de base

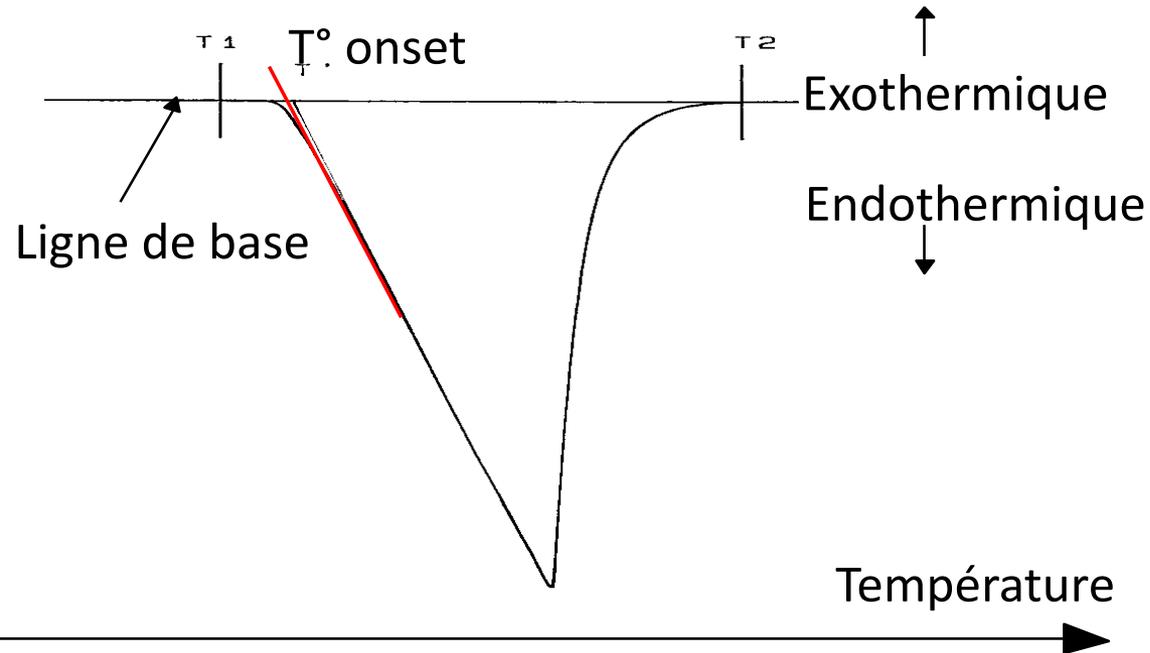


**Transformation du 2<sup>nd</sup> ordre :  $C_p$  est discontinue  
=> déplacement brutal de la ligne de base : "accident" sur la  
courbe ATD**

**Exemples : transition vitreuse, transition ferro-para,  
surfusion,**



## II.2) *Interprétation qualitative d'une courbe d'ATD*



### Détermination de la température "onset"

La température du phénomène considéré est la température "onset"  $T$ .

Elle correspond au point d'intersection de la tangente tracée au point de plus grande pente sur la première partie du pic et de la ligne de base extrapolée. cette température est un point reproductible de la courbe.

- On admet en général que l'aire  $S$  d'un pic est directement proportionnelle à la grandeur  $Q$  de l'effet thermique lui ayant donné naissance :

$$S = K Q$$

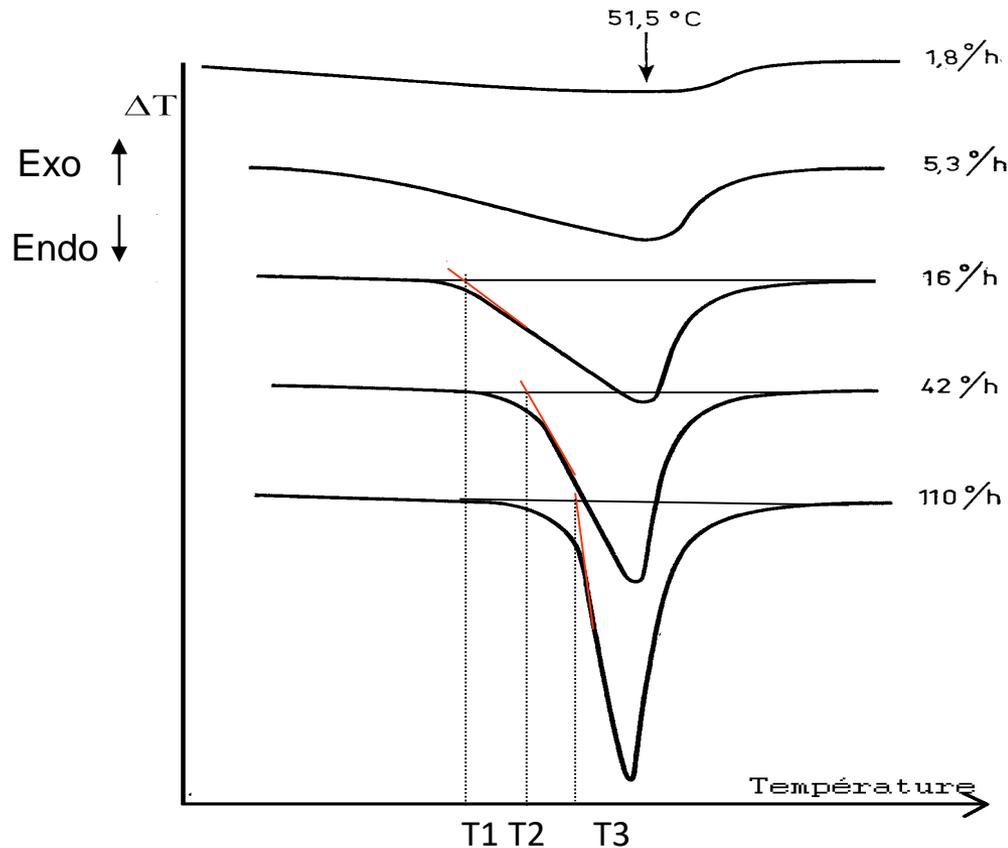
- Le facteur de proportionnalité  $K$  dépend en pratique de la conductivité thermique de l'échantillon, de sa capacité calorifique, de la forme et du niveau de remplissage des creusets, des caractéristiques de l'appareillage, etc...

$$\Delta T = m_o * \frac{dQ}{dt} * \frac{1}{K}$$

L'écart de température entre l'échantillon et le témoin sera d'autant plus important que:

- la masse de l'échantillon est plus grande
- la vitesse de réaction est élevée
- le coefficient de transmission  $K$  est faible

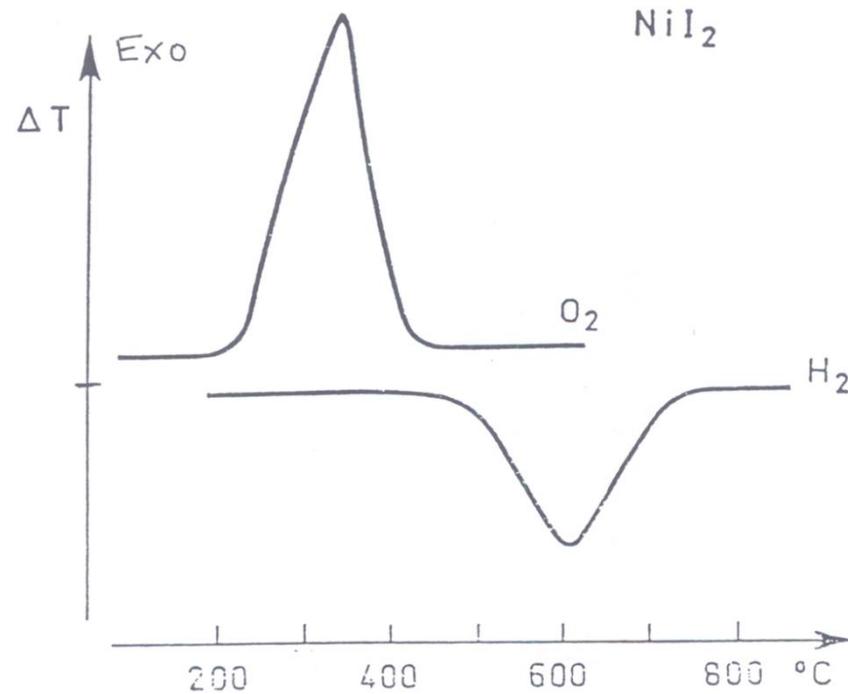
# Influence de la vitesse de chauffage ou de refroidissement



**Lorsque la vitesse de chauffage augmente, le pic est plus marqué.**

**Plus la vitesse de chauffage augmente, plus les accidents thermiques sont décalés vers les hautes températures.**

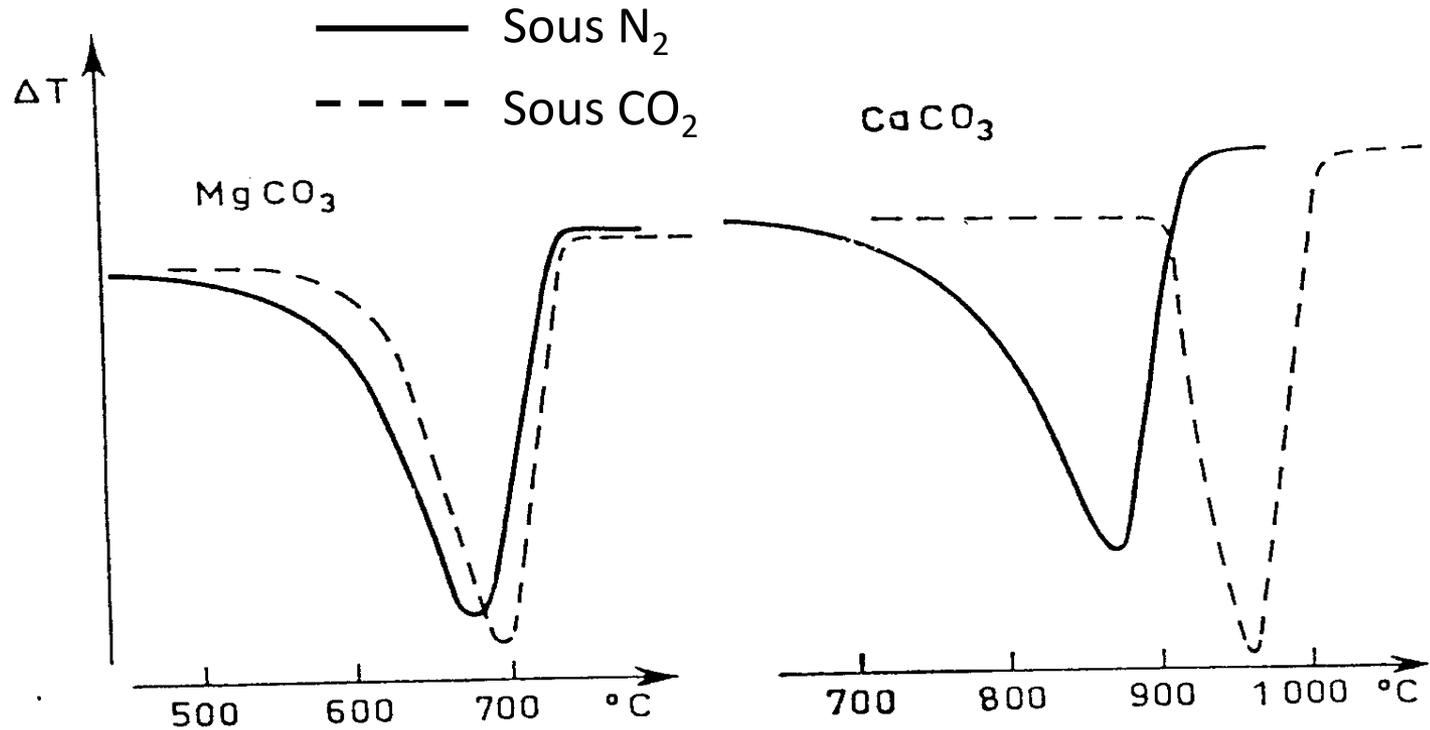
## Influence de l'environnement : action chimique du gaz



**Oxydation (exo) : 220 °C,  $\text{NiI}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{I}_2 + \text{NiO}$**

**Décomposition (endo) : 500 °C,  $\text{NiI}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HI} + \text{Ni}$**

## Influence de l'environnement : différentes atmosphères

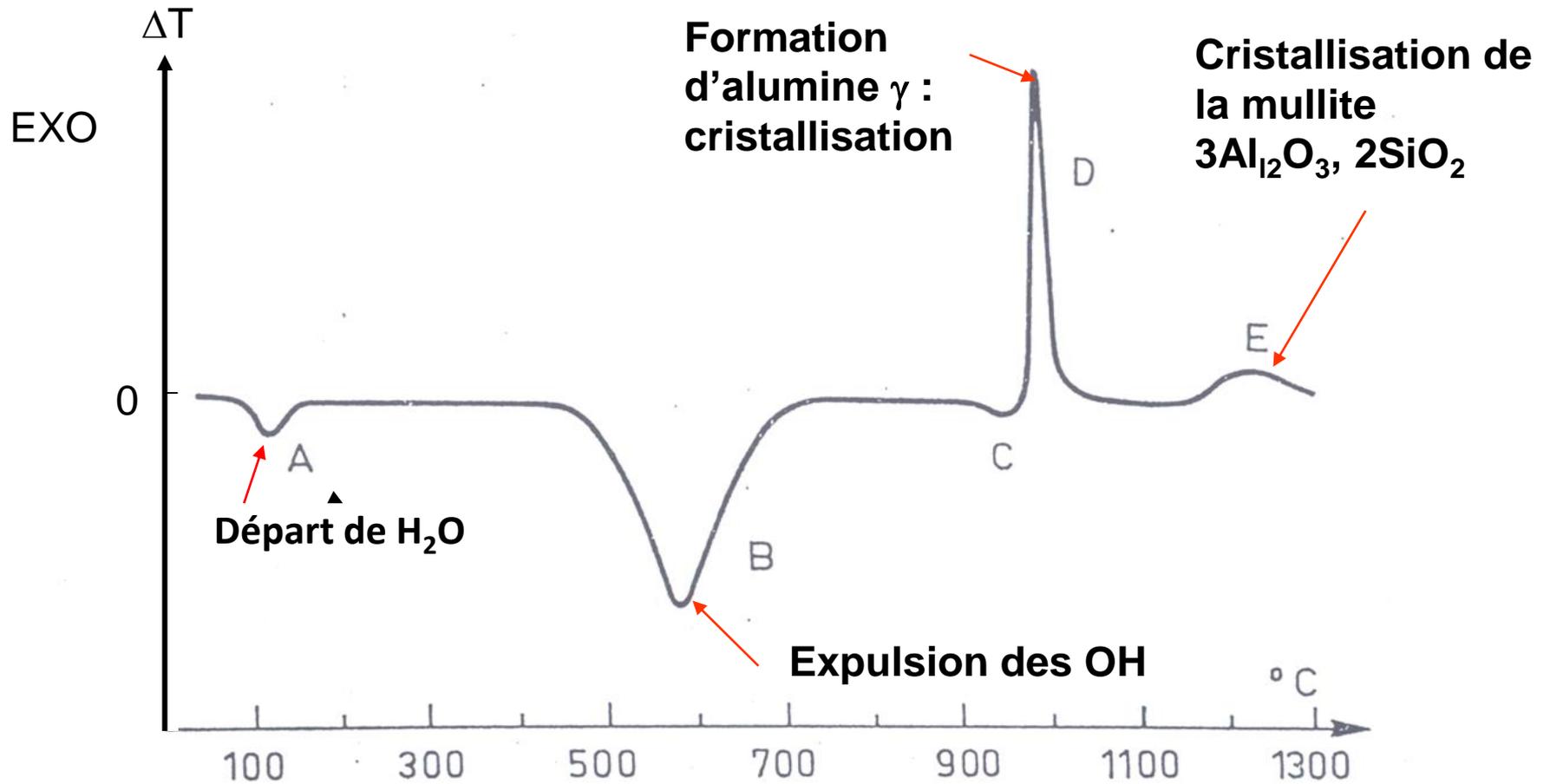


$\text{CO}_2$  n'est pas inerte, il réagit avec l'oxyde formé

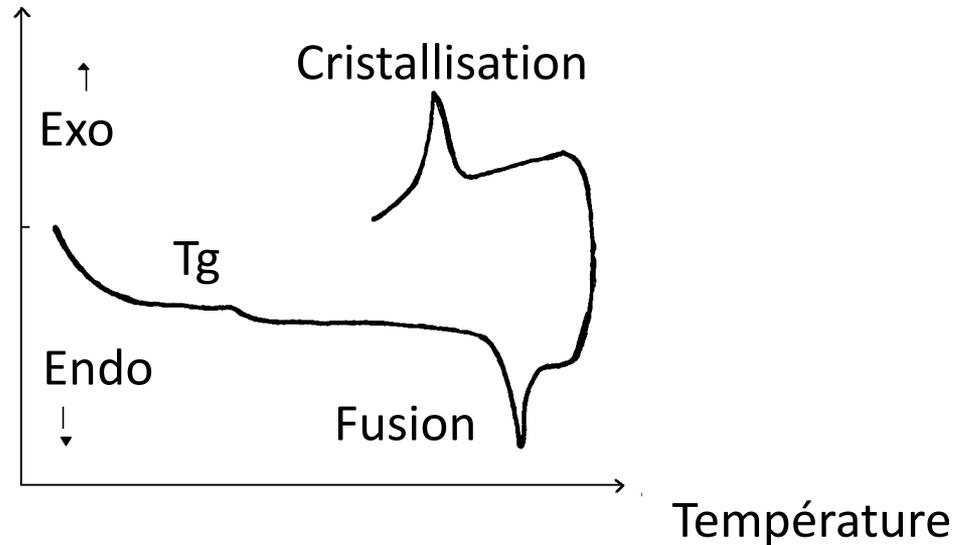
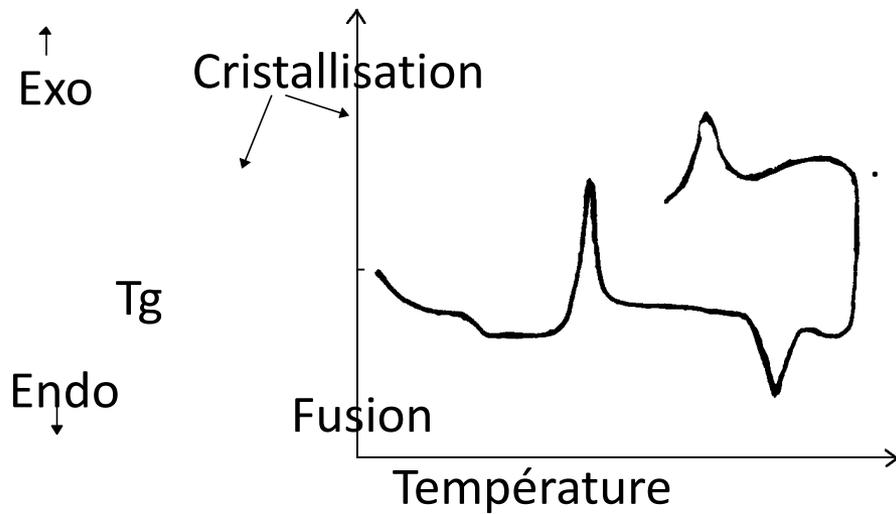
Dans le cas de  $\text{CaCO}_3$  l'équilibre est déplacé dans le sens 2, la décomposition ne peut se faire que par un apport d'énergie supplémentaire d'où une T décomposition plus élevée.

# Physiologie générale des courbes d'ATD des kaolins $\text{Al}_2(\text{OH})_4 [\text{Si}_2\text{O}_5]$

Amorphe



# ATD d'un matériau polymère



- 1) **Transition vitreuse  $T_g$**  se traduit par un changement de la ligne de base correspondant à une augmentation de la capacité calorifique du matériau amorphe lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique.
- 2) **La fusion** des microcristallites du polymère se présente comme un pic large (**phénomène endothermique** au chauffage).
- 3) **La cristallisation** se traduit par un pic **exothermique** au refroidissement

## *II-3: ATD et ATG couplées.*

### *Principe*

- Il est intéressant et parfois indispensable d'utiliser des techniques couplées pour obtenir des informations complémentaires avec une parfaite identité des conditions opératoires et un gain de temps appréciable.
- Les appareils permettent d'obtenir simultanément, les courbes d'ATD, TG, ainsi que les courbes dérivées DTG. Ces dernières donnent le flux de matière mis en jeu :  $dm/dt$
- Ces techniques permettent notamment de déterminer les chemins réactionnels, les enthalpies et les vitesses de réaction, d'adsorption/désorption, de changement d'état, etc...

# Courbes ATD-ATG obtenues pour un échantillon de $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

