

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la recherche scientifique

UNIVERSITE Abderrahmane MIRA BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie Mécanique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Génie des Matériaux

Par :

MOHAMMEDI

Inasse

Thème

**Synthétisation de poudres d'oxyde de chrome et de chrome dopé
par l'alumine.**

Soutenu le 20-06-2022 devant le jury composé de:

Mr. Pr. M.A.Bradai	Président
Mr Dr. YOUNES R.	Rapporteur
Mr.Dr.Idir	Examineur

Année Universitaire 2021-2022

Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I : Etude Bibliographique

I.1	Introduction.....	02
I.2	Généralités sur le chrome.....	02
I.2.1	Abondance du chrome dans la nature	02
I.2.2	Applications industrielles.....	03
I.2.3	Spéciation et réactivité chimique du chrome dans l'environnement	03
I.2.3.1	Le chrome hexavalent, Cr(VI)	04
I.2.3.2	Le chrome trivalent, Cr(III)	05
I.2.4	Toxicité du chrome	05
I.3	Structure et génération des de différentes variation de chrome	06
I.4	Influence des carbures de chrome	07
I.5	Caractéristique du chrome	08
I.6	Hydroxydes d'aluminium	09
I.7	Oxydes aluminium	09
I.8	Défauts de structure dans le chrome	10
I.9	Structure électrique du chrome	11
I.10	Extraction de l'alumine	11
I.11	Procédé Deville	12
I.12	Historique du procédé sol gel	13
I.13	Définition	14
I.14	Etapes de la préparation sol-gel	15
I.15	Synthèse	16
I.15.1	Voies de synthèse	16
I.15.2	Réaction chimique	16
I.16	Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol- gel.....	17
I.16.1	La température	17
I.16.2	Choix de l'alcoxyde et de sa concentration	17
I.16.3	Le solvant	18
I.16.4	Le pH du sol	18

Sommaire

I.17	Vieillessement	18
I.18	Séchage	18
I.19	Calcination	19
I.20	Potentiels et limitations du procédé sol- gel	20
I.21	Applications des oxydes simples et mixtes préparés par voie sol-gel.....	20
I.22	Avantage et les limites du procède sol-gel	21
I.22.1	Avantage de procède sol-gel	21
I.22.2	Limite du procède sol-gel	21

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

II.1	Introduction	23
II.2	Elaboration des échantillons.....	23
II.3	Protocole de synthèse.....	23
II.4	Traitement thermique	24
II.4.1	Définition.....	24
II.4.2	Cycle de traitement thermique.....	24
II.4.3	Principe de traitement thermique	25
II.4.4	Réalisation de traitement thermique	25
II.5	Microscope optique	26
II.6	Diffraction de rayonne X	26
II.7	Spectroscopie infrarouge a Transfer de fourrier	27
II.7.1	Principe de FTIR.....	28
II.8	Spectroscopie UV-Visible.....	29
II.8.1	Principe de fonctionnement.....	30

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1	Introduction	31
III.2	Poudre Obtenue	31
III.3	Taille des grains des poudres.....	31
III.3.1	L'évolution de la taille du grain en fonction de la température	32
III.4	Résultats de PH	32
III.5	Résultats de réfraction de rayons x	33
III.6	Résultats d'analyse par FTIR	35
III.6.1	Résultats d'analyse de la poudre de chrome	35
III.6.2	Résultats d'analyse par FTIR de la poudre Cr dopé par Al ₂ O ₃	36
III.6.3	Résultats d'analyse par FTIR des deux poudres.....	37
III.7	L'analysé Ultra-Violet –Visible.....	38
IV.	Conclusion.....	39

Introduction générale

Introduction générale

I. Introduction générale

Le chrome est un élément les plus répandus, avec des caractéristiques intéressantes telles que la stabilité à haute température, la résistance aux bases et aux acides. L'oxyde de chrome est une céramique avancée qui a un large éventail d'applications dans divers domaines industriels, dont les adsorbants, les catalyseurs, les supports de catalyseurs, et est principalement utilisée comme matériau réfractaire, isolant électrique, dans l'électronique et les membranes d'ultrafiltration. Il est constitué de plusieurs polymorphes métastables tels que (chi (χ), kappa (κ), gamma (γ)), entre eux phase polymorphe thermodynamiquement stable à haute température qui cristallise. Diverses méthodes ont été utilisées pour la synthèse de matériaux nanométriques, à savoir, la méthode solide, la méthode sol-gel, l'hydrolyse et la précipitation, la méthode hydrothermique.

Le processus sol-gel est l'une des réactions chimiques douces, à basse température, pour la synthèse de nanoparticules et de films minces. Le processus peut être utilisé pour synthétiser une poudre céramique homogène de haute pureté et un oxyde cristallin.

Le manuscrit est composé d'une introduction générale et de trois chapitres, d'une conclusion générale.

Le premier chapitre présente des généralités sur le chrome, et le domaine d'application et ses principaux avantages.

Le second chapitre est réservé au matériau et techniques expérimentales pour l'élaboration des deux poudres.

Le chapitre trois portera sur la discussion des résultats obtenus ainsi que les étapes suivies dans le processus de la synthèse et les techniques de caractérisation utilisées.

On termine notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I :

Généralités sur Le chrome

Généralités sur le chrome

I.1. Introduction :

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, des céramiques. Dans ce chapitre nous présentons la structure générale du chrome et les caractéristiques, aussi quelque domaine d'utilisation du chrome ; par de suit on présente le procède sol-gel, la réaction chimique, et le paramètre influents le mécanisme réactionnels du sol-gel.

I.2.Généralités sur le chrome :

Le chrome est un métal d'origine naturelle très répandu dans la croûte terrestre sous forme d'oxydes (CrO_3 , FeO), PbCrO_4 et FeCr_2O_4 . Il a été découvert à la fin du XVIIIème siècle par le chimiste français Louis-Nicolas Vauquelin dans le minerai de plomb appelé crocoïte ou chromate de plomb PbCrO_4 en Sibérie (Russie). Il existe sous deux formes : trivalent ou Cr(III) et hexavalent ou Cr(VI) . La majorité du chrome provient de minerais dont le plus important et le plus abondant dans la croûte terrestre est la chromite ferreuse FeCr_2O_4 où il se trouve sous la forme trivalente. La dénomination du nom chrome vient du mot grec « chroma » qui signifie couleur et qui lui a été alors attribué pour la grande diversité des couleurs éclatantes de ses composés. Il fait partie du groupe chimique VIB comprenant également le molybdène et le tungstène qui se caractérisent par des corps simples métalliques qui ont des points de fusion élevés, des pressions de vapeur parmi les plus basses, des faibles coefficients de dilatation thermique. Il se forme sur leur surface, à température ambiante, une couche d'oxyde protectrice entravant souvent les réactions chimiques destructrices. Toutes ces propriétés physiques et chimiques font du chrome l'un des métaux le plus utilisé dans l'industrie. Les gisements de chromite se trouvent principalement en Afrique du Sud, en Russie, au Zimbabwe, en Turquie, aux philippines et en Inde [1].

I. 2. 1. Abondance du chrome dans la nature :

Le chrome se retrouve dans les trois compartiments de l'environnement, l'eau, l'air et le sol mais aussi par extension dans les organismes vivants. Le chrome peut être présent en forte quantité de manière naturelle suite à l'altération des massifs riches en ETM (Éléments Traces Métalliques), mais également suite aux activités anthropiques comme la prospection minière, le traitement du bois, la métallurgie, la chimie (catalyseur) et l'industrie (tannerie, chromage).

Généralités sur le chrome

La concentration moyenne en chrome de la croûte continentale est de 125 mg.kg^{-1} avec des valeurs généralement comprises entre 80 et 200 mg.kg^{-1} (mg de chrome/kg de sol). Bien que le chrome puisse prendre neuf états d'oxydation différents, de (-II) à (+VI), seuls le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) sont communs en milieu naturel. Le chrome trivalent Cr(III) est présent dans la nature sous plusieurs formes ioniques peu mobiles : Cr^{3+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 et Cr(OH)_4^- le Cr(III). En revanche, le Cr(VI) est peu présent dans l'environnement (air, sol et eau), la plupart des composés du chrome(VI) sont produits soit intentionnellement, soit de manière non intentionnelle comme sous-produits par les activités humaines. Au sein des sols, il est faiblement adsorbé à la surface des phases secondaires formant des complexes très labiles. Le Cr(VI) ainsi adsorbé est facilement déplacé par des anions comme les phosphates et les sulfates, et par conséquent considéré comme disponible au sein des sols [1].

I. 2. 2. Applications industrielles :

Les composés du chrome VI ont un large champ d'application dans divers secteurs industriels. Les plus importants sont : le secteur de la métallurgie, de la chimie, du traitement de surface et des matériaux réfractaires. Le chrome pur est peu employé dans l'industrie, il est surtout employé dans les industries de l'acier inoxydable et dans la production d'autres alliages. Les alliages à base de chrome tels que les superalliages (fer, zinc, nickel, molybdène) sont très utilisés dans l'aéronautique pour leur grande capacité à conserver des propriétés mécaniques très élevées. Le minerai de chromite est employé dans la synthèse du chromate de sodium et du dichromate de sodium, à partir desquels la plupart des autres produits chimiques de chrome sont préparés.

Les sels de chrome hexavalent sont très solubles dans l'eau et sont utilisés en galvanoplastie pour le traitement de surface sous forme d'acide chromique et de chromate, dans la tannerie, comme fongicide, dans le traitement du bois et comme pigments de peintures très employés dans les peintures spéciales anticorrosion dans l'aéronautique [1].

I. 2. 3. Spéciation et réactivité chimique du chrome dans l'environnement :

La spéciation du chrome est étroitement liée aux conditions physico-chimiques du milieu (le potentiel E et pH). Les variations de ces conditions conduiront à des changements d'états d'oxydation des espèces du chrome [1].

Généralités sur le chrome

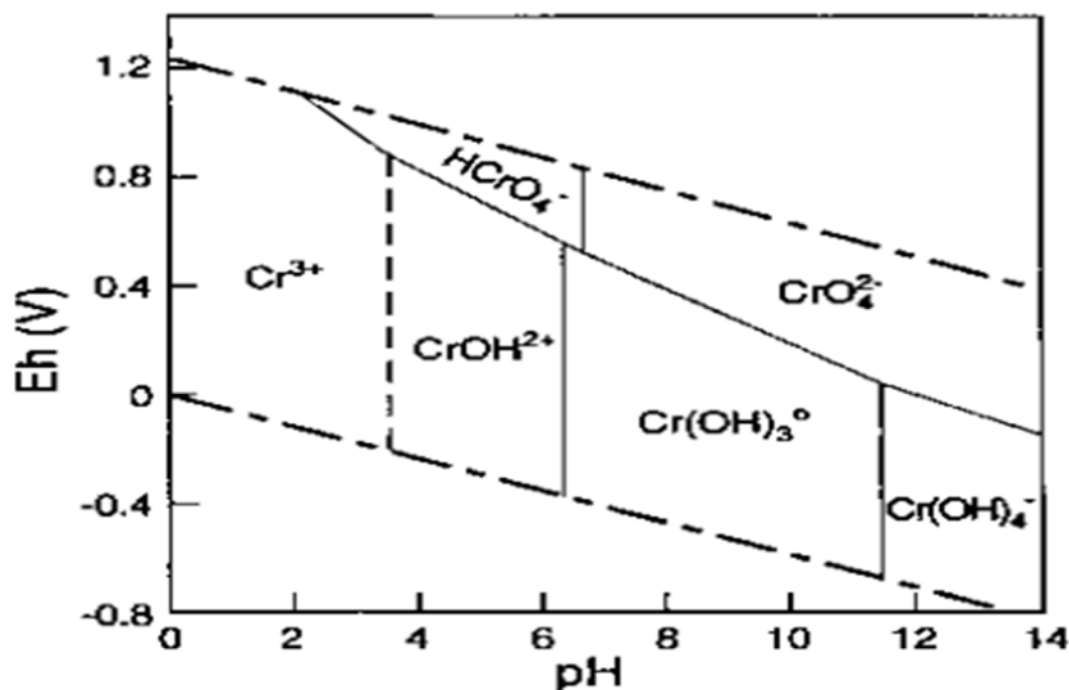
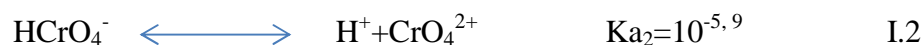
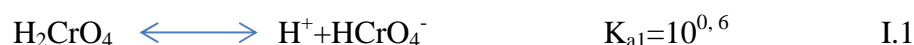


Figure I. 1. Diagramme potentiel-pH du chrome.

La figure I. 1 représente le diagramme de spéciation E-pH généralisé pour le chrome en milieu aqueux. Le chrome peut exister sous les degrés d'oxydation allant de 0 à +VI. Cependant, dans les systèmes environnementaux le Cr^{3+} est considéré comme la forme la plus stable.

I. 2. 3. 1. Le chrome hexavalent, Cr(VI) :

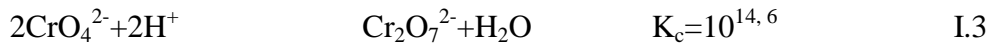
Le chrome hexavalent est un oxydant très puissant. On le retrouve sous des formes d'oxyanions qui sont très solubles dans l'eau et qui répondent aux équations suivantes selon le pH.



L'équation I.1 montre qu'à faibles valeurs de pH, proche de 0, H_2CrO_4 est l'espèce dominante alors qu'entre 0 et 5,9 environ, c'est l'espèce anionique HCrO_4^- qui est majoritaire. Pour des $\text{pH} > 6$, l'ion chromate CrO_4^{2-} est le prédominant. Étant donné qu'on ne retrouve pas de pH proche de 0 dans les matrices environnementales, seuls les espèces anioniques HCrO_4^- et CrO_4^{2-} sont présentes dans les systèmes naturels. Au-dessus d'une concentration de 0,01M

Généralités sur le chrome

environ (520 mg.L^{-1}), on observe la dimérisation du chromate CrO_4^{2-} en bichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ surtout à de faibles valeurs de pH [1] (équation I-3 et I-4):



$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{Cr}^{2+}]^2 \cdot [\text{H}^+] = 10^{14,6} \quad \text{I.4}$$

Dans les eaux polluées par le chrome, l'ion chromate est prédominant, pour une concentration en ions CrO_4^{2-} de l'ordre de 5 mg.L^{-1} à pH égal à 7, l'équation I-4 donne un rapport $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] / [\text{CrO}_4^{2-}]$ de 0,04. C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite souvent à l'étude de l'ion chromate plutôt qu'à celle de l'ion dichromate.

La solubilité des sels du chrome (VI) dans l'eau peut être très importante, elle dépend de plusieurs paramètres tel que : le cation auquel il est associé, la concentration et le pH. Ainsi, le chromate de potassium K_2CrO_4 présente une solubilité de $38,96 \text{ g.L}^{-1}$ à 20°C alors que les composés PbCrO_4 , CaCrO_4 et BaCrO_4 présentent des solubilités beaucoup moins importantes de l'ordre de $0,005 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$, $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ à 18°C et de $50 \cdot 10^{-3} \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C respectivement [1].

I. 2. 3. 2. Le chrome trivalent, Cr(III) :

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent. Le chrome trivalent a peu d'affinité pour l'oxygène, c'est pour cette raison qu'il a tendance à former de nombreux complexes avec des ligands organiques ou non. Parmi les ligands suivants OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et NO_3^- , seul l'anion hydroxyde OH^- se complexe de façon significative avec le Cr(III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement [1].

I. 2.4. Toxicité du chrome :

Les formes trivalentes (Cr (III)) et hexavalente (Cr(VI)) n'ont pas la même toxicité et agissent différemment sur les organismes. Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme, par contre le chrome (VI) est très toxique et présente divers conséquences sur la santé, sur la faune et la flore [1].

Les effets néfastes connus du chrome hexavalent sur la santé sont la nécrose du foie, les allergies cutanées et le cancer des poumons. Ces maladies résultent souvent de l'ingestion des

Généralités sur le chrome

sels de chrome par voie orale, d'une simple dose de chrome hexavalent à 10mg/kg de poids corporel [1].

Les composés hexavalent du chrome sont absorbés plus facilement que les composés trivalents. Les données chez l'animal suggèrent une absorption pulmonaire de 53 à 85 % et de 5 à 30 % pour les particules inhalables de chrome(VI) et de chrome(III) respectivement [1].

I.3. Structure et génération des différentes variations de chrome :

Le chrome un élément chimique de la famille des métaux de transition de numéro atomique $Z = 24$. C'est un métal dur. Il est soluble dans HCl et H_2SO_4 mais pas dans HNO_3 , H_3PO_4 ou $HClO_4$ grâce à la formation de couches protectrices. Il résiste à l'oxydation de l'air. Il est fréquemment utilisé dans les alliages, le plaquage de chrome, et dans les céramiques. Il est présent en petite quantité dans la nature et se concentre préférentiellement dans les roches basiques, à la différence des roches siliceuses. Sa solubilité est faible vis-à-vis des phénomènes de lessivage du sol. Le chrome est assez peu employé dans l'industrie, mise à part pour la fabrication des aciers spéciaux (dopage pour l'obtention de caractéristiques mécaniques supérieures). En revanche, ses dérivés sont très utilisés notamment dans les industries chimiques avec les dichromates. Ces sels de chrome s'emploient comme mordants pour les teintures et comme colorants (vert de chrome, rouge de chrome, etc.). Le chrome est un élément étranger à l'eau et sa présence est liée aux rejets des ateliers de galvanoplastie. Dès lors, comme le chrome est amphotère, il peut exister dans l'eau sous plusieurs formes : l'état de cation se retrouve dans les eaux naturelles à pH acide. L'oxydation des composés chromeux étant instantanée, le chrome peut se trouver à l'état trivalent (chromites) ou hexavalent (chromates et dichromates) [2].

Généralités sur le chrome

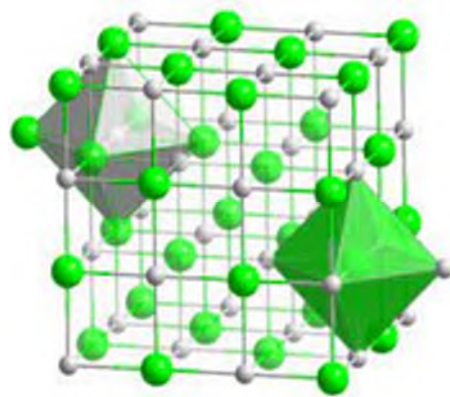


Figure I.2 : la structure cristal du chrome.

I.4. Influence des carbures de chrome :

L'influence de la teneur en carbone sur la résistance à la fissuration par CSC a été très étudiée. Il semble que par l'intermédiaire des carbures et de leur répartition dans la microstructure, un alliage peut être plus ou moins sensible qu'un autre.

Trois types de microstructures ont été définis à partir de la répartition des carbures. Cette répartition, dépend de la gamme de fabrication et surtout du dernier traitement thermique [3].

- Microstructure I : Si la température du traitement thermique est supérieure à la température de solubilisation des carbures (T_s), la recristallisation s'accompagne d'une mise en solution complète des carbures qui précipiteront ensuite au refroidissement majoritairement dans les joints de grains. Ce type de microstructure est riche en carbures intergranulaires [3].

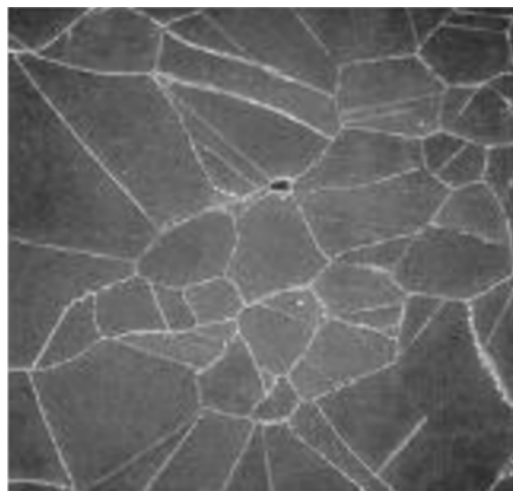
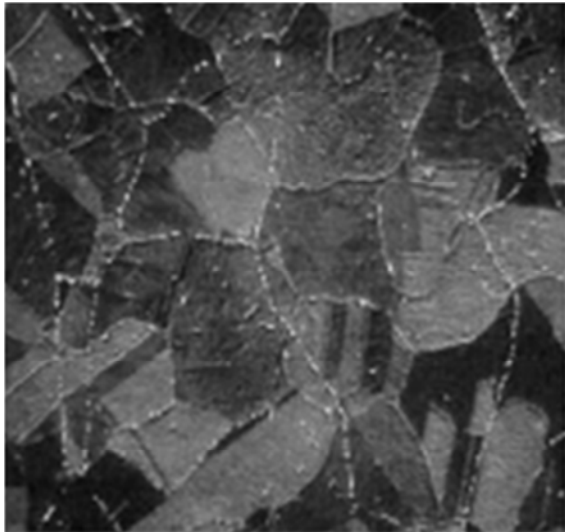


Figure I. 3 : Structure I : riche en carbures intergranulaires.

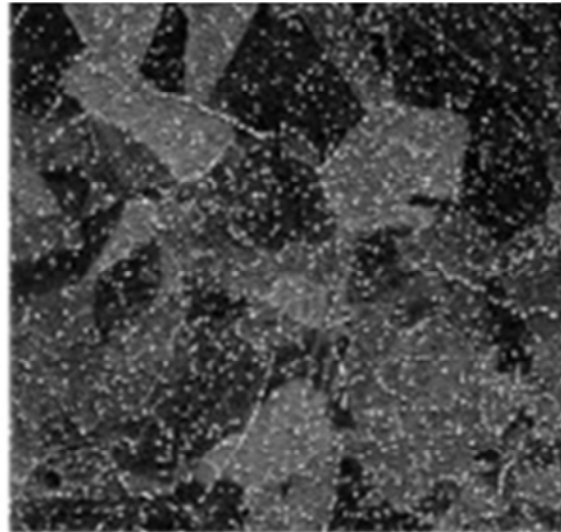
Généralités sur le chrome

- Microstructure II : Si la température du traitement thermique est inférieure à T_s , la mise en solution des carbures n'est que partielle au cours de la recristallisation et la précipitation du carbone au refroidissement se fera principalement sur des carbures intragranulaires au détriment des carbures intergranulaires (Figure I.3). On obtient alors un réseau de carbures intragranulaires décrivant l'ancien réseau de joints de grains (réseau fantôme) [3].

- Microstructure III : Il est possible que la précipitation avant le traitement thermique soit intragranulaire ou intergranulaire, donc on obtient après le traitement une répartition homogène des carbures intragranulaires (Figure I.4 b).



(a)



(b)

Figure I.4 : Microstructure II : carbures intragranulaires formés dans l'ancien réseau des joints de grains, b) microstructure III : riche en carbures intragranulaires répartis de façon aléatoire.

La structure la moins sensible à la CSC dans l'eau à haute température est caractérisée par une précipitation intergranulaire des carbures de chrome et l'absence de carbures intragranulaires.

I.5. Caractéristique du chrome :

Le chrome est matériaux de la série des métaux de transition :

Généralités sur le chrome

- Très grande dureté : 2000 à 2200 Vickers
- Excellente résistance à la corrosion : à froid et à haute température : résistance à de nombreux agents chimiques.
- Excellente résistance à l'usure par frottement.
- Bonne résistance mécanique

I.6. Hydroxydes d'aluminium :

Les hydroxydes d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$, existe sous trois formes cristallisées.

La différence entre ces trois polymorphes consiste simplement en des empilements différents de feuillets identiques. Ces derniers sont constitués par des plans de groupement hydroxyle OH^- en réseau quasiment compacte enserrant un plan d'atomes d'aluminium qui remplissent les cavités octaédriques aux deux tiers [4].

Cette succession de trois plans (hydroxyle, aluminium, hydroxyle) forme donc des feuilles non chargées. La superposition de ces feuillets fait apparaître des canaux hexagonaux perpendiculaire au plan contenant les atomes d'aluminium. La désignation minéralogique de ces trois hydroxydes d'aluminium est la suivante [4] :

- **La Gibbsite :** dont la séquence d'empilement de plans d'hydroxydes est de type ABBAABBA.....
- **La bayerite :** dans la séquence d'empilement de plans d'hydroxyde est de type ABABABAB.....
- **La Nordstrandite :** La structure est une combinaison des deux précédents arrangements avec une séquence d'empilement des plans d'hydroxydes d'écrit par ABBABAAB....

I.7. Oxyde d'aluminium :

Variété stable thermiquement qui est appelée alumine alpha ou corindon et est le résultat de la calcination ou dessiccation de 1200°C de toutes les autres espèces d'alumine [5].

A une bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et son inertie chimique importante font de l'alumine un matériau très utilisé dans des domaines très variés [5].

Généralités sur le chrome

I.8. défaut de structure :

Il est pratiquement impossible de produire des cristaux ne contenant aucun défaut ; et les défauts influence les propriétés physico-mécanique des systèmes dans lesquels ils se trouvent ; il n'influence pas nécessairement les propriétés des matériaux, négativement. Par exemple, les dislocations augment grandement la plasticité des matériaux [6].

Les défauts peuvent être séparés en quatre groupes [6]:

- ❖ **Défauts ponctuels:** C'est une perturbation de l'ordre cristallin sur des dimensions limitées à une maille cristallographique typiquement : Les lacunes ; les atomes interstitiels d'impureté, substitutionnelle.

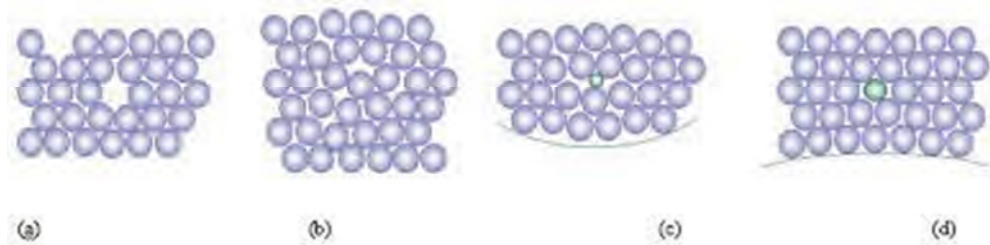


Figure I.5 : (a) lacune, (b) autointerstitiel, (c) hétérointerstitiel, (d) atome de remplacement.

- ❖ **Défauts linaires :** c'est les dislocations qui on peut distinguer ; les dislocations coin dislocation vis et dislocation mixtes.

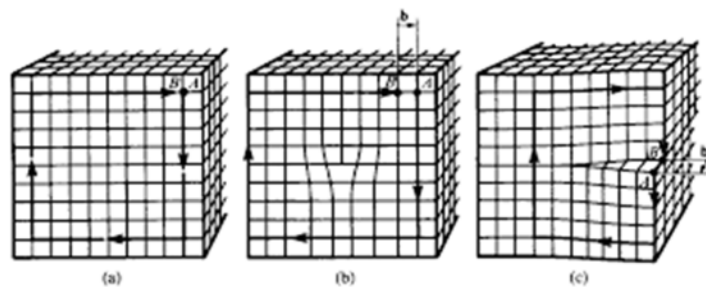


Figure I.6 : les défauts linaires.

- ❖ **Défauts planaire :** correspond une région perturbée du cristal dont le volume est comparable à tes celui d'un plan d'atomes.

Généralités sur le chrome

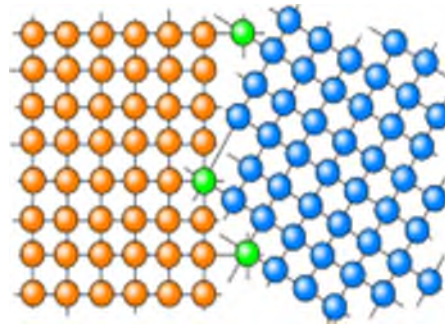


Figure I.7 : Défauts planaire.

- ❖ **Défauts volumique** : les plans courants sont les précipites, formes par l'inclusion d'une phase cristallin au sien d'une autre.

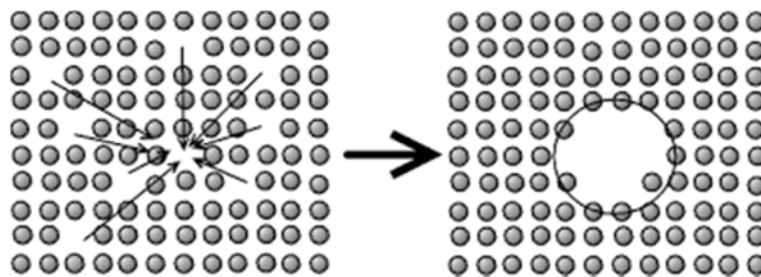


Figure I.8: Défauts volumique

I.9. Structure électrique du chrome :

Le chrome est un élément chimique de masse atomique 51,996U.m.a .il appartient au groupe 6(IV) du Tableau périodique. Cet élément est un métal de transition .Il résiste à la corrosion.

Il est souvent en substitution du fer (rayons ionique très proches fer III)=0.067 Cr (III)=0.061nm.Il forme uniquement des liaisons de covalente. Sa température de fusion est de 1875°C [7].

I.10.Extraction de l'alumine :

L'extraction de l'alumine de la bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé procédé Bayer inventé par l'Autrichien Karl Josef Bayer. La bauxite y est attaquée par la soude à haute température et sous pression. La première usine à exploiter ce procédé est l'usine de Gardanne (anciennement Pechiney) en 1894. Cette usine produit toujours à ce jour

Généralités sur le chrome

des alumines hydratées et calcinées suivant ce procédé. L'alumine d'une grande variété de sources peut être extraite par le biais du procédé Orbite, beaucoup moins polluant [5].

I.11.Procédé Deville :

La première opération consiste à calciner à 1 200°C un mélange de bauxite broyé avec du carbonate de sodium et un peu de charbon. L'alumine se transforme en aluminat de sodium. L'oxyde de fer reste inchangé et la silice forme un silicate double. Par addition de soude (NaOH), il y a dissolution de l'aluminat de sodium alors que les autres composés restent sous forme solide. La quantité de soude utilisée dépend de la quantité de silice contenue dans le minerai. Par filtration, on sépare la liqueur d'aluminat de sodium des autres corps. On fait barboter du dioxyde de carbone gazeux dans la liqueur afin de précipiter de l'alumine hydratée et de reconstituer du carbonate de sodium. Ce dernier peut être réutilisé. L'alumine hydratée est ensuite calcinée pour obtenir de l'alumine [5].

Généralités sur le chrome

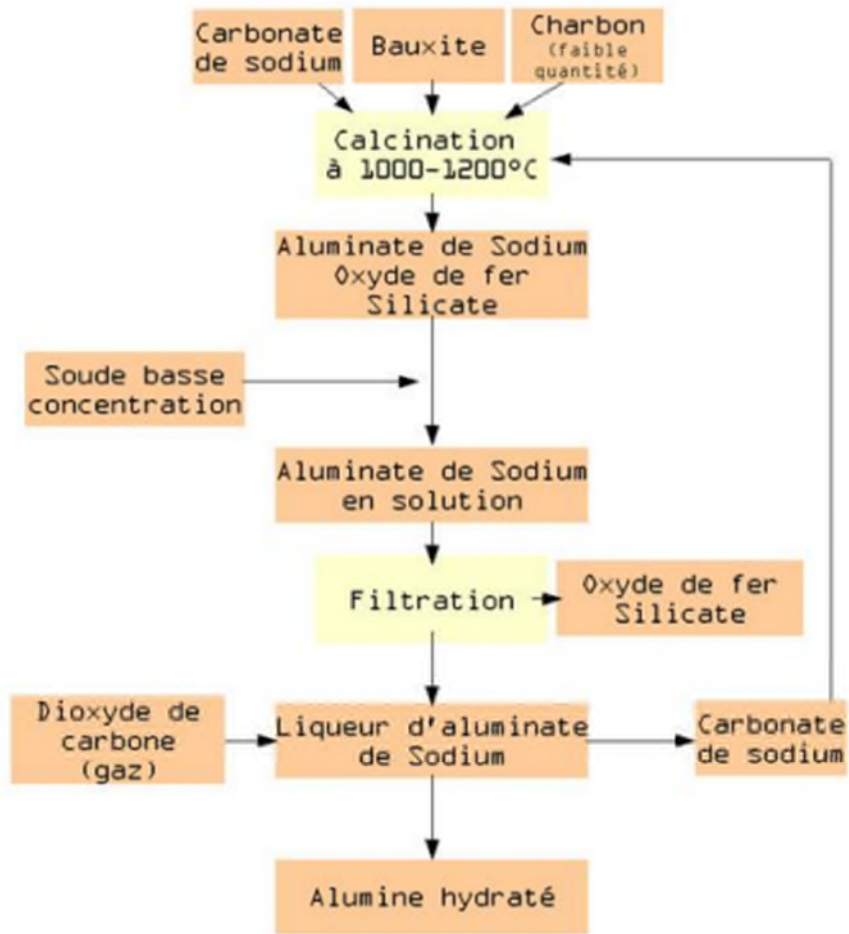


Figure I.9 : Le procédé Deville.

I.12. Historique du procédé sol gel :

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen qui décrit dans les années 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939 [8].

La solution de départ est constituée, en général, par un précurseur, un solvant (en général un alcool) parfois un catalyseur (acide, basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise, car les propriétés du gel en dépendent fortement. La nature du matériau souhaité impose le type de précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est dicté par les propriétés

Généralités sur le chrome

chimiques du précurseur. Ce dernier est le composé central de la solution. Il doit être d'une grande pureté et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [8].

I.13. Définition :

L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution-gélification ».

La méthode sol-gel est une méthode très intéressante pour fabriquer des matériaux céramiques, des poudres, des fibres et des films minces. L'idée de base du procédé sol-gel est simple : un mélange de précurseurs liquides se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques relativement à basse température. Deux types de méthodes peuvent être mises en œuvre, conduisant soit à des gels colloïdaux, soit à des gels polymériques (figure I.10) Les précurseurs utilisés sont soit des sels inorganiques (chlorures, nitrates, etc....) soit des composés moléculaires (alcoolates, acétates, etc...). Ils sont dissous dans un solvant approprié. La solution obtenue est hydrolysée. On obtient soit une suspension colloïdale de fines particules, soit la formation d'un réseau de type polymère. L'hydrolyse mène à un gel qui après dessiccation conduit à un solide (xérogel). Celui-ci peut être transformé en un matériau pulvérulent, fibre, film ou verre par un traitement thermique approprié [9].

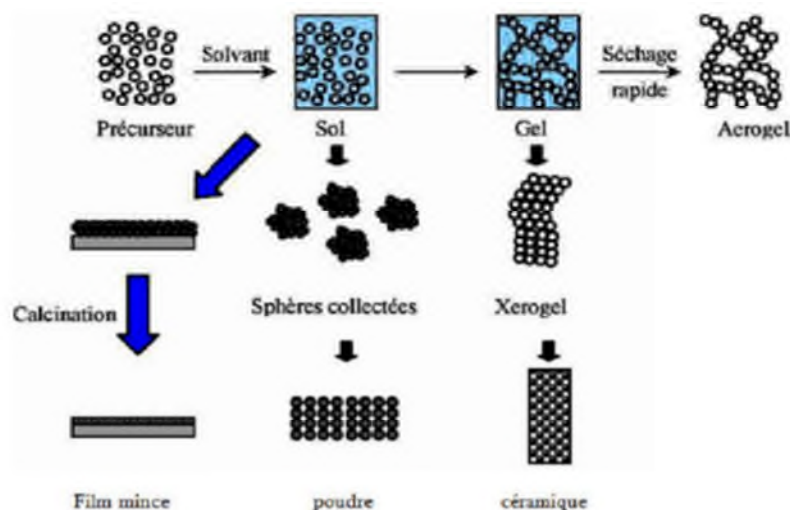


Figure I.10 : Procédé sol-gel.

Généralités sur le chrome

I.14. Etapes de la préparation sol-gel :

Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus solution- gélification; cela consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse- condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions au sein de laquelle réside le solvant initial .Les étapes principales dans une synthèse sol- gel sont représentées sur la figure 11[10].

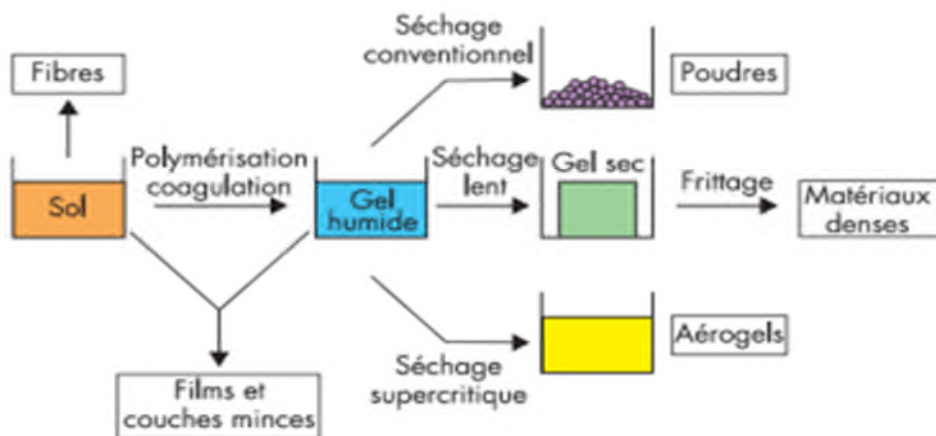


Figure I.11 : Schéma général de la synthèse sol- gel.

La diversité de la méthode sol-gel se situe dans le nombre de paramètres qui peuvent être modifiés dans chaque étape du processus, afin d'obtenir un matériau spécifique avec de meilleures caractéristiques catalytiques.

I.15. Synthèse :

I.15.1. voies de synthèse :

Dans une préparation sol-gel, selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse [11]: inorganique et organométallique.

- **Voie inorganique ou colloïdale:** les précurseurs utilisés, souvent sont des sels tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, ou encore les acétates en solution aqueuse. Cette voie est moins chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Elle consiste à disperser des cations métalliques dans une solution

Généralités sur le chrome

aqueuse afin que ses derniers s'hydrolysent pour former des liaisons métal-oxygène. Cette voie conduit principalement à des systèmes colloïdaux dans lesquels la proportion des charges électriques au sein de la suspension détermine le mécanisme d'agrégation menant à la réalisation du gel. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

- **Voie métallo-organique ou polymérique :** obtenue à partir d'un alcoxyde métallique dissout dans un solvant organique. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Les alcoxydes métalliques (ou alcoolates): Leur formule générale simplifiée peut s'écrire $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Zn, Al, Sn, Ce, Ti...) et R un groupement organique alkyle de formule C_nH_{2n+1} (OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotoné). $M(OR)_n$, indiquant qu'ils sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH.

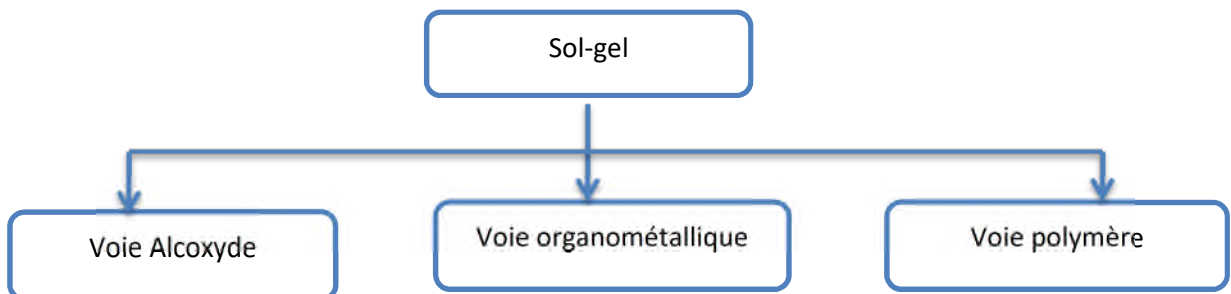


Figure I. 12: voies de synthèse du procédé sol-gel.

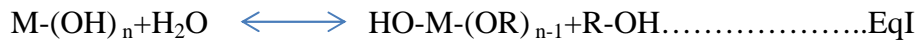
I.15.2. Réaction chimique :

Le procédé sol-gel est basé sur deux réactions chimiques : L'hydrolyse et la condensation.

➤ L'hydrolyse :

Décrivons cette étape en prenant l'exemple d'alcoxydes métalliques coordonnés quatre fois introduits dans une solution d'alcool contenant également des molécules d'eau. Les alcoxydes réagissent directement avec les molécules d'eau par une réaction d'hydrolyse suivant la réaction [8] :

Généralités sur le chrome



➤ **Réaction de condensation :**

Les groupements –OH générés au cours de l’hydrolyse (partielle ou totale) sont de bons nucléophiles, ils vont lier entres eux par une réaction de condensation, cette réaction produit alors de l’eau ou de l’alcool et entraînera la création des ponts M-O-M ou chaque atome d’oxygène devient un pont reliant deux atomes du métal M. Deux mécanismes entrent en concurrence: Alcoxolation, L’Oxolation [9] :

✚ **Alcoxolation :**

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont seulement un est partiellement hydrolysé. Cette réaction est favorisée lorsque le rapport molaire H₂O/alcoxyde de la formulation de départ est inférieur à l’unité [12]:



✚ **L’Oxolation :**

Ce mécanisme se produit lorsque les deux alcoxydes sont partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n’est que le groupe partant est une molécule d’eau [12].

I.16.Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol- gel :

Dans le cas des précurseurs alcoxydes, la transition sol-gel n’est pas réversible. La structure finale du gel se met en place au moment des réactions, et par conséquent, détermine déjà ses propriétés à venir. Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l’hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d’un processus d’élaboration [12] :

Généralités sur le chrome

I.16.1. La température :

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [12].

I.16.2. Choix de l'alcoxyde et de sa concentration :

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration dans le sol, elle est surtout importante lors de la condensation ; en effet, plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions [12].

I.16.3. Le solvant :

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [12].

I.16.4. Le pH du sol (choix du catalyseur):

Le pH joue un rôle critique dans les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation des espèces inorganiques. La morphologie des structures obtenues va donc dépendre du pH puisque les cinétiques de formation en dépendent.

Les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M par condensation [12].

I.17. Vieillissement :

Le Vieillissement représente la durée entre la formation du gel et l'élimination du solvant. Tant que le liquide est à l'intérieur des pores, un gel n'est pas statique et peut subir beaucoup de transformations. Pour les gels dérivants des alcoolates, la condensation entre les groupements fonctionnels continue à se produire après "le point gel". Le processus de vieillissement dépend de la température, du temps et du pH du liquide dans les pores. C.J. Brinker et al. ont montré que ces paramètres peuvent changer la structure poreuse des gels secs de silicates et d'aluminosilicates [10].

Généralités sur le chrome

I.18.Séchage :

Pour obtenir un matériau solide, la phase liquide d'un gel doit être éliminée. Le procédé du séchage d'un matériau poreux est très délicat ; le volume de la phase solide étant très faible, si sa structure ne se modifie pas de manière significative pendant l'étape du séchage, nous pouvons espérer obtenir un solide avec une porosité importante, à la place de l'espace précédemment occupé par le liquide [10].

- **Les Xérogels :**

Ce type de matériau est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure. Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants [12].

- **Les Aérogels :**

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, il est possible de contourner le point critique du solvant. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90 % d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée. Cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées [12].

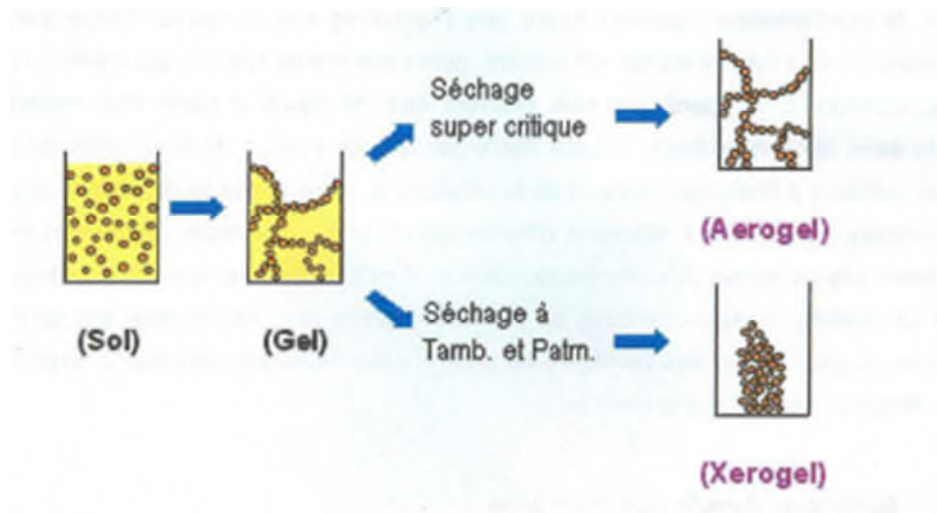


Figure I.13 : Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage

Généralités sur le chrome

I.19. Calcination :

Après l'élimination du liquide des pores, un traitement thermique est nécessaire d'avantage pour convertir le xerogel ou l'aérogel en une forme catalytique utile. Souvent, le chauffage se fait en présence d'un gaz réactif (air, oxygène ou hydrogène) afin d'éliminer les produits organiques résiduels ou oxyder (ou réduire) l'échantillon. Exposer l'échantillon à une haute température sur une période prolongée mène à une agglomération et par conséquent une diminution de la surface. Les caractéristiques physiques du produit final dépendent de plusieurs paramètres tels que la température de calcination, la vitesse, le temps du chauffage et l'environnement gazeux [10].

I.20. Potentiels et limitations du procédé sol- gel :

Les principaux avantages du procédé sol-gel sont répertoriés selon deux critères, l'ingénierie des matériaux et la facilité de mise en forme qui sont influencés par les paramètres internes et externes déjà énumérés dans ce travail [10]:

- La technologie sol-gel est une approche de la chimie du solide qui ouvre deux grandes possibilités nouvelles d'accès à de nouvelles formes de la matière. D'une part ces méthodes dites chimie douce permettent la compatibilité totale entre l'organique et le minéral. D'autre part, le sol-gel permet d'accéder à de nouveaux matériaux par des synthèses sous contrôle cinétique.
- Le procédé est très simple en pratique et il permet d'élaborer des matériaux sous divers formes (massif, fibre, poudre ou films).
- L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.
- Les nombreux paramètres de synthèse sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure et la composition, permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité). A montré dans une partie de son travail qu'il était capable de contrôler la préparation par voie Sol-Gel des supports de type alumine et des catalyseurs supportés à base de platine, lors des différentes étapes de la synthèse, et par conséquent être en mesure de connaître les caractéristiques structurales et texturales des échantillons à tout moment, au cours de leur évolution.

Généralités sur le chrome

I.21. Applications des oxydes simples et mixtes préparés par voie sol-gel :

Les méthodes d'élaboration des matériaux à partir des précurseurs moléculaires redonnent à la chimie une place de choix dans le domaine des matériaux. L'intérêt du procédé sol-gel est maintenant unanimement reconnu. Récemment, il offre de nouvelles approches pour la synthèse des matériaux poreux d'oxydes simples et d'oxydes mixtes. La méthode permet de bien contrôler l'intimité du mélange moléculaire dans les oxydes mixtes et fournit une distribution de phase plus uniforme, un meilleur contrôle morphologique et une bonne performance catalytique vis-à-vis de plusieurs réactions chimiques [10].

I.22. Avantages et limites du procédé sol-gel :

Le sol-gel est une méthode unique pour élaborer des gels et les céramiques, elle possède de nombreux avantages mais également à des limites.

I.22.1. Avantages du procédé sol-gel [13] :

- faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
- mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
- des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.
- grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération.
- Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération

I.22.2. Limites du procédé sol-gel [14]:

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
- manipulation d'une quantité importante de solvants.

Généralités sur le chrome

- l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques.

Chapitre II :

Matériaux et techniques expérimentales

Matériaux et techniques expérimentales

II.1.Introduction :

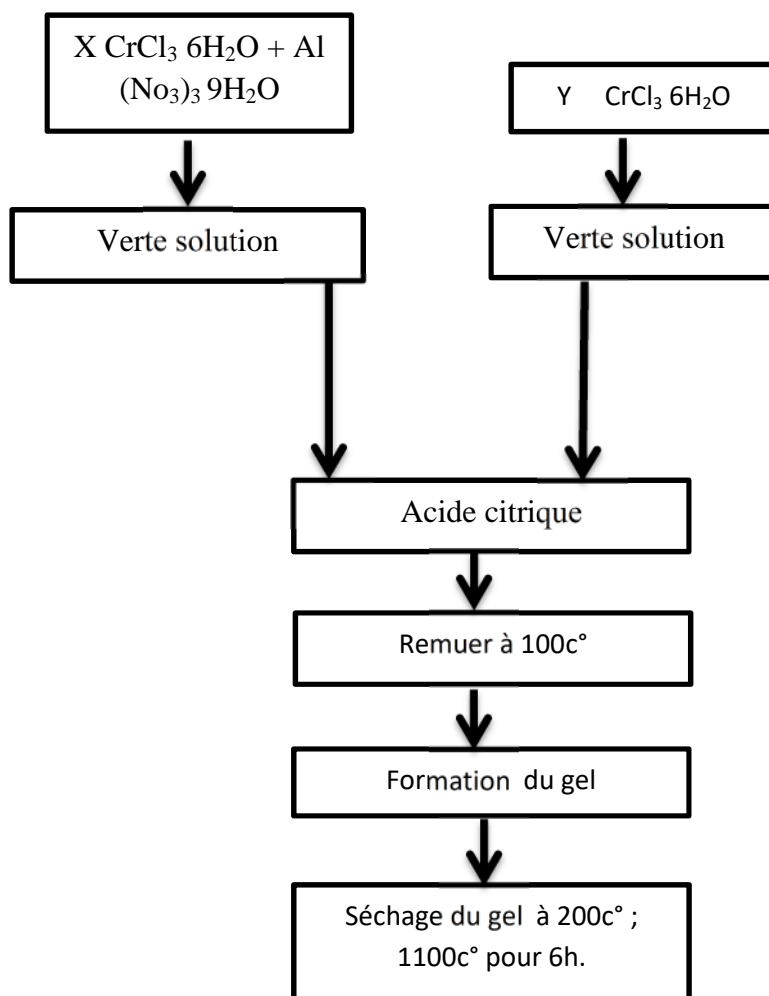
Dans ce chapitre, on utilise le procédé sol-gel dans la synthèse des oxydes de chrome sous forme de poudres. Ces derniers sont préparés à base de nitrates d'aluminium hydraté $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

II.2.Elaboration des échantillons :

Les échantillons ont été obtenus grâce à l'acide citrique qui agit comme un gélifiant.

II.3.Protocole de synthèse :

Le protocole suivi pour fabriquer les deux poudres :



Matériaux et techniques expérimentales

II.4. Traitement thermique :

II.4.1. Définition :

Le traitement thermique peut être défini comme étant une suite d'opérations de chauffage et de refroidissement appliquées aux métaux et alliages en état solide, pour obtenir des conditions ou propriétés souhaitées [15].

Le traitement thermique est un processus contrôlé qu'est utilisé pour modifier la microstructure de matériaux tels que les métaux et alliages afin d'obtenir des propriétés qui améliorent la durée de vie d'un composant ; par exemple, en augmentant la dureté de surface, la résistance à la température, la ductilité et la résistance [15].

II.4.2. Cycle thermique des traitements thermiques :

Un cycle de traitement thermique est une succession de chauffages et de refroidissements: on ajuste ainsi les propriétés mécaniques pour atteindre les spécifications du cahier des charges [15].

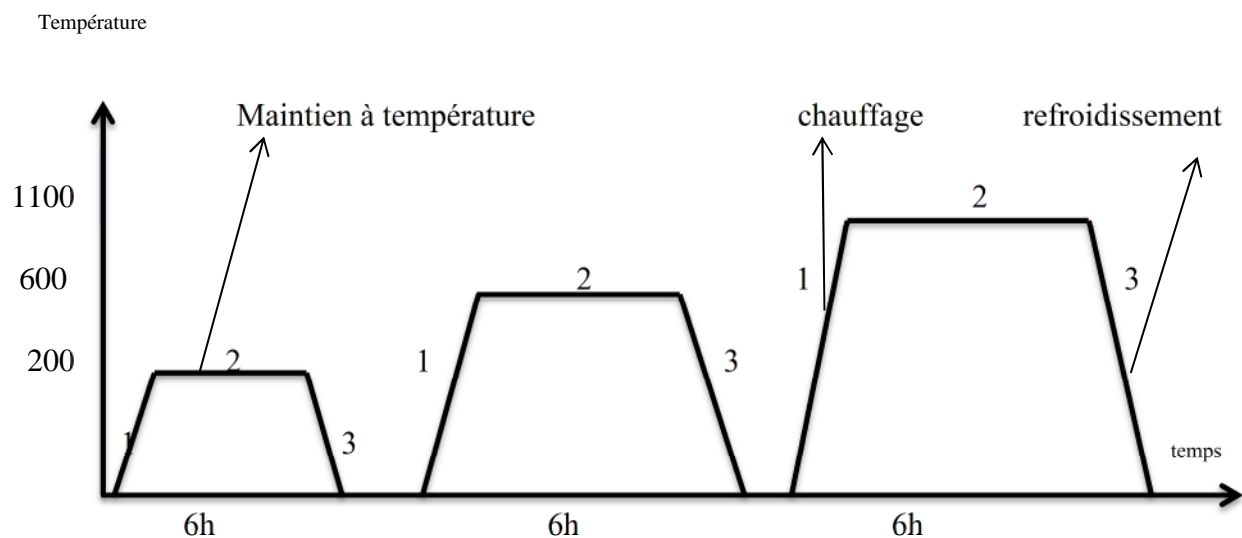


Figure II.1 : Cycle d'un traitement thermique.

Les traitements thermiques peuvent être classés en fonction de leur objectif. Les traitements thermiques qui modifient la microstructure du matériau ou qui modifient la structure de phase afin d'améliorer les propriétés mécaniques pour des applications spécifiques ou des procédés supplémentaires.

II.4.3. Principe de traitement thermique :

Le but des traitements thermiques est de donner à l'alliage des propriétés les plus convenables, soit pour sa mise en forme, soit pour son utilisation [16] :

- Changement de la microstructure.
- Affiner les grains et homogénéiser la structure.
- Élimine ou réduit les contraintes internes ou modifie leur répartition.
- Fabriquer des pièces de formes favorables à leur utilisation.
- Augmenter la malléabilité.
- Augmenter la dureté et la résistance mécanique.

II.4.4. Réalisation d'un traitement thermique :

Le traitement thermique est fait dans un four à moufle à résistance électrique alimenté sous une tension de 380V et de puissance 11kW allant jusqu'à 1200°C en température de chauffage, construit en tôles profilées robustes, il est isolé avec de la laine d'alumine pour le rendre plus léger et isolé thermiquement. Un contact électrique coupe le circuit de résistances dès l'ouverture de la porte pour éviter au manipulateur toute décharge électrique. Ses dimensions sont : la largeur utile : 300mm, la hauteur utile : 250mm, la profondeur utile 400mm [16].



Figure II.2 : Four de traitement thermique de l'université de Bejaia.

II.5. Microscope optique :

Le microscope optique a un pouvoir de résolution de l'ordre de 0,2, il permet d'obtenir des grossissements allant jusqu'à 1000 fois.

Il est constitué des parties principales suivantes : une source lumineuse qui émet des rayons grâce au condenseur et à la lentille de l'objectif qui éclaire l'échantillon observé par un faisceau de lumière parallèle, les rayons réfléchis par l'échantillon sont repris par la lentille de l'objectif, qui en donne la première image intermédiaire grâce à un miroir semi réfléchissant, l'observateur peut obtenir une image finale et agrandie de l'échantillon à travers la lentille oculaire et à travers de son œil, on peut aussi obtenir une image réelle qui sera projetée sur un écran ou sur une plaque photographique.

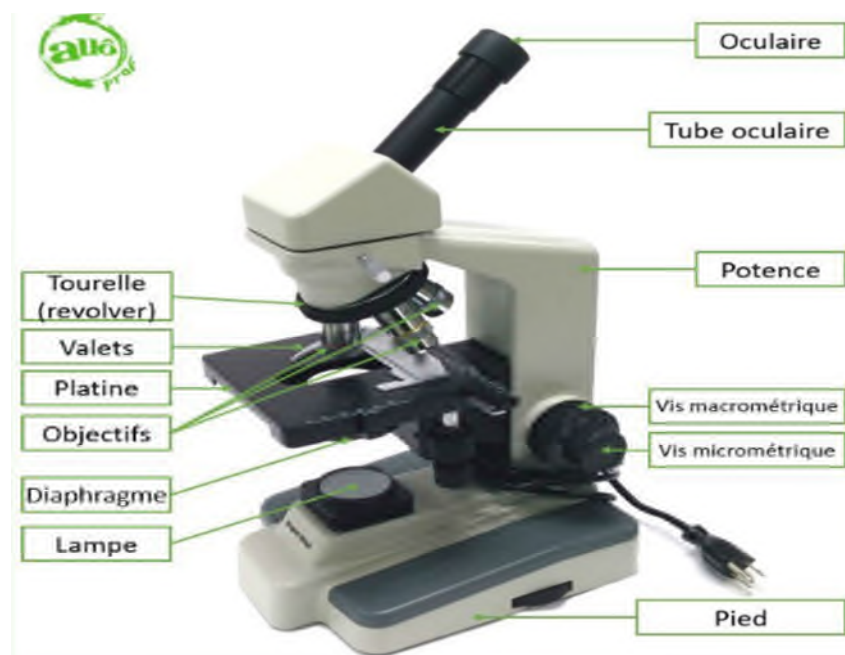


Figure II.3 : Microscope optique.

II.6. Diffraction de rayons X :

La diffraction des rayons X donne des informations sur la structure cristalline. La longueur d'ondes des rayons X ayant le même ordre de grandeur que les distances interatomiques du cristal, il y a des phénomènes d'interférences dus aux réflexions multiples sur les plans réticulaires d'une même famille (hkl). La diffraction des rayons X de marque Panalytical

Matériaux et techniques expérimentales

vérifie la loi de Bragg. On peut donc déduire les distances interréticulaires en mesurant les angles de diffraction des rayons X, puis déterminer les paramètres de maille du cristal. Cette technique permet l'identification des phases cristallines d'un solide [12].

Elle permet de suivre l'évolution de la maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides [12].

La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 d (hkl) \sin \theta = n \lambda.$$

Avec :

$d (hkl)$: distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) .

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg).

n : ordre de la réfraction.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.



Figure II.4 : Diffraction de rayons X.

II.7. Spectrographie infrarouge à transformée de fourrier :

La spectrométrie FTIR a connu un essor considérable au cours de ces 15 dernières années grâce à l'évolution exponentielle de l'informatique [17].



Figure III.5 : Spectrographie infrarouge.

II.7.1.principe de (FTIR) :

Comparée aux techniques traditionnelles, l'interférométrie est une méthode très compétitive. Toutes les fréquences de la source infrarouge sont traitées ensemble sans sélection préalable, ce qui permet de capter le spectre entier en moins d'une seconde [17].

Contrairement aux méthodes d'analyse par réaction colorée ou enzymatique qui réagissent avec une molécule donnée, l'analyse par infrarouge est une méthode d'analyse structurale qui révèle la nature des liaisons entre atomes dans une molécule. Les composés organiques ont en effet la particularité de posséder des liaisons interatomiques qui entrent en vibration sous l'action d'un rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques. Ce phénomène s'accompagne d'une consommation d'énergie lumineuse à la longueur d'onde considérée. L'IRTF permet de mesurer les absorbances d'énergie des liaisons chimiques (fonctions alcool, acides, méthyles, méthylène...) de tous les composants présents dans les produits analysés et de les corréler à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée. La longueur d'onde d'absorption va dépendre de la liaison elle-même (C-H, C-O, C-C,...) mais aussi de l'environnement moléculaire dans lequel elle se trouve. Ainsi, une molécule donnée va présenter plusieurs longueurs d'onde d'absorption caractéristiques dans le spectre infrarouge. Le spectre infrarouge d'une solution organique comme le vin ou le moût présente donc des absorptions, à certaines longueurs d'onde, caractéristiques des différentes molécules présentes. Cet appareil permet la détection de nombreux paramètres [17].

Matériaux et techniques expérimentales

En se basant sur le principe des interférences lumineuses, qui modulent l'amplitude d'un signal comme une fonction de la différence de trajet entre deux sources interférentes, interféromètre enregistre l'intensité de la lumière captée par le détecteur comme une fonction de la différence de trajet générée par le déplacement d'un miroir mobile. La mesure du déplacement minime de ce miroir est effectuée au moyen d'un rayon laser qui suit le même trajet que le rayon infrarouge [17].

Avantage :

- Analyse rapide multicomposant.
- Coût de l'analyse peu élevé.
- Cellule de mesure résistante et assez bon marché (verre ou quartz).
- Gamme importante d'appareils robustes pour l'analyse en ligne.
- Possibilités d'analyse de produits toxiques ou dangereux à distance (plus de 100m en utilisant les fibres optiques).
- Amortissement de l'investissement généralement rapide.
- Méthode puissante pour l'étude de la liaison hydrogène.
- Méthode de choix pour le contrôle industriel, analyse et monitoring in situ en temps réel.

II.8.Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée [18].

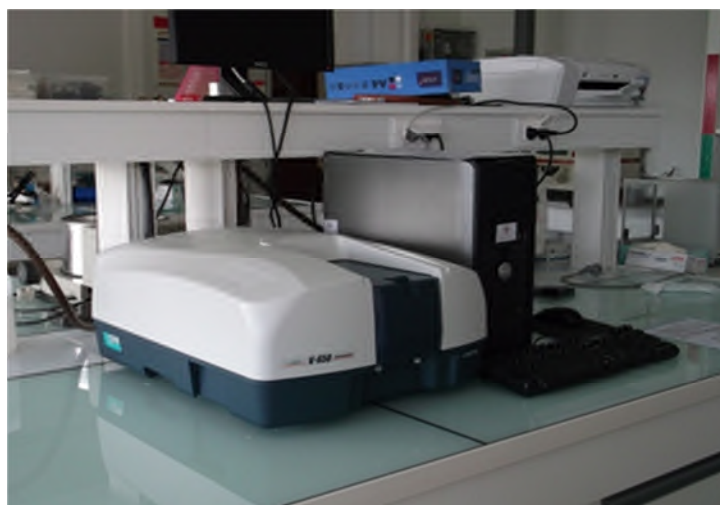


Figure II.6 : appaillage de l'UV –Visible.

Matériaux et techniques expérimentales

II.8.1.principe de fonctionnement :

La spectroscopie UV-Visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste, noté I , est transmis. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0). La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de longueur l est donnée par la loi de Beer-Lambert [18] :

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon l C.$$

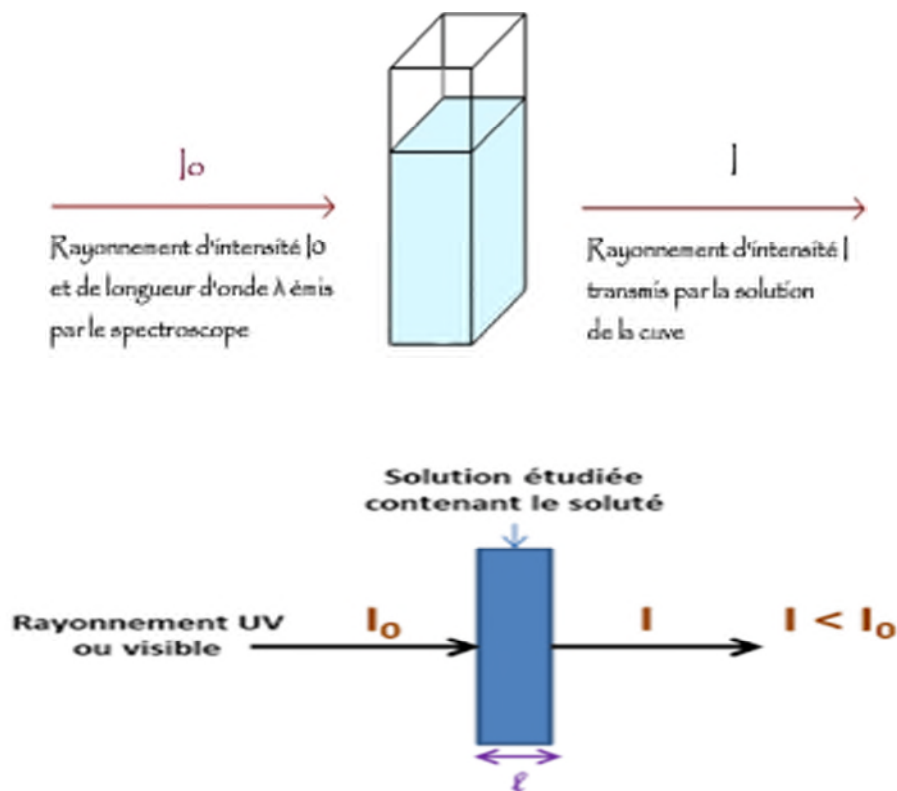


Figure II.7 : Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.

Chapitre III :

Résultats et discussions

Résultats et discussions

III.1.Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus après l'analyse des poudres.

Les résultats sont obtenus par différentes méthodes d'analyse : le microscope optique pour calculer la taille des grains, l'infrarouge à transformation de fourrier (FT-IR) pour déterminer la nature des liaisons présentes dans les poudres.

III.2.Poudres obtenues :

Après le traitement thermique à différentes températures (200, 600, 1100°C) on a obtenu des poudres fines.

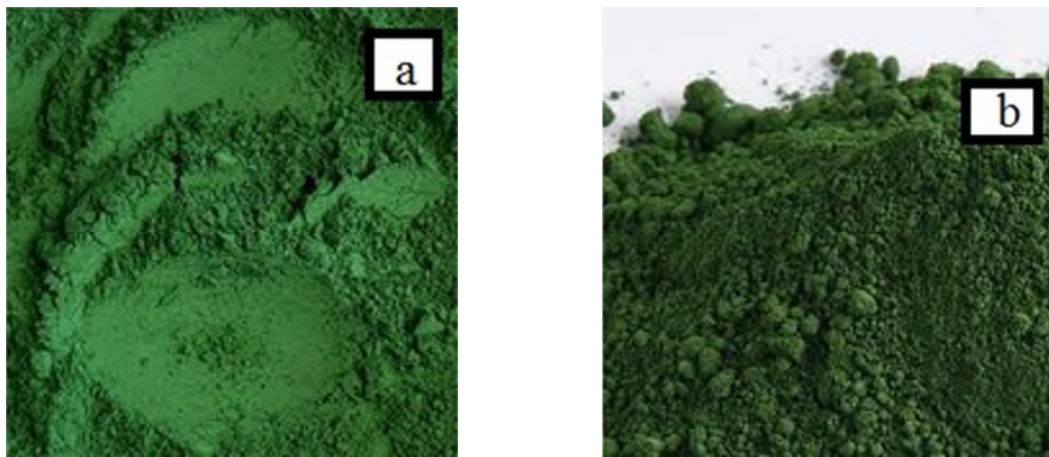


Figure III.1 :a) la poudre de Cr pur, b) la poudre de Cr dopé par Al_2O_3 .

III.3.Taille des grains des poudres :

Après l'observation par le microscope optique, on a obtenu des micrographies optiques suivantes :

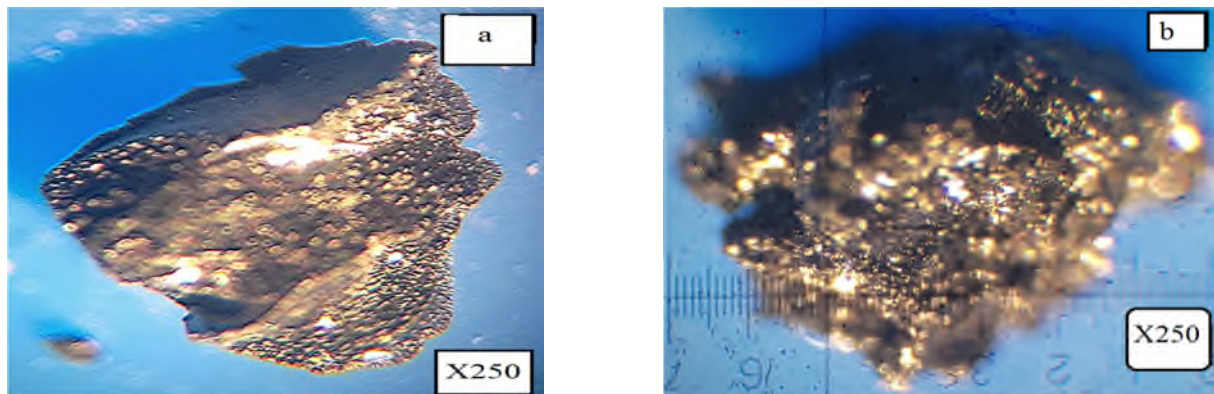


Figure III.2:Image de la microscopie optique a) les particules de Cr .b) : les particules de Cr dopé par Al_2O_3 .

Résultats et discussions

La figure III.2, montre l'image du microscope optique des deux échantillons (Cr pur et Cr dopé par l' Al_2O_3) après le traitement thermique à une température 200C° .

D'après la graduation vue par les lentilles de microscope optique nous avons calculé la taille des grains pour chacune des poudres (Cr et Cr dopé par Al_2O_3) comme le montre le tableau suivante :

Tableau III.1 : Tailles des grains de Cr pur et Cr dopé par le Cr.

Echantillons	Cr (200C°)	Cr dopé par $\text{Al}_2\text{O}_3(200\text{C}^\circ)$
La moyenne μm	28	24

III.3.1.L'évolution de la taille du grain en fonction de la température :

Après chaque traitement thermique nous avons calculer la taille des grains pour chaque poudre et les résultats sont illustre dans la figure suivante :

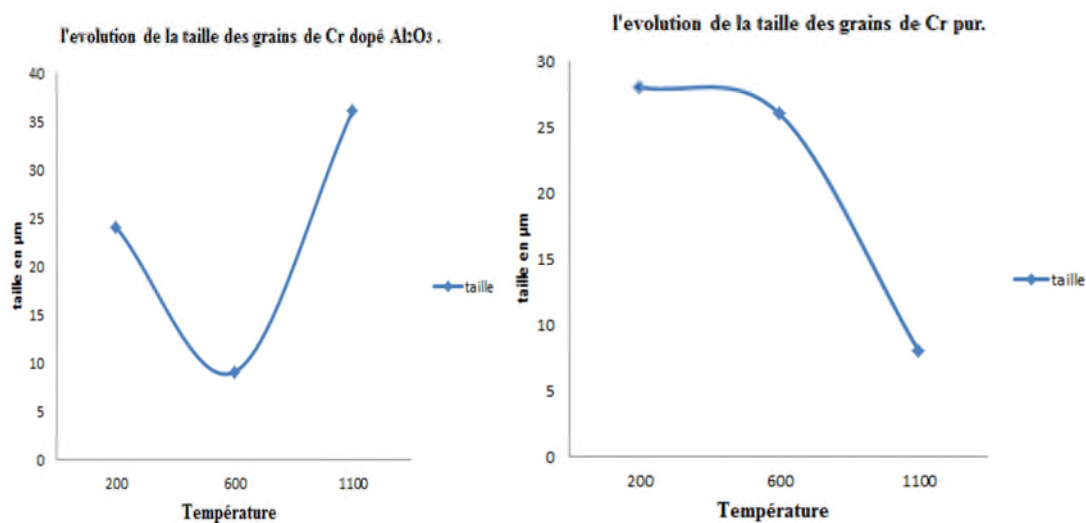


Figure III.3 : l'évolution de la taille des grains en fonction de la température.

La figure III.3 : présent l'évolution des grains en fonction la température du traitement thermique, dans lequel en remarque que la taille du Cr diminue chaque fois que la température augmente, et du à la rupture de liaisons atomiques. On remarque que la taille de la poudre de chrome dopé pure passe de $30\ \mu\text{m}$ à $9\ \mu\text{m}$, alors que celle du chrome pure ne dépasse pas les $35\ \mu\text{m}$.

III.4.Résultats de PH :

Lors de la préparation de l'échantillon nous avons mesure à chaque 15 min le pH du milieu jusqu'à l'obtention du gel.

Résultats et discussions

- pH de Cr dope par Al_2O_3

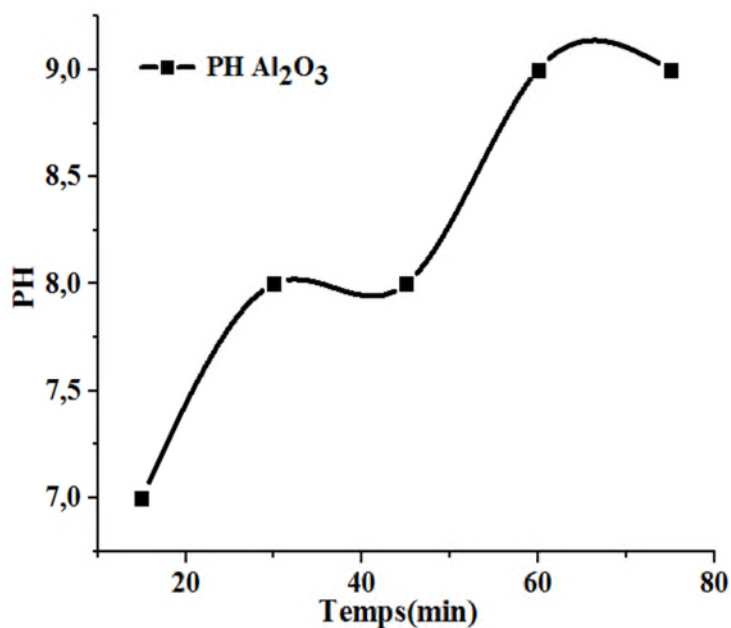


Figure III.4 : Evolution du pH du milieu en fonction du temps (Cr dopé par Al_2O_3).

La figure III.4 représente l'évolution du pH en fonction du temps, on remarque que le pH augmente jusqu'à $\text{pH}=9$ et dû à la présence des molécules basiques qui sont influencées par la température de chauffage.

- pH de Cr pur :

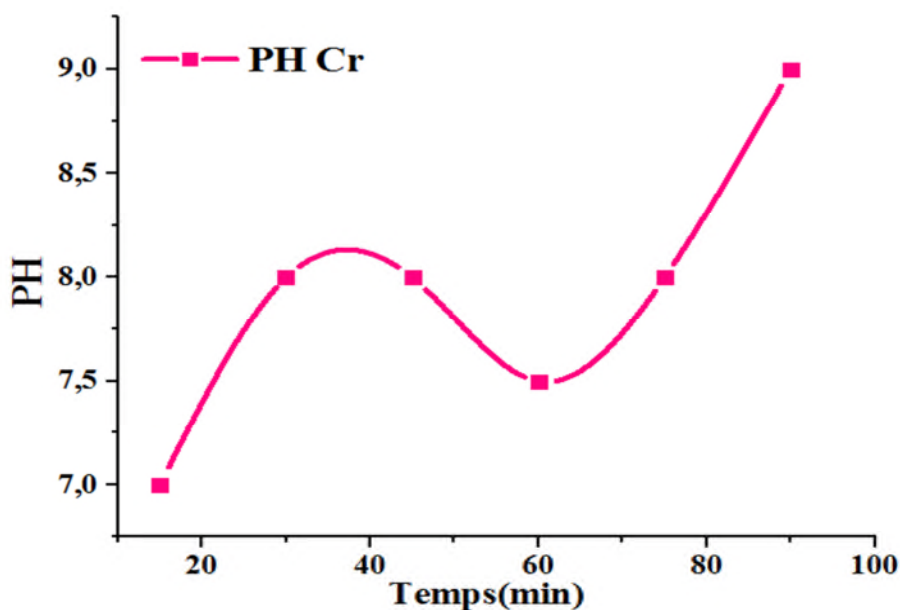


Figure III.5 : Evolution du pH du milieu en fonction du temps (Cr).

Résultats et discussions

La figure III.5 présente la courbe de développement du pH dans le chrome pur, on remarque que le pH augmente jusqu'à $\text{pH}=8$ puis on remarque que le pH diminue jusqu'à 7.5, après quelques minutes il augmente une autre fois $\text{pH}=9$ et ça revient au changement de la température.

- L'allure des deux courbes :

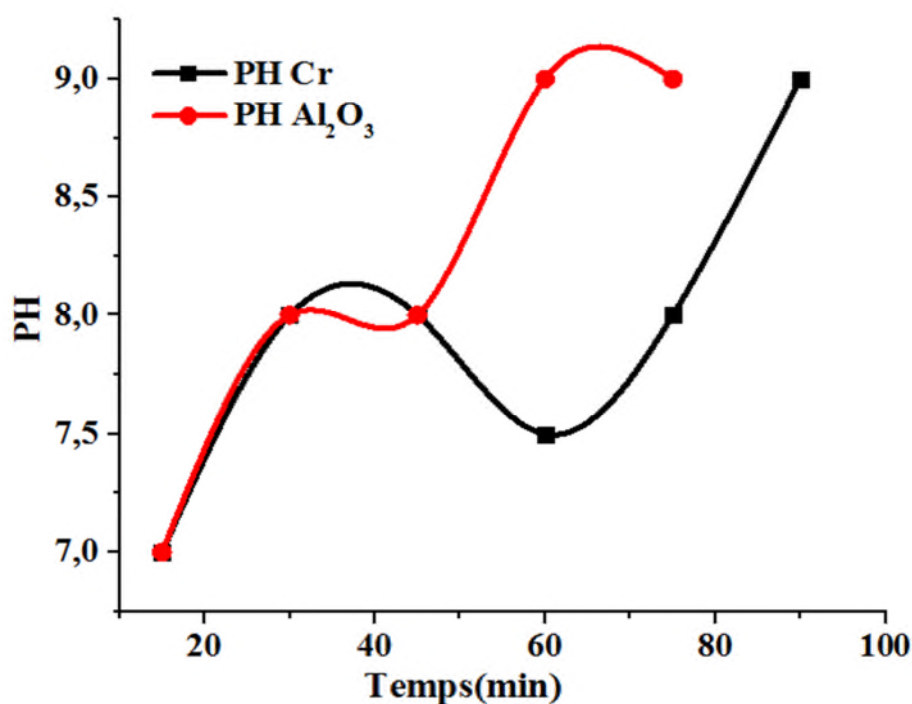


Figure III.6 : courbe de pH.

La figure III.6 nous montre l'évolution du PH en fonction du temps de préparation de nos gels les principaux résultats obtenus sont

- 1- on remarque une augmentation linéaire au début jusqu'à 40 minutes, cela est valable pour les deux gels.
- 2- à partir du point $\text{pH}=8$ et $t=40$ min, on remarque deux comportements différents, l'évolution du PH de la solution de chrome tend à augmenter vers une solution basique, alors que celle du chrome pur tend à une stabilisation.
- 3- la solution de chrome pur repart vers une solution basique à partir du point $T=70$ min jusqu'à l'apparition du gel, les deux solutions atteignent un $\text{pH}=9$.

Résultats et discussions

III.5. Résultats de diffraction de rayons x :

La figure III.7 nous montre la diffraction au rayon x des poudres de chrome pure et celle de chrome dopé par Al_2O_3

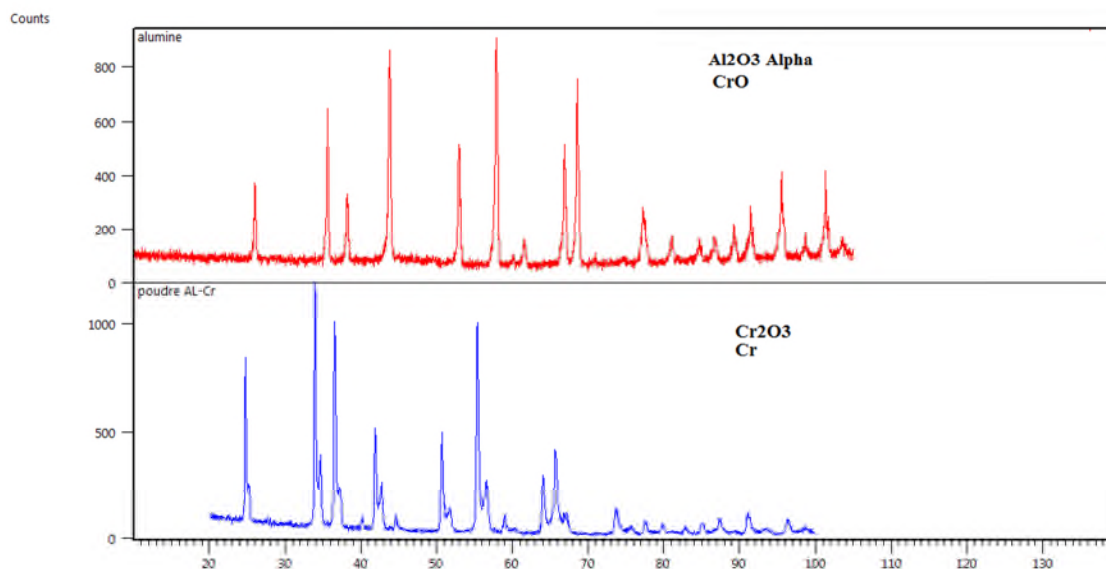


Figure III.7 : courbe de DRX de Cr et Al_2O_3 .

Le spectre de diffraction des rayons X des poudres de chrome dopé par l'alumine obtenues avec la méthode sol gel du produit synthétisé à l'éthanol a été identifié. La Figure III.7 a montré qu'elle est complètement composée de deux phases, la première étant un oxyde de chrome dans un système cristallin hexagonal et un groupe spatial R-3c, la seconde phase étant une alumine alpha avec un groupe d'espace orthorhombique et P N a21 à différents paramètres.

Le Spectre de diffraction des rayons X des poudres de chrome obtenues avec la méthode sol gel montrent la formation d'oxyde de chrome avec une haute cristallinité et un bon accord avec le modèle XRD de référence ; dans un système cristallin hexagonal et un groupe spatial R-3c respectivement, on remarque aussi que la phase qui sont des indications de la formation de cristaux nanométriques mal cristallisés au angle, ils ont été identifiés comme un chrome pur.

Résultats et discussions

III.6. Résultats d'analyse par FTIR :

III.6.1. Résultats d'analyse de la poudre de chrome :

La figure ci-dessous représente le spectre infrarouge de la poudre du chrome pur.

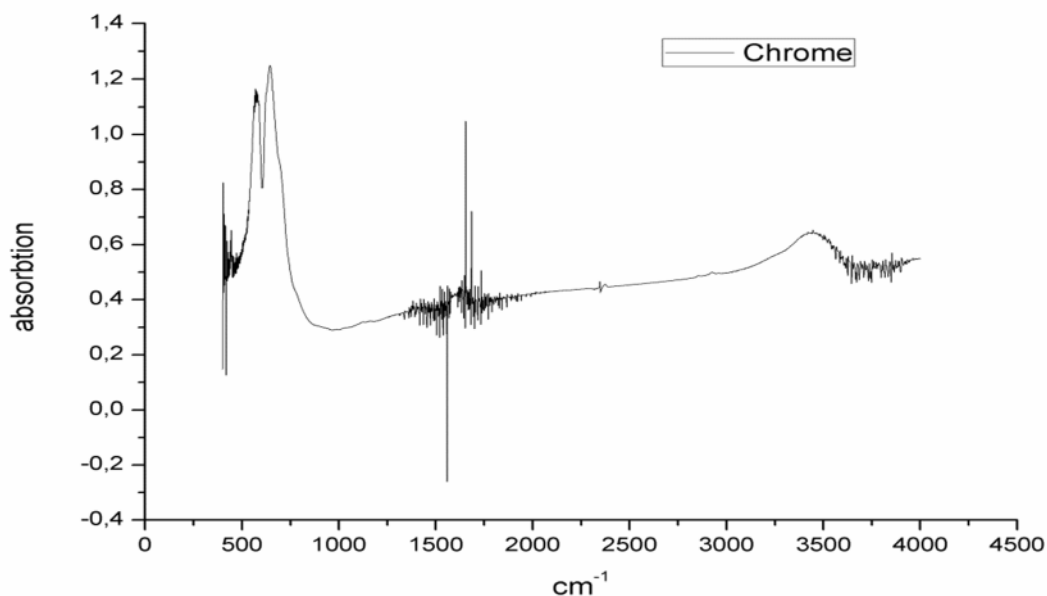


Figure III.8 : spectre (FTIR) de la poudre Cr.

-Les bandes vibrationnelles dans la région (500-1000) cm^{-1} montrent l'existence de la boehmite.

-on observe à 1530cm^{-1} de la vibration de groupe (O-H) par une forte bande.

-à 3500 cm^{-1} en remarque des bandes de faible intensité qui correspondent à la vibration des molécules de chrome.

III.6.2. Résultats d'analyse par FTIR de la poudre Cr dopé par Al_2O_3 :

La figure ci-dessous représente le spectre infrarouge de la poudre de chrome dopé par alumine.

Résultats et discussions

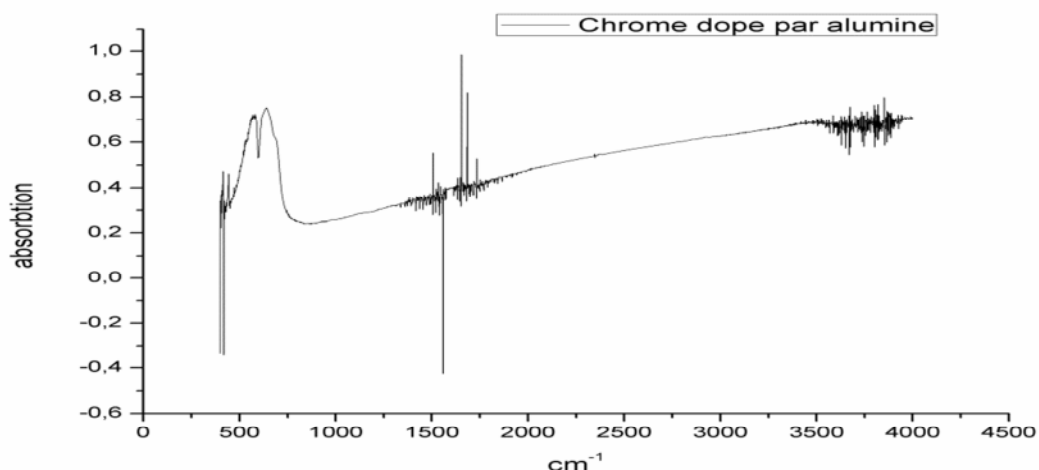


Figure III.9 : spectre (FTIR) de poudre Cr dopé par Al₂O₃.

-Les bandes vibrationnelles des échantillons dans la région (500-1000) cm⁻¹ montrent l'existence de la boehmite.

-on observe à 1530cm⁻¹ de la vibration de groupe (O-H) par une forte bande.

-à 3500 cm⁻¹ en remarque des bandes de faible intensité qui correspondent à la vibration des molécules de chrome.

III.6.3.Résultats d'analyse par FTIR des deux poudres:

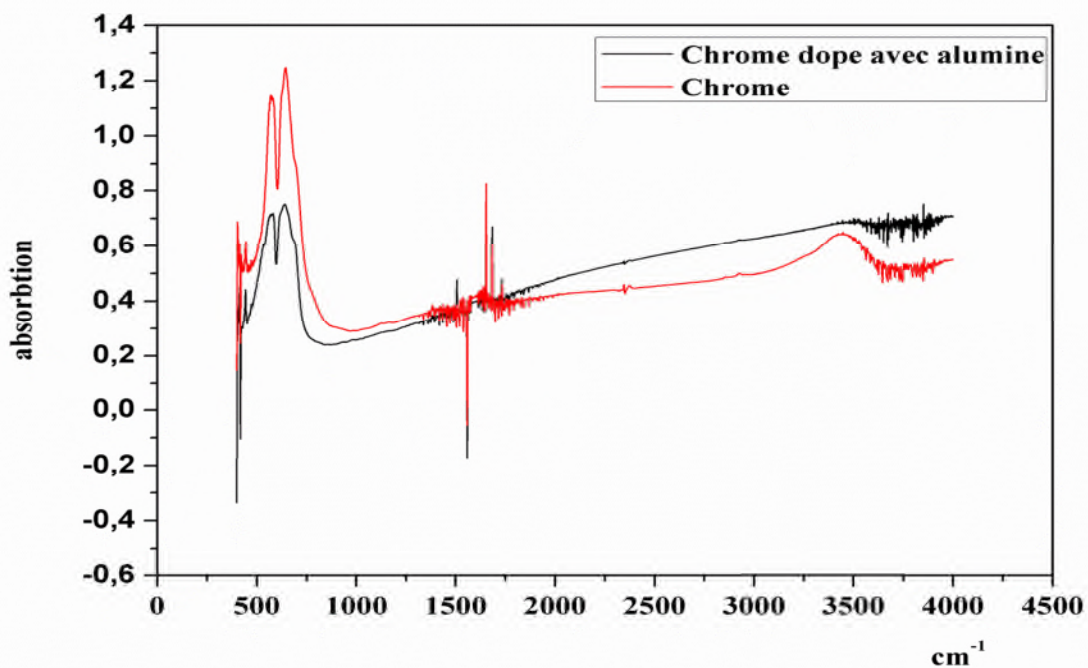


Figure III.10 : l'allure des spectres (FTIR).

Résultats et discussions

La figure III.10 : représente l'allure du spectre de Cr pur et le Cr dopé par Al_2O_3 , en voit que en a presque les mêmes spectres mais avec une différente absorption.

-on remarque qu'il y a une subsistance d'entropie qui probablement dû à la haute température de cristallisation.

III.7.L'analysé Ultra-Violet –Visible :

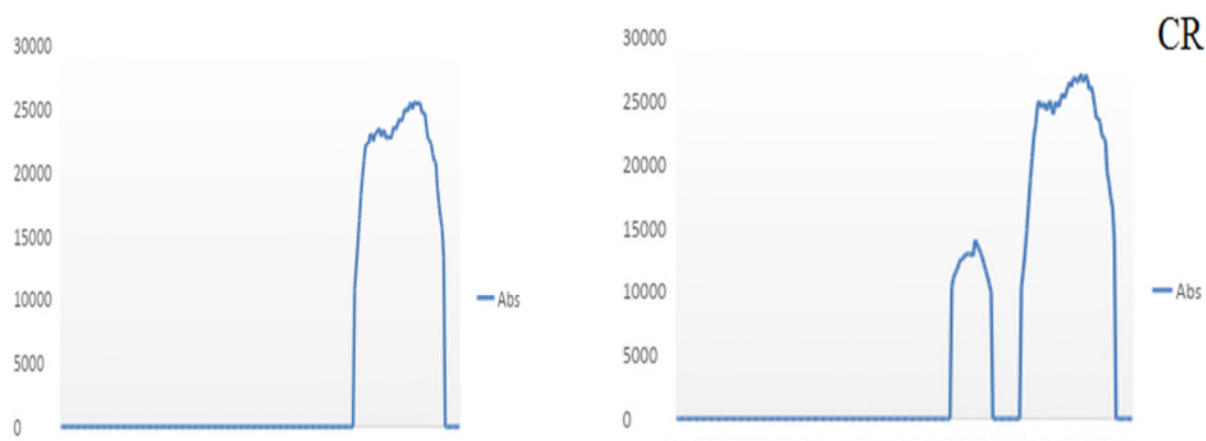


Figure III.11 : les courbes de UV-Visible

La figure III.11 : représente les résultats obtenus par UV-Visible qui permet de déterminer le coefficient d'absorption des poudres.

Pour Cr pur : on observe que : $\lambda_{\max} = 366$, $A_{ps} = 1,4029$.

Pour le Cr dopé par Al_2O_3 : on observe que : $\lambda_{\max} = 248$, $A_{ps} = 2.272$

En remarque que le coefficient d'absorption de chrome pur est élevée par rapport au chrome dopé par Al_2O_3

Conclusion générale

Conclusion générale

Concluions générale :

Dans ce travail nous avons élaborés des poudres de chrome par la technique de sol-gel .ces poudre sont obtenue par le chlorure de chrome et ainsi que éthylène et l'acide citrique et aussi Alumine nitrate (pour le Cr dopé). La caractérisation des poudre obtenus a été fait par la spectrophotométrie UV-Visible et le spectroscopie infrarouge à transforme de fourrier (FTIR) et diffraction des rayonne X, le microcoque optique. Les principaux résultats fournis par les différentes analyses nous ont donné:

- L'analyse par le microscope optique a montré que la taille du grain Cr pur est plus grande que le grain de Cr dopé par Al_2O_3 .
- l'analyse du PH nous montre que les deux poudres se comportent de la même manier passage d'un Ph neutre vers un PH basique
- L'analyse de spectrométrie par transformation de fourrier des deux échantillons à confirmer la formation d'oxyde de chrome et une deuxième phase qui est Al_2O_3 par la formation des liaisons caractéristiques.
- L'analyse de la DRX a montré que la structure des deux poudres est cristalline. Le chrome pure est compose d'un oxyde type CrO alors que l'autre poudre est forme principalement d'oxyde de chrome et d'une partie d'alumine

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] **K.Cheballah**, récupération chrome hexavalent par de nouveaux procédés chimiques, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie (2017).
- [2] **Brandes, EA;Greenaway**, "Ductilité dans le chrome". La nature. Ht ; pierre, poule (1956).
- [3] **J. Caballero Hinostroza**, Modalisation de l'amorçage de la corrosion sous contrainte de l'alliage 600 rn milieu primaire. Thèse de doctorat, université de recherche paris science et lettre PSL recherche Université. France (2016).
- [4] **G. Renaudin**. Etude D'un hydroxyde simple d'aluminium: La Bayerite, Thèse de docteur;Université Henri Poincaré, Nancy .France, (2016).
- [5] **M Messouaf**, Elaboration et caractérisation de l'alumine par sol-gel, Mémoire de Master, université de Bejaia, Algérie, 2017.
- [6]**M.Ikhalass**, Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée, Université Paris-Est Créteil, thèse de Doctorat, France, 2012.
- [7] **C. Laulhe**, défauts dans les cristaux, édition du non page 2,2018.
- [8]**S. Messadia, A. Rachech**, Contribution à l'étude des propriétés des films minces de SnO₂ dopé Fe, Université Larbi Tébessa-Tébessa, page19, mémoire de mastère, Algérie, 2019.
- [9]**N. Hamidi**, élaboration et cadastration des couche minces d'oxyde de titane dopé Sn, université Mohamed Seddiki ben Yahia-Jijel ; mémoire de master, Algérie, 2019.
- [10] **Y Tchenar Y**, Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes MxOy-Al₂O₃ (M=Cr, Cu, V) et de 5 % RuO₂/V₂O₅- Al₂O₃.Application à l'oxydation du cyclohexane, thèse, spécialité : catalyse et chimie fine, université de Tlemcen, Algérie, 2013.
- [11] **M. MAACHE**, Elaboration de films minces d'oxydes semi-conducteurs par voie Sol-Gel, thèse de doctorat, université MOHAMED KHIDER DE BISKRA, 2014.
- [12]**F.Allouache, L. Ait baziz**, élaboration et caractérisation de aérogels monolithiques de ZnO : Ag /SiO₂ par voie sol-gel, mémoire de master, université de Bejaia –génies des procédés, Algérie, 2014.
- [13] **J. El ghoul**, élaboration et caractérisation des nanoparticules ZnO dopées Vanadium", Mémoire master, université de Tunisie, (2007).
- [14] **H.Benelmadjat**, "élaboration et caractérisation des composites dopés par des agrégats nanométriques de semi-conducteurs", thèse magister, Constantine Algérie, (2007).
- [15]**I. Kir**, Etude de l'influence de traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone eu milieu aqueux, université d'el oued, page 7, Mémoire de mastère, Algérie, 2013.

Références bibliographiques

[16] **A. Ganoun, O. Hamidi**, L'étude de l'influence de traitement thermique sur la déformabilité des tôles minces, université M. Mammeri de Tizi-Ouzou, mémoire de master Algérie, 2020.

[17] **T. Teisser, N. Madet**, Spectrophotométrie : Infrarouge, université de Créteil paris XII, France, 2004.

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	Diagramme potentiel ph du chrome	04
Figure I.2	Structure cristallin du chrome.....	07
Figure I.3	Structure I riche en carbures intergranulaires.....	07
Figure I.4	Microstructure I.....	08
Figure I.5	Défauts ponctuels	10
Figure I.6	Défauts linéaire	10
Figure I.7	Défauts planaire	11
Figure I.8	Défauts volumique	11
Figure I.9	Procède Deville	13
Figure I.10	Procède sol gel	15
Figure I.11	Schéma générale de synthé sol-gel	16
Figure I.12	Voies de synthés du procédé sol-gel	17
Figure I.13	Développement de matériaux de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage	20

Chapitre II

Figure II.1	Temps généraux d'un traitement thermique	24
Figure II.2	Four de traitement thermique	25
Figure II.3	Microscope Optique	26
Figure II.4	Diffraction de rayons X.....	27
Figure II.5	Spectrographie infrarouge	29
Figure II.6	Appareille de l'UV –Visible.....	30
Figure II.7	Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.....	30

Liste des figures

Chapitre III

Figure III.1	a) la poudre de Cr pur b) la poudre de Cr dopé par Al_2O_3	31
Figure III.2	Image de la microscopie optique.....	31
Figure III.3	Evolution de la taille du Grain en fonction de la température.....	32
Figure III.4	Evolution du pH du milieu en fonction du temps (Cr dopé par Al_2O_3)...	33
Figure III.5	Evolution du pH du milieu en fonction du temps (Cr pur).....	33
Figure III.6	Courbe de pH	34
Figure III.7	Courbe de la DRX des deux poudres	35
Figure III.8	Spectre de FTIR de la poudre de Cr	36
Figure III.9	Spectre FTIR de Cr dopé PAR Al_2O_3	37
Figure III.10	Allure des spectres FTIR	38
Figure III.11	Courbe d'UV-Visible.....	39

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau III.1	Tailles des grains de Cr pur et Cr dopé par le Cr.....	30
----------------------	--	----

Remerciements

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu qui nous a donné la santé, la volonté et le courage d'accomplir ce travail.

Mes vifs remerciements sont destinés à Mr R.YOUNES, mon promoteur, pour son aide, ces critiques constructives, ses explications et suggestions pertinentes et pour la qualité de ses orientations tout au long de ce travail et pour avoir apporté tant de soins à la réalisation de ce mémoire.

Je ne pouvons pas oublier de présenter ma gratitude à mes parents pour les efforts inlassables qu'ils ne cessent de déployer pour moi .

Je remercie également les membres de jury qui m'ont fait honneur en acceptant d'examiner et de juger notre travail.

Je remercie également Mme BRADAI qui ma bien accueillir dans son laboratoire.

Sans oublier l'équipe du hall de technologie de l'université de Bejaia,
Que tous ceux qui ont contribués à ma formation trouvent ici l'expression de mes sincères gratitudees.

Enfin, un merci particulier à tous ceux qui nous ont apporté leur soutien.

Dédicaces

Dédicace

Je dédie ce mémoire aux personnes qui sont les plus chers :

Maman, j'aurais tellement de choses à te dire pour te remercier mais je sais que tu peux ressentir tous les sentiments de reconnaissance et de gratitude que j'ai pour toi, je t'adore, tu es la meilleure maman du monde.

À mon père, la plus belle marque de reconnaissance et d'encouragement que je puisse lui offrir est ma réussite.

À mon grand frère, tu ne me laisse jamais douter de ton amour.

Mohammed Inasse.

Résumé:

Le travail que on présente dans ce mémoire a été consacré à l'élaboration et a étude des propriétés des céramiques dopé par des oxyde de chrome .Les poudre obtenue ont été réalisé par la technique sol-gel .Les poudre obtenue en été analysés par défiante techniques (DRX, UV-Visible, FT-IR) pour avoir les caractéristique du chrome.

Les gels obtenus en était soumise à un traitement thermique a des différent température jusqu'à obtenir des poudre très fine qui ont une structure cristalline.

Mot-clé: synthétisation, Chrome, alumine, cristallinité

Abstract:

The aim of this work was devoted to study of the properties of chrome ceramics and chrome doped with chromium oxide. The powders obtained were carried out by the sol-gel technique. The powder was analyzed by challenging techniques (DRX, UV-Visible, and FT-IR) to have the characteristics of chromium.

The gels obtained were subjected to a heat treatment at different temperatures until obtaining very fine powders which have a crystalline structure.

Key-word: synthesis, chrome, alumina, phase cristalize.

ملخص

العمل الذي قدمناه في هذه الأطروحة مخصصا لتطوير ودراسة خصائص السيراميك المشبع بأكسيد الكروم، وتم صنع المساحيق التي تم الحصول عليه بتقنية sol-gel وهي طريقة بسيطة للغاية وأقل تكلفة وفعالة والتي تم تحليله من خلال تقنيات مختلفة (DRX، UV-Visible، FT-IR) للحصول على خصائص الكروم. لقد خضعت المواد الهلامية التي تم الحصول عليها للمعالجة الحرارية بدرجات حرارة مختلفة حتى الحصول على مساحيق دقيقة للغاية ذات بنية بلورية.

الكلمة الرئيسية: التخليق ، الكروم ، الألومينا ، البلورة