

## La représentation de ROOZEBOOM :

Par le point L traçons les trois parallèles aux trois côtés du triangle équilatéral.

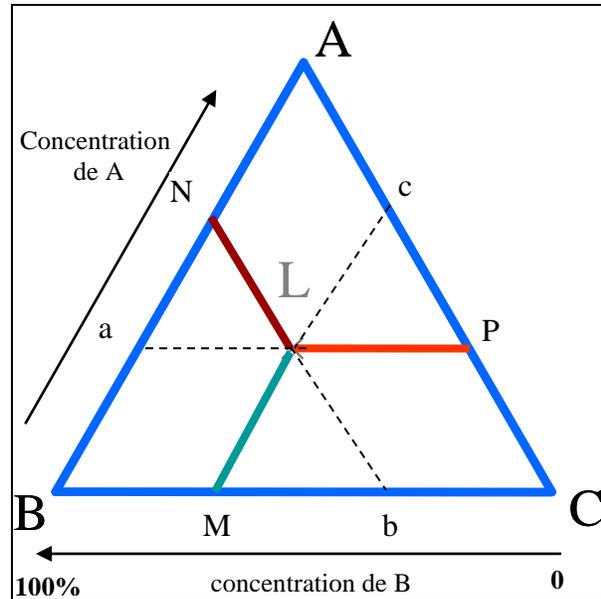
$$LM + LN + LP = AB$$

$$\text{masse de A : } m_A = \alpha LM = \alpha Ba$$

$$\text{masse de B : } m_B = \alpha LP = \alpha Cb$$

$$\text{masse de C : } m_C = \alpha LN = \alpha cA$$

$$\frac{m_A}{m_{\text{totale}}} = \frac{Ba}{BA}$$



## Les réactions à l'état solide:

### Élaboration des matériaux:

C'est une synthèse à partir de composés solide de départ, ils se forment (d'oxydes, hydroxydes, carbonates, minéraux naturels, ...). La mise en forme du matériau se fait pour satisfaire ou remplir la fonction à laquelle il est destiné. Ce mode opératoire est réalisé en plusieurs étapes.

Les processus chimique impliqué: Il nécessite

- Une décomposition (Exemple:  $\text{CaCO}_3 \xrightarrow{T^\circ} \text{CaO} + \text{CO}_2$ )
- Une précipitation.

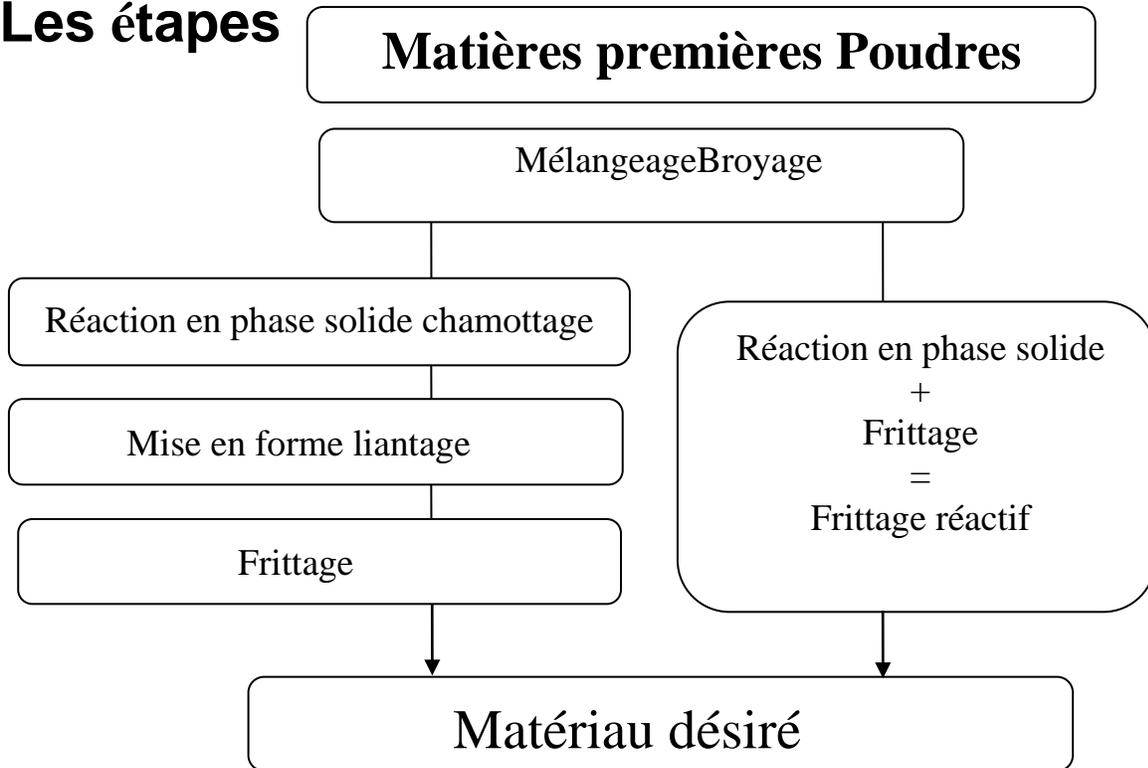
On obtient généralement des poudres donc il faut essayer d'obtenir une fine granulométrie (taille des grains). Le but est plus les grains sont fines plus la réactivité est grande entre les grains (on augmente les contacts entre les grains).

De ce fait la poudre est pesée, puis intérieurement broyée

**Broyage:** Homogénéiser la poudre.

Pendant le broyage on a le risque de contamination du matériau.

## Les étapes



### Les réactifs utilisés

des oxydes simples : ZnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO, MgO, ...

des fluorures : BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, ...

des carbonates : NaCO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ...

des sulfates : Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ...

des nitrates : CuNO<sub>3</sub>, ...

des oxalates : Fe(COO)<sub>2</sub>, ...

### Le choix de fonction

Propriétés thermiques (temp. fusion, décomposition, sublimation...)

Propriétés chimiques: pureté, comportement vis à vis de l'humidité, ...

Disponibilité

Toxicité (sulfates et nitrates peuvent donner lieu à des dégagements de vapeurs toxiques)

Morphologie de la poudre de départ

## Mélangeage / Broyage

*Broyeur planétaire*



Paramètre de sortie : granulométrie / homogénéité de la poudre.

## Séchage de la barbotine

*Etuve ventilée*



## Traitement thermique

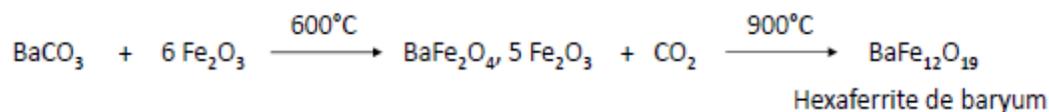
Provoque transformation physico-chimiques qui vont modifier :

- nature des phases en présence (formation de la phase désirée)
- microstructure du matériau

## Traitement thermique

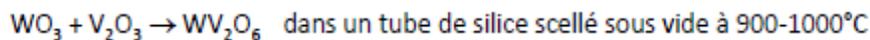
### Température du traitement thermique

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



ici : ne pas faire de palier à 600°C

### Atmosphère contrôlée



car  $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{5+}$  à l'air

$\text{WO}_3$  se sublime à ces températures et disparaîtrait

## Fours

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

Électriques (effet Joule, induction)

Formes diverses : tubes horizontaux, moufles...)

*Four à moufles*



La mise en forme : est obtenue par les moyens mécaniques par « le frittage ».

**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 Tf) en un matériau massif, résistant, plus ou moins compact.

**Réactions en solution :** Les méthodes de « chimie douce » températures plus basses que la méthode précédente

**Définition:** transforment une solution minérale ou organo-métallique en un matériau solide en passant progressivement par une série d'intermédiaires plus ou moins condensés.

Il y a 3 grands types de méthodes

- co-précipitation d'hydroxydes
- décomposition de complexes mixtes
- méthode sol-gel

On regroupe parfois abusivement toutes ces méthodes sous le terme « sol-gel ».

### Co-précipitation d'hydroxydes

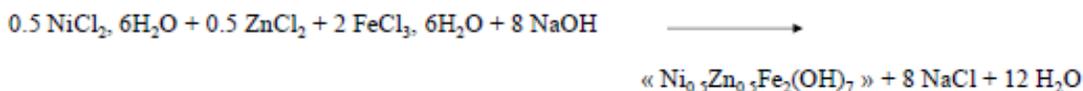
Co-précipitation de sels métalliques par une base

Formation de précipités de formule générale  $M M' (OH)_x, z H_2O$  où les cations sont intimement "mélangés"

Le travail de diffusion nécessaire est bien moindre que pour la méthode précédente d'où des températures et des durées de traitements thermiques plus faibles contrôle possible de la taille, morphologie des poudres formées

**Exemple :** Préparation du ferrite spinelle mixte  $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$

**co-précipitation de chlorures par une base :**



**traitement thermique 700°C (vs. 1200°C méthode céramique)**



**domaines d'existence des précipités**

$Fe^{3+}$		$Fe(OH)_3$	
	$Ni^{2+}$	$Ni(OH)_2$	
	$Zn^{2+}$	$Zn(OH)_2$	$ZnO_2^{2-}$
0	7		14 pH

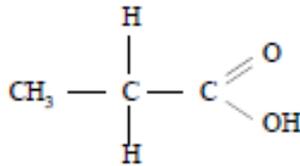
## Décomposition de complexes

Préparation de complexes organiques mixtes qui sont ensuite détruits par pyrolyse. De même que pour la méthode de co-précipitation d'hydroxydes :

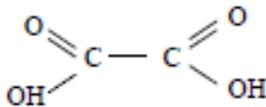
Mélange au **niveau atomique** par la formation d'un **précurseur** dans lequel les **éléments métalliques** du composé désiré sont présents dans la **stœchiométrie correcte**. Cette méthode conduit (ainsi que la méthode de co-précipitation d'hydroxydes) à :

- Solides cristallisés
- Petits grains                    frittage facilité  
                                          grande surface spécifique : avantage pour catalyse

### ● complexes mixtes de propionates - précipitation par acide propionique



### ● complexes mixtes d'oxalates - précipitation par acide oxalique $\text{H}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$



### ● complexes mixtes de citrates - précipitation par acide citrique

