

# **Analyse qualitative d'une poudre cristalline**

### 3. Analyses qualitative d'une poudre cristalline

#### 3.1 Définition

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques....

Le principe est le suivant : les faisceaux de Rayons X produits par le tube sont envoyés sur l'échantillon dans lequel ils sont déviés par les atomes. Ces faisceaux diffractés interfèrent entre eux, conduisant à la production d'un signal intense dans certaines zones précises de l'espace. C'est ce signal qui est collecté par le détecteur, et tracé sous forme d'une courbe (diffractogramme) qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction.

La position de ces pics est une véritable signature de l'arrangement des atomes à l'intérieur d'un cristal (distance entre atomes, entre plans inter réticulaires). La relation empirique qui relie les angles auxquels sont observés les pics et les distances entre plans atomiques est la loi de Bragg.

$$2d_{khl} \sin \theta_{khl} = n\lambda$$

La diffraction des rayons X permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique mais dont les arrangements atomiques diffèrent.

Par exemple, les carbonates de calcium comme la calcite et l'aragonite, de même formule chimique ( $\text{CaCO}_3$ ), ont des diagrammes de diffraction différents. En revanche, les phases de nature chimique différente mais dont les atomes sont organisés selon le même arrangement présentent de grandes similitudes, à savoir des pics de diffraction localisés aux mêmes positions angulaires.

Dans un mélange, il est possible de déterminer la nature de chacune des phases cristallines en présence, sous réserve de connaître préalablement la signature de chacune de ces phases. La procédure d'identification se fait en deux étapes, la première consiste à comparer les pics obtenus avec ceux contenus dans une base de données (ICDD) qui comprend plusieurs centaines de milliers de fiches. Cette étape est suivie par une étape de validation au vu de la composition chimique. La validation est effectuée par l'utilisateur qui doit avoir une bonne connaissance de l'échantillon, afin de détecter l'existence ou non de l'impureté.

Quand on dispose du spectre de référence (diffractogramme) d'une substance cristalline donnée ; son identification dans un mélange donné est alors possible par comparaison de son spectre de référence (diagramme de référence-cité dans *La banque de données ICDD (International Centre for Diffraction Data)* à celui du mélange, c'est l'analyse qualitative par Rayons X

### 3.2 Domaines d'utilisation

L'analyse qualitative est très utilisée dans des domaines tels que ;

- Aérospatiale
- Automobile
- Implants médicaux
- Électronique, Écrans d'affichage, Éclairage
- Métallurgie (recherche des métaux, étude des alliages, etc.)
- Produits industriels
- Produits pharmaceutiques
- Polymères
- Semi-conducteurs
- Photovoltaïque solaire
- L'industrie minière (exploration et exploitation des métaux)

Dans l'industrie minière (exemple : mine de fer d'Anin-Sétif) lorsqu' on cherche à extraire un métal dans un minerai, il faut qu'on soit sûr d'avoir que le métal recherché existe (des connaissances préalables telle que : la géologie du terrain, les propriétés physico-chimiques, ...). Généralement les métaux ne se trouvent pas à l'état natif dans les minerais, mais se trouve généralement sous forme d'oxyde (*sauf quelques métaux tels que : l'Or, l'argent, Cuivre,..*)

A titre d'exemple si on veut savoir si un métal existe dans un minerai (*Un minerai est une roche contenant des minéraux utiles en proportion suffisamment intéressante pour justifier l'exploitation, et nécessitant une transformation pour être utilisés par l'industrie*) donné ,il faut qu'on dispose du spectre de diffraction (diffractogramme) du métal recherché ou bien son oxyde si il est sous forme d'oxyde ,on réalise ensuite la DRX d'un échantillon en poudre du minerai et on essaye de voir si les pics de diffraction du métal ou de son oxyde se trouve dans le spectre de diffraction de l'échantillon du minerai (figure n°1)

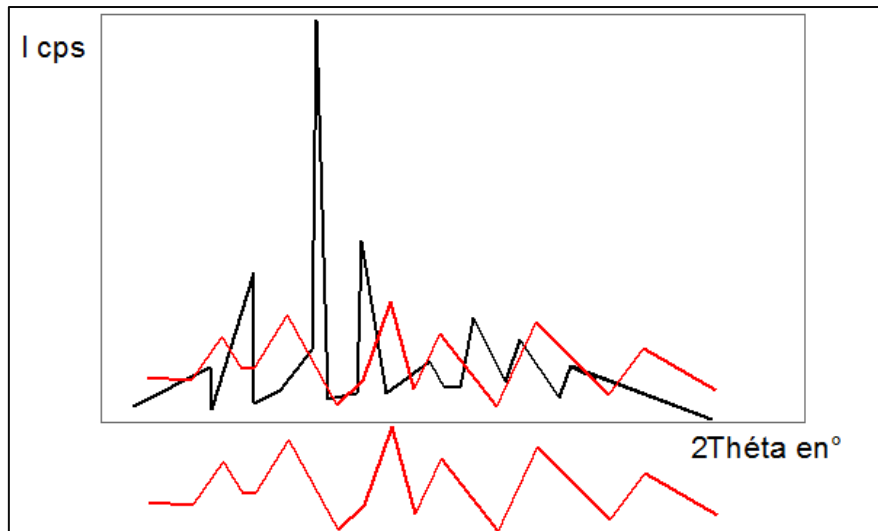


Figure n° 1 Diffractogramme d'un métal ou de oxyde dans un minerai

**On confirme l'existence du métal dans le minerai, tous les pics du métal sont visibles dans le spectre du minerai et avec des quantités important**

**Un deuxième cas :**

**Un seul pic qui immerge du fond continu, difficile de repérer les autres pics du métal ceci étant dit on ne peut pas trancher sur l'existence du métal dans le minerai sur la base d'un seul pic ou raie de diffraction (voir figure n°2)**

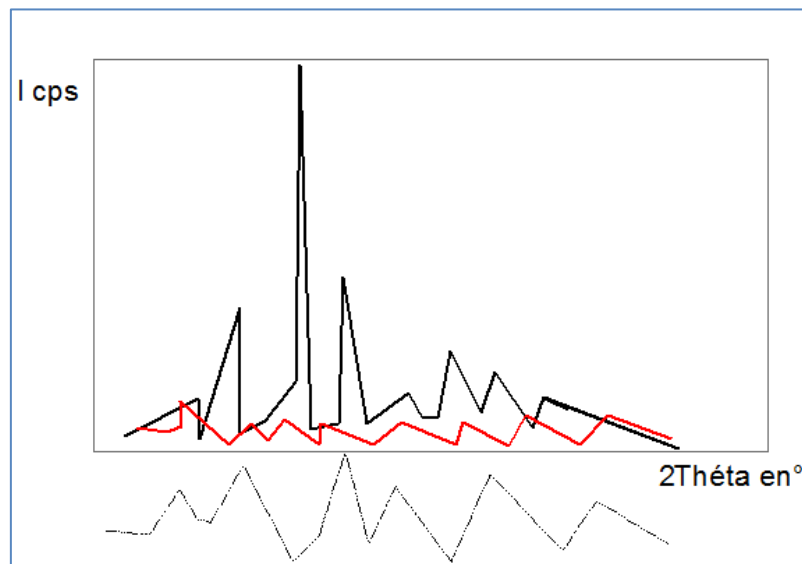


Figure n° 2 Diffractogramme d'un métal ou d' oxyde inexistant dans le minerai

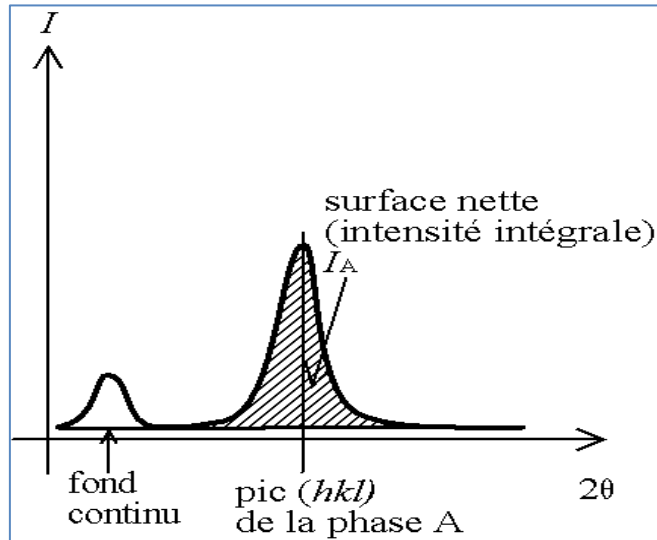


Figure n°3 Pic ou raie de diffraction

Pour plus d'illustration on va exposer deux cas

### 1<sup>er</sup> Cas

La figure n° porte sur le diffractogramme d'une argile riche en Kaolinite avec l'existence d'un seul pic de Quartz, on ne peut pas confirmer que cette argile contient du Qz, on raison de l'intensité du pic le plus élevé de Kaolinite 10000 cps (coup par seconde) par rapport à celui du Qz  $\approx$  1800 cps.

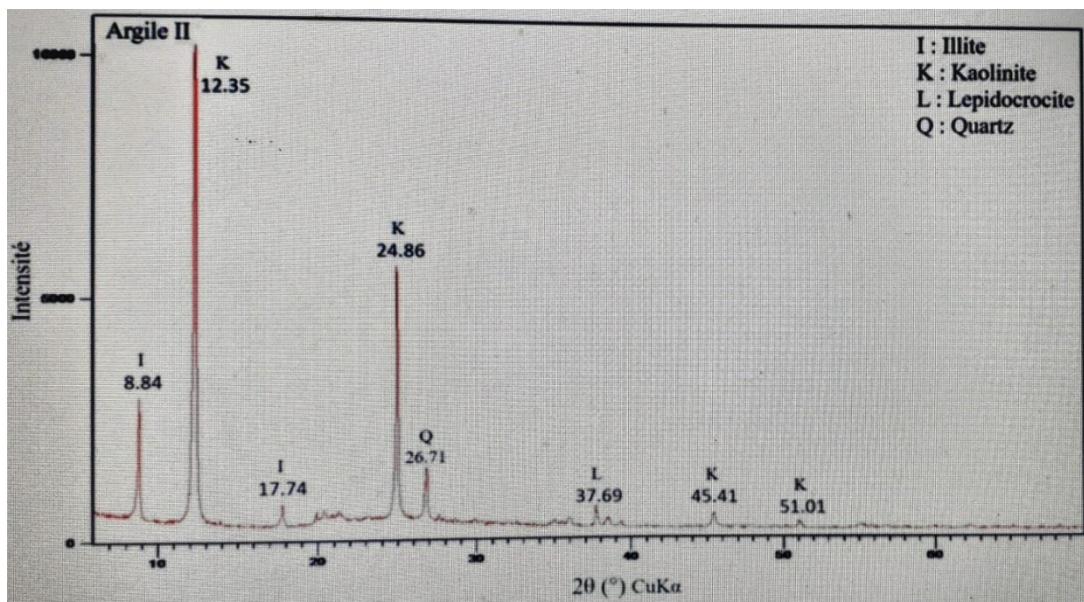


Figure n°4. Diffractogramme d'une argile pauvre en quartz

### 2<sup>ème</sup> Cas

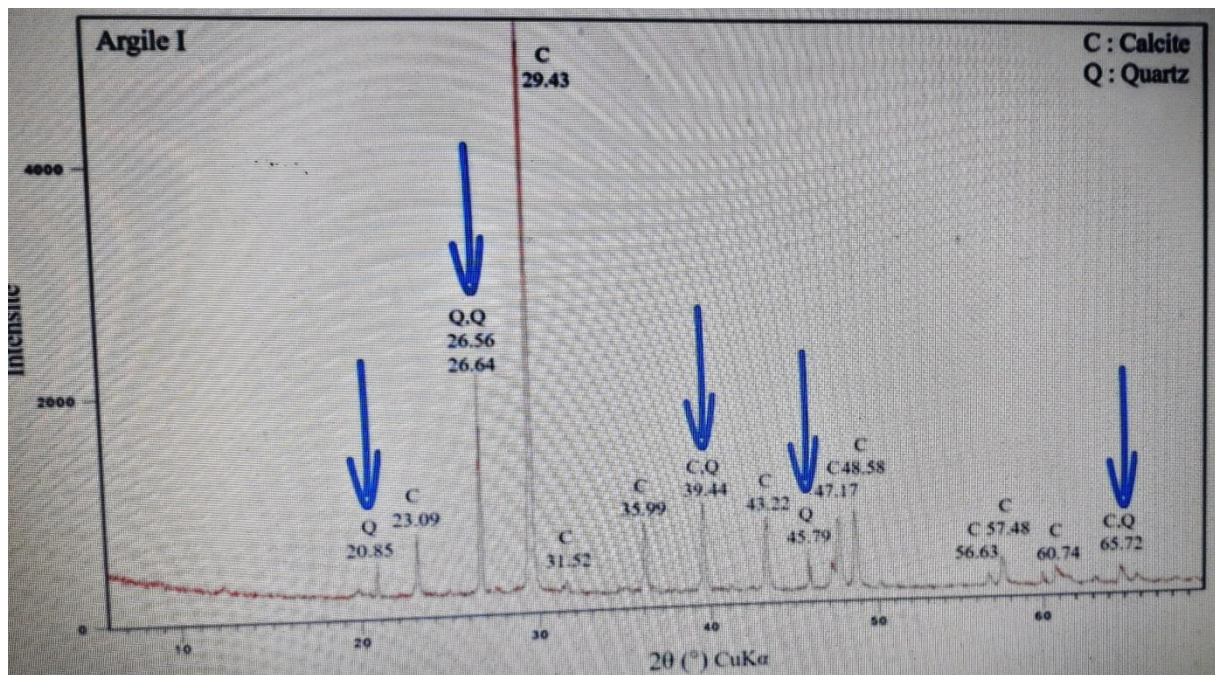


Figure n°5 Diffractogramme d'une argile riche en quartz

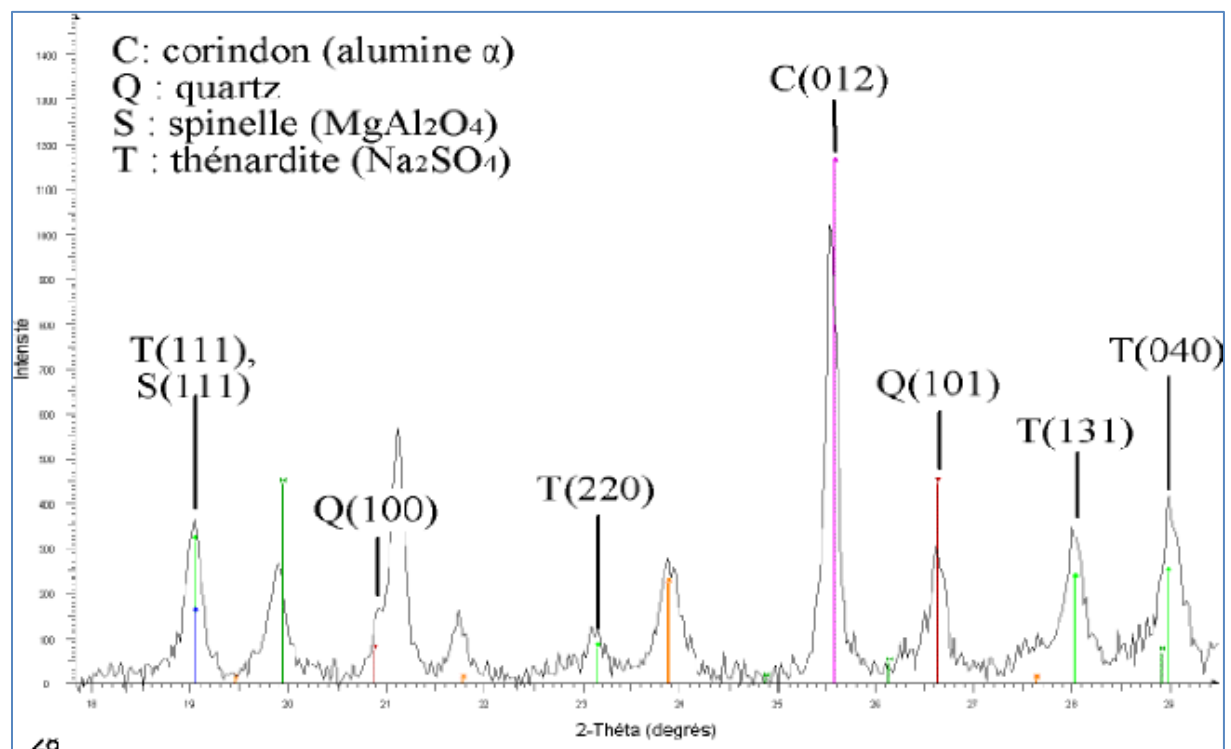


Figure n° 6 Diffractogramme d'un composé riche en Corindon, quartz et thénardine  
Plusieurs problèmes peuvent venir perturber l'analyse qualitative des résultats

### 1. Décalage des pics

Le décalage des pics est reliée à la variation de la métrique de la maille, le diffractogramme est décalé en 2 $\theta$  par rapport aux signatures, ce décalage est du :

- La hauteur de l'échantillon n'est pas bonne.
- 2- Le produit n'est pas pur

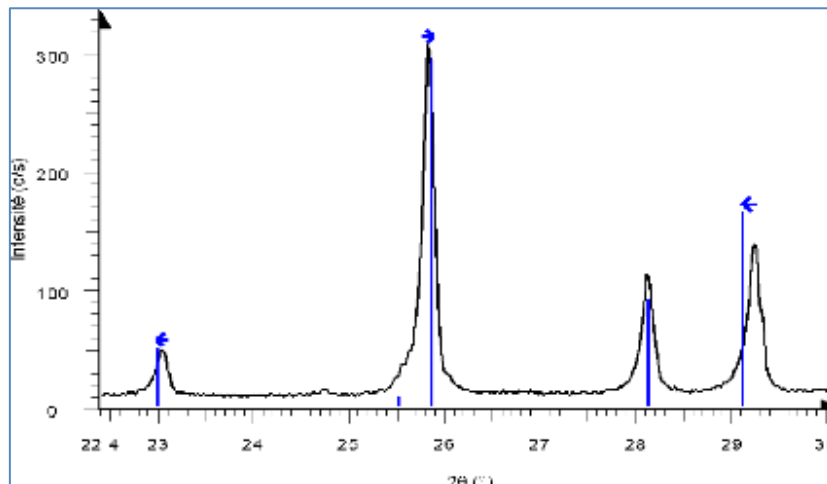


Figure n°7 Décalage de pics entre le diffractogramme et la signature

## 2. Variation des hauteurs relatives

La différence de hauteur relative par rapport à la fiche a trois origines

L'orientation préférentielle

Les cristallites sont trop grosses

La superposition des pics.

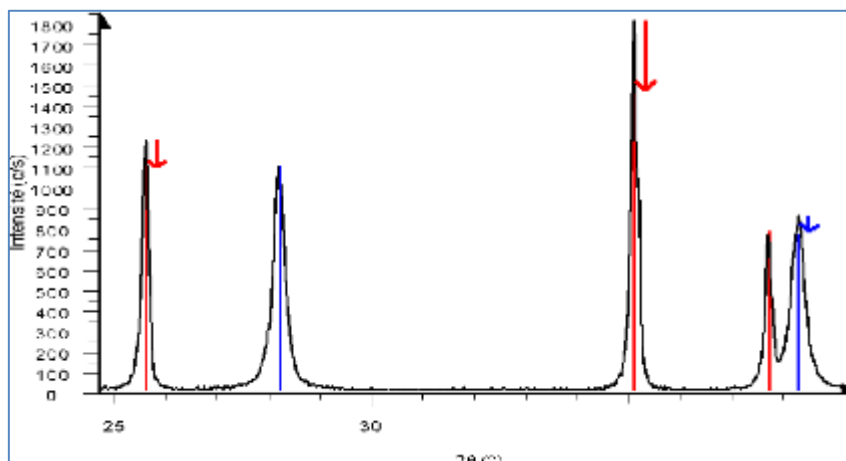


Figure n° 8 Variation des hauteurs relatives des pics entre le diffractogramme et les signatures

## 3. Ressemblance des signatures (isotypes)

Il est possible que les diffractogrammes de deux différentes phases sont identiques, ce qui crée un problème pour le choix de la signature de la phase recherchée.

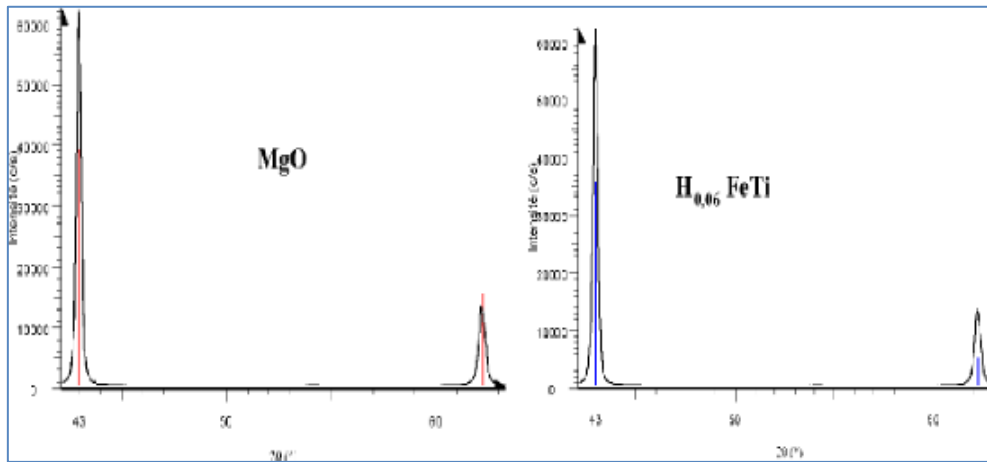


Figure n° 9 Signatures semblables (isotypes) - périclase MgO ou hydrure de fer-titane H<sub>0,06</sub>FeTi

#### 4. Phase en très petite quantité

Si une phase est présente en très petite quantité dans un mélange, alors les pics qu'elle génère dans le diffractogramme sont très petits un petit pic est-il le pic à 1 % d'une phase abondante dans l'échantillon, Possible qu'il est bien le pic à 100 % d'une phase minoritaire.

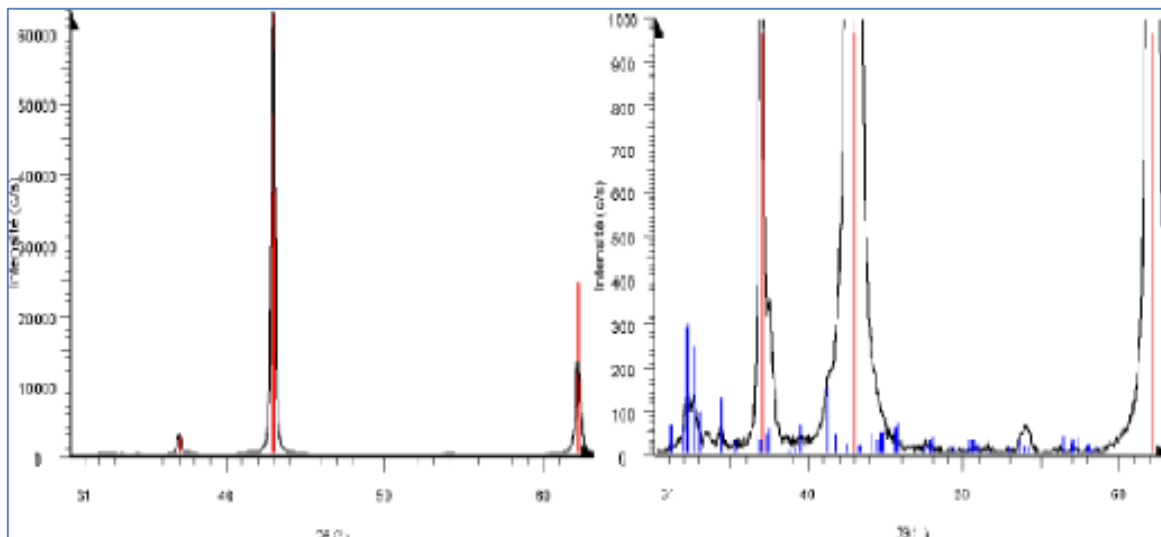


Figure n° 10 Diffractogramme illustrant des phases en très petites quantité

Dans cette figure le même diffractogramme, avec une échelle des intensités dilatée (agrandie) d'un facteur environ 60 fois dans la représentation de droite 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 diffractogramme 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.

### **Bibliographie**

Bihannic I - Gley R Diffraction des Rayons X LIEC université de Lorraine

Britel A Cours de DRX . FSDM Fès.

Chouikh F La diffraction des rayons X université de Jijel

Eberhart J.P, 1976 Méthodes Physiques d'Etude des Minéraux et des Matériaux Solides, Doin éditeurs, Paris.

Jacques Rousseau J., 2000 Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie *JCPDS-ICDD Research Associateship (Cooperative Program with NBS/NIST)*, W. Wong-Ng, H. McMurdie F., Hubbard C. R. et Mighell, A. D. *Journal of Research of the National Institute of Standards and technology*, vol. 106, n°6, November 2001.

Pannetier J, 1995 Diffraction par les Matériaux Polycristallines .

Scharzenbach D., 1996 Cristallographie, Presses Polytechniques et Universitaires Romande.

Smart L. et Moore E., 1997 Introduction à la Chimie du Solide, Masson, Paris.

User's Manual, Bruker Analytical X-Ray Systems.