

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE DE BOUMERDES
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE GENIE DES MATERIAUX
LABORATOIRE DES MATERIAUX MINERAUX ET COMPOSITES
(L M M C)

MEMOIRE DE MAGISTER

SPECIALITE : GENIE DES MATERIAUX

Option : Physique et mécanique des matériaux

Présenté par; *M^{elle}* ; Kerkache Radia

THEME

**Comportement thermique et rhéologique d'un
verre de silice obtenu par la méthode sol gel**

Soutenu publiquement le : 02/10/2005

Devant le jury composé de :

BOUMAOUR M. :	Maître de Recherche	UDTS	Président
HACHEMI M. :	Professeur	UMBB	Examineur
IRATNI Aicha :	Maître de conférences	UMBB	Rapporteur
BOUCENA Ali :	Maître de Conférences	UMBB	Examineur
AYADI Azzedine :	Maître de Conférences	UMBB	Examineur

LMMC- Boumerdès 2004/2005

Remerciements

Merci dieu pour cette opportunité, pour la volonté et pour la patience que vous m'avez donnée.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon promoteur, M^{me} A. Iratni professeur à l'université M'hamed Bouguera, Boumerdes d'avoir accepté de diriger ce mémoire. Et pour tout ce qu'elle m'a appris. Grâce à elle, ce mémoire a été une expérience très enrichissante.

J'ai un grand plaisir à remercier Monsieur Boumaour pour s'être toujours intéressé à ces travaux et nous avoir faciliter l'accès au C.D.T.S. je le remercie également d'avoir accepté de présider ce jury.

Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait messieurs, A. Boucenna, A. Ayadi, M. El hachemi professeurs à l'université, Boumerdes de participer au jury.

J'adresse mes vifs remerciements à M^r M. Benmounah de nous avoir mis à notre disponibilité les appareils de rhéologie.

J'exprime mes chaleureux remerciements à M^{me} F. benabed qui a su avec gentillesse, me faire bénéficier de son expérience technique et ses précieux conseils.

Ce travail a mis à contribution les talents des microscopistes de M^r N. Souami et M^{me} Belaroussi, chercheurs aux centres respectivement HCR Alger et CDTA baba Hcene.

Je remercie très chaleureusement M^{me} Dj. Safi pour son aide et son soutien.

C'est avec une pensée amicale que je remercie les amis que j'ai cotoyé pendant deux ans, en particulier M^{me} M. Belmakçel, M^{me} N. Groni, M^{me} N. ATTI.

DEDICACE

Je voudrais exprimer à toute ma famille en particulier ma très chère mère et mes deux chers frères Malek et Rabah, ma reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toutes circonstances; qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Sommaire

I. Introduction générale	06
CHAPITRE 1 : La théorie du procédé sol- gel	09
II. Introduction à la chimie sol gel	09
II. 1. Définition de l'état sol	10
II. 1. a. Les solutions colloïdales	10
II. 1. b. Les solutions macromoléculaires	12
II. 1. c. Les colloïdes d'association ou sols micellaires	12
II. 1. d. Les sols minéraux	12
II. 2. La stabilité des sols	12
II. 3. Définition de l'état de gel	13
II. 3. a. Le gel physique	14
II. 3. b. Le gel chimique	15
III. Les procédés sol-gel	15
III.1. Le procédé D.S.C	15
III.2. Le procédé P.E.M	16
III. 2. a. Mécanisme d'hydrolyse et de la condensation	19
IV. La gélification	20
IV. 1. La gélification dans le cadre de la thermodynamique et les phénomènes critiques ...	21 23
IV. 2. Modèle de croissance et d'agrégation	25
V. Le traitement thermique	25
V. 1. Le séchage des gels	27
V. 2. Transformation des aérogels en verre	28
V. 2. a. La fusion des gels	28
V. 2. b. Le pressage à chaud	29
V. 2. c. Le frittage conventionnel	30
VI. Application des procédés sol-gel	30
VI. 1. Application directe à l'état de sol ou de gel	31
VI. 2. Revêtement et films minces	31
VI. 3. Fibres	32
VI. 4. Poudres	32
VI. 5. Matériaux monolithiques	32
VI. 6. Verres	33
VI. 7. Les hybrides organo-minéraux	33
VI. 8. Bioencapsulation au sein de matrices sol-gel	34
VII. Conclusion	36
CHAPITRE 2 : Synthèse d'un verre de silice par la méthode sol-ge	39
I. Généralités	39
I. 2. Paramètres influençant la cinétique des réactions	40
I. 2. a. La température	40
I. 2. b. Le choix de l'alcoxyde et sa concentration	40
I. 2. c. Le solvant	
I. 2. d. Le pH du sol	

II. Influence des paramètres physico-chimiques sur le temps de gélification	42
II. 1. <i>Influence du pH</i>	42
II. 1. a. Conditions expérimentales	42
II. 1. b. Préparation des échantillons	42
II. 1. c. Résultats expérimentaux	43
II. 1. d. Interprétation des résultats	43
II. 2. <i>Influence de la température</i>	44
II. 2. a. Conditions expérimentales	44
II. 2. b. Résultats expérimentaux	44
II. 2. c. Interprétation des résultats	44
II. 3. <i>Influence du taux d'hydrolyse</i>	44
II. 3. a. Conditions expérimentales	44
II. 3. b. Résultats expérimentaux	44
II. 4. Conclusion	45
III. Analyse rhéologique par viscosimétrie	45
III.1. Généralités	45
III.2. Conditions expérimentales	50
III.2. a. Résultats expérimentaux	51
III.2. b. Interprétation des résultats	53
III. 3. Conclusion	54
IV. Caractérisation des gels	
IV. 1. Spectroscopie infra-rouge	55
IV. 2. Microscope électronique à balayage	58
IV. 3. Diffraction des rayons X	62
V. Traitement thermique d'un gel de silice	
V. 1. Conditions expérimentales	64
V. 2. Etude et caractérisation de la poudre	
V. 2. a. Diffraction de rayons X	65
V. 2. b. Spectroscopie infra-rouge	66
V. 2. c. Analyse thermique gravimétrique	67
V. 2. d. Analyse thermique différentielle	68
V. 3. Conclusion	70
VI. Conclusion	74
générale	

Introduction générale

Introduction générale :

Depuis des millénaires le verre est fabriqué par fusion d'un sable de silice auquel on ajoute des fondants tels que la soude, le potasse ou la chaux. La fusion pâteuse d'un tel mélange permet de le couler pour réaliser du verre plat ou de le souffler pour façonner un verre creux.

De manière générale, les procédés en phase solide sont bien adaptés pour la production d'importants tonnages.

De nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration se sont développées au cours des dernières années, aussi bien dans les laboratoires de recherches académiques que dans les centres industriels. Connues sous le nom de "procédé sol-gel", elles permettent d'obtenir des verres sans passer par la fusion.

La synthèse sol-gel s'effectue en milieu liquide et repose sur des processus de nucléation et de la croissance. Elle conduit à partir de précurseurs moléculaires dilués dans un solvant (un sol), à la formation d'une structure solide et poreuse gonflée de liquide: un gel. Du mode de séchage de ce gel dépend la porosité du matériau sec finalement obtenu.

Les procédés en phase liquide permettent de produire une plus grande gamme de produits ayant des tailles généralement supérieures à 1 μm , ils représentent également l'avantage de pouvoir moduler la morphologie des particules en fonction des conditions opératoires.

La première synthèse "sol-gel" d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français, J.J Ebelmen le 25 Août 1845. Selon ses observations, "sous l'action d'un atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente. Qui n'est autre que de la silice."

Le procédé sol-gel, bien connu depuis 150 ans, n'a eu un essor important que depuis les deux dernières décennies.

Comme souvent dans le domaine verrier, l'intérêt scientifique a été beaucoup plus tardif que le développement technologique, il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Le premier brevet "sol-gel" a été déposé en 1939 en Allemagne pour la réalisation de rétroviseurs. Depuis les progrès ont été rapides et les procédés sol-gel se sont étendus aux domaines des céramiques et même depuis peu aux bioencapsulations.

Une nouvelle science de la matière condensée est née dans les revêtements d'oxydes de titane pour vitrage antireflet, fibre d'alumine pour les tuiles de la navette Columbia, microsphère de silice pour l'ultrafiltration. Plus intéressant encore la chimie douce permet de réconcilier la chimie organique et la chimie minérale en synthétisant des hybrides organo-

minéraux. Ces matériaux totalement originaux sont de véritables nanocomposites dans lesquels les composés organiques et minéraux sont mélangés à l'échelle moléculaire. Il couvre la gamme allant du verre cassant au polymère plastique parfaitement transparent, présentent des propriétés optiques remarquables qui associent la fragilité des pigments organiques à la dureté du verre.

Dans ce contexte, nous avons essayé de prendre en charge cet axe de recherche afin de comprendre à notre niveau le mécanisme et la technique de ce procédé et porter un apport de valeur.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à donner des généralités théoriques sur ce procédé. A partir d'exemples sur les différents domaines d'application, nous mettrons en évidence leurs apports significatifs dans l'élaboration des matériaux.

Le deuxième chapitre est consacré à la partie expérimentale dont sa première partie consiste à étudier l'influence des paramètres physico-chimiques (le pH du sol, température et le taux d'hydrolyse) sur le temps de gel d'où nous exposerons une série de résultats significatifs après avoir décrit le mode opératoire.

Dans la deuxième partie, nous réaliserons une étude rhéologique dans laquelle nous suivrons l'évolution de la viscosité en fonction des paramètres physico-chimiques afin d'avoir une estimation du temps mis pour la gélification.

Et à la fin, nous terminerons par l'étude thermique d'un gel de silice monolithique afin d'établir un régime thermique optimum pour la transition gel-verre.

Chapitre 1: la théorie du procédé sol-gel

"Heureux celui qui porte en lui un idéal et qui lui obéit !"

II. -Introduction a la chimie sol gel :

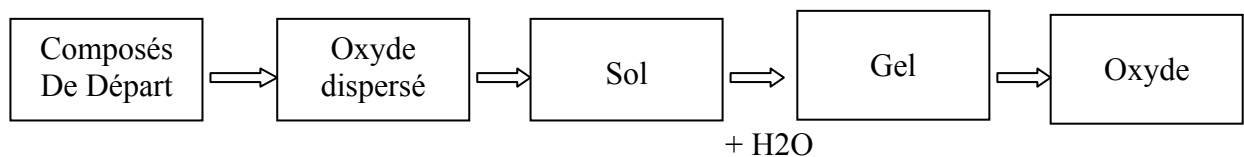
La première synthèse de matériaux minéraux à partir des réactions de polymérisation mettant en jeu des précurseurs moléculaires du type alcoxyde métallique a été réalisée par Ebelmen en 1845. Depuis plus d'une vingtaine d'années cette méthode connue sous le nom « procédé sol gel » a suscité un fort regain d'intérêts aussi bien dans la communauté universitaire que dans l'industrie en particulier grâce aux grandes possibilités qu'offre l'état colloïdale dans le domaine d'élaboration des matériaux .

La chimie du procédé « sol gel » met en jeu des réactions de polymérisation inorganique en phase organique, les précurseurs sont des composés métallo organiques de type alcoxyde $M(OR)_n$ ou $M=Si; Ti; Zr; Al; \dots\dots\dots$ et $OR = OC_nH_{2n+1}$ [1].

Notons encore que le procédé sol gel offre la possibilité d'incorporer au sein de la matrice des molécules organiques. Le développement de ces matériaux hybrides a été initié il y a une vingtaine d'années, ces matériaux sont notamment obtenus a partir de précurseurs mixtes a la forme R`.

Le procédé sol gel est basé sur deux réactions fondamentales qui sont l'hydrolyse et la condensation. Un processus de polymérisation inorganique conduit a la formation d'un solide amorphe poreux, imprégné de solvant ayant servi à la synthèse. La partie solide est constituée d'enchaînement M-O-M dans lesquels, l'élément M possède la valence n. la solution initiale (ou sol) est constituée d'alcoxydes de formule générale $M(OR)_n$ en solution alcoolique, que l'on appelle précurseurs de M. Les groupements alcoxy, tant susceptibles d'être hydrolysés. L'hydrolyse entraîne la substitution de groupements hydroxy (OH) aux groupements alcoxy, il peut ensuite y avoir condensation entre deux précurseurs hydrolysés.

Fig.1.1: Schéma du processus sol gel selon Segal [2] :



Les composés de départ sont traités chimiquement de façon à former une dispersion d'oxydes hydratés, ils forment un sol au contact de l'eau et d'un acide dilué. L'évaporation de l'eau ou l'augmentation de la concentration en électrolytes provoque le passage du sol au gel, la transition sol gel étant dans ce cas réversible [3].

II.1. Définition de l'état de « sol » :

Lorsque le verrier veut utiliser le procédé « gel » pour l'élaboration de matériaux vitreux, il est amené à s'interroger sur l'état colloïdal et sur la chimie colloïdale.

C'est pourquoi avant d'aborder le sujet principal, il est nécessaire de présenter le domaine de la chimie des colloïdes en général. Il faut noter que certains auteurs désignent sous le même vocable « colloïdes » les solutions colloïdales et les gels [4].

II.1. a. les solutions colloïdales :

Il apparaît nécessaire de mieux préciser les solutions colloïdales ou sol.

Les sols peuvent être définis comme des systèmes dispersés constitués de deux phases dont la phase dispersante est un liquide et une phase solide dont la dimension moyenne des granules est comprise entre 10 et 1000 Å. Suivant leur taille, les particules colloïdales comprennent entre 10^3 et 10^9 atomes sont nettement plus grosses que les molécules de taille courante. Cet état très dispersé de la matière donne aux solutions colloïdales un ensemble de caractéristiques communes qui justifient leur regroupement (mouvement brownien, pression osmotique, diffusion de la lumière).

Cependant, les particules dispersées peuvent avoir des structures et des formes très variées, ce qui confère aux solutions colloïdales des natures et des propriétés différentes [4]. Lorsque la viscosité du sol augmente, on passe pour une viscosité infinie, de la phase solide appelée gel.

Yoldas et Partlow [5] donnent une autre définition de l'état « sol » dans lequel les particules sont représentées par des sphères. Si ces sphères sont chargées, des forces de répulsion vont s'établir entre elles et elles vont se déplacer librement à condition que le poids engagé soit petit par rapport aux forces en présence.

Marc Henry [6] donne une définition plus générale d'un sol. Si une sphère M est en solution dans un solvant S, on dit que l'on a un sol ; si la taille de M est de l'ordre de celle

d'une molécule, on a un sol vrai ; si M est plus gros, de l'ordre 100 \AA le sol s'appelle « solution colloïdale » et comme M n'existe pas à l'état libre dans la solution, il va donc s'entourer de plusieurs molécules de solvants formant ainsi un ensemble important pour que M soit stable en solution, il faut que les interactions M-S soient plus fortes que les interactions M-M. La stabilité du sol sera conditionnée par les grandeurs relatives de ces interactions qui sont de trois types :

- interactions électrostatiques ou coulombienne entre espèces chargées ou polarisées.
- interactions chimiques : liaisons hydrogènes, complexation du soluté par le solvant.
- interactions faibles : forces de Van der Waals ou forces entre espèces neutres.

Plus la constante diélectrique du milieu est élevée, meilleure est la solvation et plus stable le sol. La stabilité du sol dépend principalement des facteurs électrostatiques.

Livage et Lemerle [7] ont donné une autre définition du sol : les colloïdes sont intermédiaires entre les molécules et les particules solides. Ils peuvent être obtenus par dispersion chimique (peptisation) ou mécanique (broyage) de l'état solide.

A cause de leur petite dimension, les colloïdes se meuvent d'une façon désordonnée (mouvement brownien) avec la possibilité d'entrer en collision. Au cours de ces collisions, les forces attractives de Van der Waals deviennent supérieures à l'énergie thermique KT et les particules tendent à se combiner entre elles pour diminuer leur énergie libre de surface.

Ceci conduit à une séparation de phase appelée floculation. Tous les colloïdes ont tendance à flocculer spontanément. De ce fait les particules colloïdes sous forme de suspension stable, sont des objets chargés, le rôle des forces de répulsion étant de les empêcher d'entrer en collision et de former un précipité par agglomération mutuelle.

La charge du colloïde peut provenir soit de l'ionisation de la surface dans un milieu polaire, soit de l'adsorption préférentielle des ions dissous par exemple : dans l'eau la charge est due à l'adsorption des ions H_3O^+ ou OH^- , cet état peut être modifié en faisant varier le pH. Ceci est à la base de la méthode de déstabilisation d'une solution colloïdale pour la formation du gel. Un autre facteur de stabilité provient de la solvation c'est-à-dire de l'adsorption des molécules de solvant à la surface du colloïde. La particule est alors entourée par une couche de protection qui empêche son agrégation avec une autre particule (cette protection peut être renforcée par l'addition d'un colloïde de protection appelé tensioactif) [3].

II.1. b. Les solutions macromoléculaires :

Ce sont des solutions colloïdales dont les particules sont des molécules géantes formées par l'association de milliers d'atomes ; à cause de leur affinité pour le solvant elles étaient classées parmi les colloïdes lyophiles , c'est le cas des solutions aqueuses de protéines.

Ces substances ont été largement étudiées dans le cadre de la chimie macromoléculaire et Flory [8] fait remarquer que les polymères ont une structure très différente des colloïdes minéraux.

II.1. c. Les colloïdes d'association ou sols micellaires :

Les sols micellaires sont constitués de molécules amphiphiles. Une partie de la molécule est lyophile (groupe polaire ou ionique), l'autre partie étant lyophobe. Ces molécules ont tendance à former des micelles, agrégats de molécules, dont la géométrie est telle que toutes les parties lyophobes sont tournées vers l'intérieur.

Les micelles sont en général des sphérules de rayon 20 \AA à 30 \AA telles que les savons et autres détergents synthétiques [4].

II.1. d. Les sols minéraux :

Les sols minéraux sont formés par des particules minérales solides et compactes flottant dans un liquide pour lequel il n'a généralement que peu d'affinité ; pour cette raison ces solutions étaient classés parmi les solutions lyophobes.

Les sols minéraux forment des microsuspensions qui peuvent être obtenues soit par dispersion de l'état massif (broyage soit par des réactions chimiques dans lesquelles il y a agglomération de l'état moléculaire).

Il existe de nombreuses synthèses de sols minéraux, la plupart des métaux de transition étant susceptibles de former des sols soit à l'état d'éléments (Au, Ag, Se, Cu) soit à l'état de composés inorganiques (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , AgI, TiO_2) plus au moins solvatés par les molécules d'eau [4].

II.2. La stabilité des sols :

Les théories qui tentaient d'expliquer les phénomènes de stabilité se sont souvent révélées inadéquates car tous les systèmes colloïdaux, les particules sont dispersées dans un milieu contenant des espèces chimiques en solution. Ainsi lorsque des particules colloïdales chargées de différentes tailles et formes, sont immergées dans un électrolyte contenant des ions de degrés variés de complexité, le système formé par toutes ces espèces et par les interfaces solide- liquide devient très compliqué .

9 Les premiers modèles proposés pour essayer d'expliquer la stabilité des hydrosols étaient basés sur la classification « lyophobe-lyophile ». Selon une conception très répandue, la solution colloïdale minérale est formée de particules insolubles flottant dans un liquide et portant une charge électrique. Cette définition serait celle d'un sol « lyophobe ». Le rôle du solvant est limité à celui d'un milieu dispersif.

La charge de la particule étant considérée comme la cause principale de la stabilité du sol ; cette structure l'oppose au sol lyophile pour lequel le rôle de l'hydratation est particulièrement important pour la stabilité du sol.

En fait Duclaux et al [9] ont montré que l'influence de l'hydratation est prépondérante dans la structure de certains colloïdes dits « lyophobes ». L'eau entre dans la constitution de la particule minérale. On peut aussi faire remarquer que des solutions aqueuses de protéines, très hydrophiles, sont déstabilisées par une modification du pH de la solution donc il est bien évident que les deux mécanismes de stabilisation sont liés. La théorie de la double couche électrique "D.L.V.O" semble actuellement la mieux adaptée pour expliquer la stabilité des solutions colloïdales. D'une façon générale la déstabilisation d'un sol est le résultat d'une réduction de potentiel Zêta* par ajout d'un électrolyte convenable qui annule la charge de la particule.

II. 3. Définition de l'état de gel :

Comme dans le cas des verres, aucune des définitions fournies dans la littérature n'est satisfaisante, car ce terme a été souvent utilisé pour qualifier des substances et des composés très différents tels que les gels pharmaceutiques et les gels de silice.

La difficulté pour définir ce concept provient des natures et des méthodes d'obtention très variées des gels mais aussi du fait que ces composés sont des milieux biphasés et qu'en tant que tels ils peuvent avoir les propriétés de l'une ou de l'autre phase[4].

D'après Marc Henry [6] l'état gel à un domaine de stabilité restreint, c'est une forme particulière de l'état colloïdale. Graham [10] utilise le terme de gel pour décrire toute matière coagulée.

* Zêta : différence de potentiel électrique entre la surface de la particule et le solvant

Pour Iler [11] c'est un réseau tridimensionnel rigide et cohérent de particules colloïdales. Mathieu [12] les considère comme des systèmes colloïdaux qui en dépit d'une teneur importante en liquide ont quelques propriétés des solides : forme définie, rigidité, élasticité. Livage [7] définit un gel comme une structure rigide emprisonnant une grande quantité de solvant. De telles structures sont formées préférentiellement par des particules de forme longue ou plate qui peuvent être liées en croix ou enchevêtrées les unes aux autres, de telle façon qu'un réseau continu à trois dimensions se forme.

Pour former le gel à partir du sol, il faut créer une structure tridimensionnelle qui emprisonnera le solvant de telle façon, que macroscopiquement le milieu semble monophasé.

Pour faire cela on peut :

- Soit à partir de particules colloïdales déjà formées que l'on assemble en déstabilisant la solution colloïdale correspondante par retrait progressif du solvant, ceci est le procédé DSC,
- Soit à partir d'entités moléculaires qui se lieront entre elles grâce à une réaction de polymérisation, formant ainsi des objets colloïdaux qui donneront naissance au gel, ceci est le procédé P.E.M. Ces deux procédés seront décrits par la suite plus précisément.

La cohésion du gel est due à des liaisons entre particules de nature chimique ou physique (électrostatique). Ces deux types de liaisons permettent de définir deux types de gel [3].

II. 3. a. Le gel physique :

Il dérive directement du sol. Lorsqu'un sol possède des particules susceptibles de se lier entre elles, il suffit qu'elles entrent en collision en position favorable pour que l'on obtienne des agrégats ramifiés si le processus se poursuit jusqu'à ce que tout le liquide soit immobilisé. Le sol passe à l'état gel et il n'y a plus de distinction possible entre le liquide et les particules originales. La cohésion du gel est assurée par des interactions électrostatiques ou des forces de type Van Der Waals.

Ces gels ont la propriété de gonfler lorsqu'ils sont plongés dans un solvant. Les liaisons entre les particules peuvent être rompues par action mécanique avec passage du gel au sol, ce qui donne au système son caractère de réversibilité (gel thixotrope) [3].

II. 3. b. Le gel chimique :

Il est défini comme une macromolécule géante en équilibre avec un sol. Ils sont généralement obtenus par polymérisation d'unités multifonctionnelles et font intervenir des liaisons chimiques assurant la cohésion du système. Ces gels ne sont pas thixotrope, il n'y a pas de réversibilité de La transition sol- gel.

La texture de ces gels permet d'obtenir facilement des systèmes monolithiques, conduisant à des pièces massives après traitement thermique.

Suivant le mode de préparation et leur origine, les gels prennent différents noms :

- hydrogel : gel obtenu à partir d'une solution aqueuse.
- alcogel : gel obtenu en milieu alcoolique.
- xérogel : gel dont le liquide a été enlevé par traitement thermique.
- aérogel : gel dont le solvant a été évacué dans des conditions hypercritiques dans une autoclave [3].

III. Les procédés sol - gel :

C'est des processus qui utilisent un sol ou un gel comme étape intermédiaire dans l'élaboration d'un matériau céramique ou vitreux. Deux voies peuvent être suivies pour arriver au gel :

- le procédé D.S.C : déstabilisation d'une solution colloïdale.
- le procédé P. E. M : Polymérisation d'entités moléculaires.

III. 1. Le procédé D.S.C :

Principe du procédé D.S.C : dans ce procédé, on part de particules colloïdales que l'on assemble en déstabilisant la solution colloïdale, pour arriver à l'état gel. Au départ les particules non chargées se présentent comme un précipité dans un volume de solvant donné.

Lorsqu'elles sont chargées, des forces de répulsion s'établissent et les particules entrent en mouvement.

Si le volume disponible diminue, on atteint un point où les mouvements de translation sont empêchés par contact au niveau des sphères d'interaction, le milieu se fige marquant ainsi le point de gélification.

L'état de gel peut également être atteint en augmentant la charge des particules et par la même la taille des sphères d'interaction.

Ce procédé est schématisé par le système décrit (fig.1.2) pour le passage du sol au gel [3].

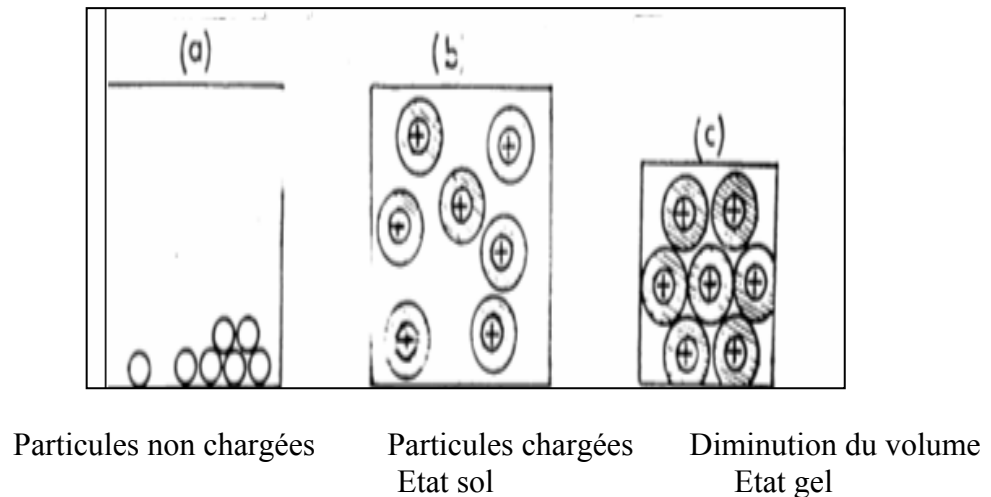


Fig.1. 2: le passage du sol au gel [3]

III. 2. Le procédé P.E.M :

Les entités moléculaires se lient entre elles grâce à une réaction de polymérisation, celles-ci formant à leur tour des objets colloïdaux qui donnent naissance au gel.

Ce procédé est basé essentiellement sur deux réactions fondamentales qui sont l'hydrolyse et la condensation. Un processus de polymérisation inorganique conduit à la formation d'un solide amorphe poreux imprégné de solvant ayant servi à la synthèse. La partie solide est constituée d'enchaînement M-O-M dans lesquels, l'élément M possède la valence n. La solution initiale (sol) est constituée d'alcoxyde de formule générale $M(OR)_n$ en solution alcoolique, que l'on appelle précurseurs de M, les groupements alcoxy, tant susceptibles d'être hydrolysés.

L'hydrolyse entraîne la substitution de groupements hydroxy (OH) aux groupements alcoxy, il peut ensuite y avoir condensation entre deux précurseurs hydrolysés.

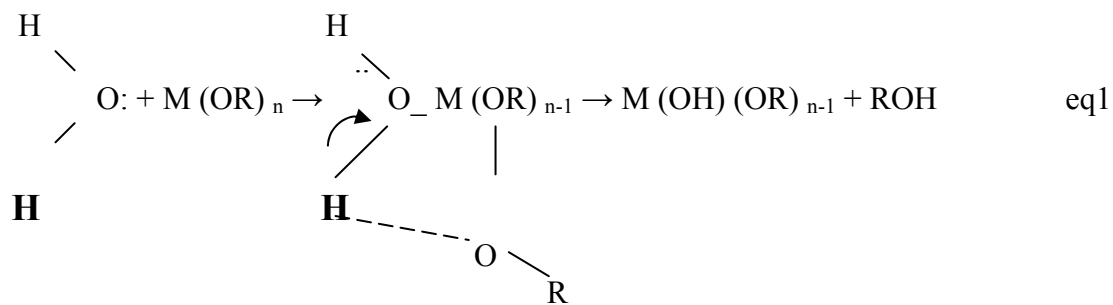
Par hydrolyse, les alcoxydes donnent tous l'oxyde hydraté du métal dont ils sont issus.

Le nombre de groupements OH peut être contrôlé en faisant varier le rapport h

$$h = \frac{\text{Nombre de moles d'eau}}{\text{Nombre de moles d'alcoxyde}}$$

- h : rapport molaire il varie selon les alcoxydes.

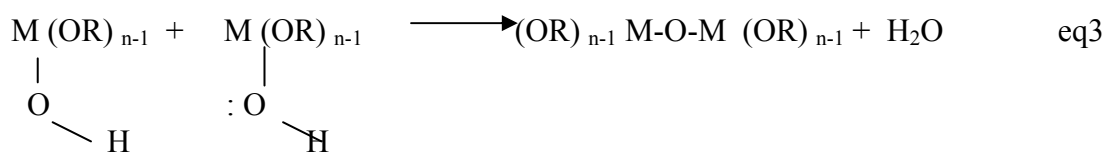
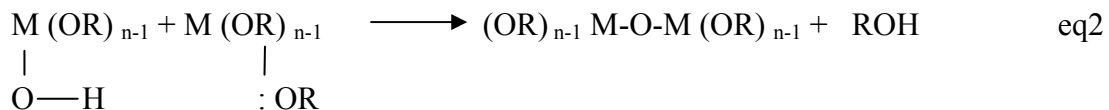
Le schéma simplifié du mécanisme d'hydrolyse



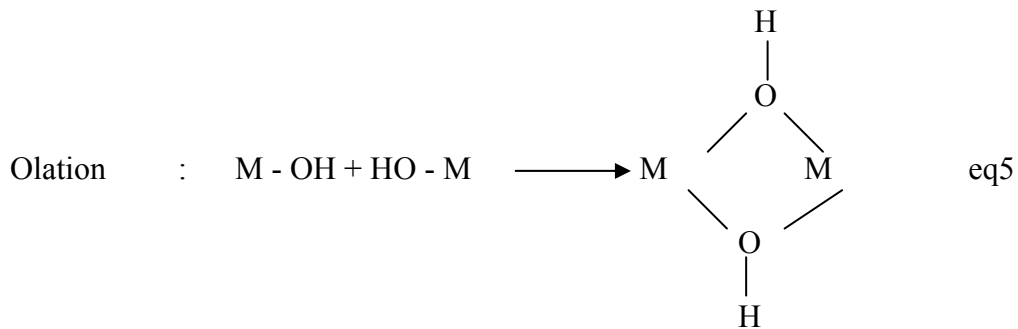
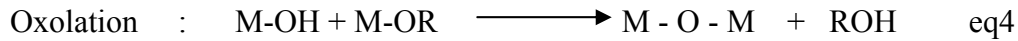
C'est une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique, avec création simultanée d'une liaison hydrogène. Une molécule d'alcool est éliminée avec réarrangement électronique et formation d'un groupement hydroxyle OH. Il se forme, dans un premier stade, un hydroxy-alcoxyde instable.

Les propriétés des gels sont sensibles à la proportion molaire de l'eau, des alcoxydes, de la température et de la nature des catalyseurs.

La deuxième étape c'est la polycondensation. Elle peut se faire de deux façons Différentes [3].



Suite à ces réactions il y aura formation d'un réseau macromoléculaire minéral (oxo – ou hydroxopolymères) peut avoir via des réactions de polycondensation (oxolation) et /de polyaddition (olation). Au cours de ces réactions, les groupements hydroxo réactif forme un pont oxo (eq. 2) ou hydroxo (eq 3) en éliminant une molécule d'alcool ou d'eau [1].



Ces réactions s'effectuent à température ambiante en solvant organique à partir de précurseurs metallo-organique. Ces conditions sont exactement celles dans lesquelles de nombreuses réactions de la chimie organique ou de la chimie des polymères sont réalisées. Il est donc possible, par ce type de procédé, de générer un réseau minéral en présence de composantes organiques et aussi d'aboutir à de véritables matériaux hybrides ou nanocomposites organominéraux.

L'élimination très poussée de l'eau, rendue difficile par l'accroissement de la viscosité du milieu le processus de la condensation.

L'élimination graduelle de l'eau est nécessaire pour aboutir à des degrés de condensation élevés.

Les réactions de condensation ne nécessitent pas des réactions d'amorçage. Elle se produit soit par un simple chauffage, soit sous l'action de catalyseurs [13].

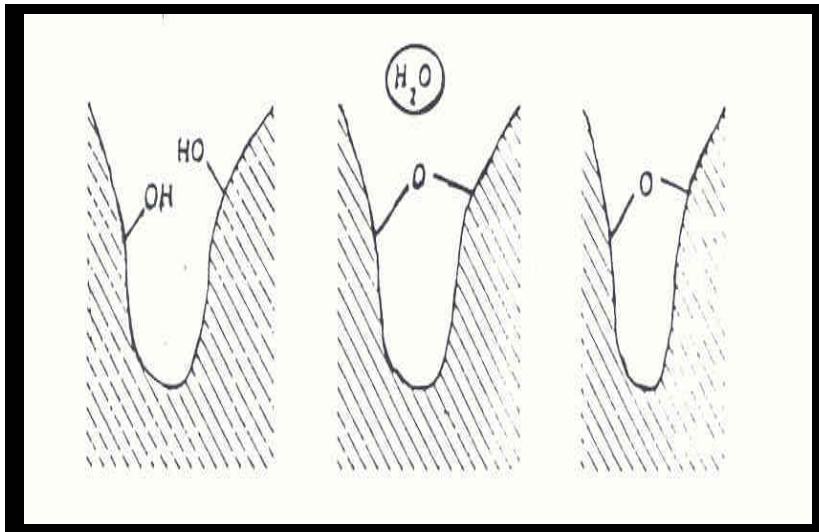


Fig. 1.3: Rétrécissement qui résulte de la condensation [13]

III. 2. a. Mécanisme d'hydrolyse et de la condensation :

Les alcoxydes des métaux de transition, $M(OR)_n$ sont largement utilisés comme Précurseurs moléculaires des verres et des céramiques ces alcoxydes sont en général très réactifs du à la présence d'une haute électronégativité des groupements OR qui stabilisent le métal M dans son état d'oxydation et M très susceptible à l'attaque nucléophile.

Ainsi plusieurs facteurs distinguent les alcoxydes des métaux de transition du groupement VI, des alcoxydes de silicium $Si(OR)_n$ est le précurseur le plus utilisé dans le procédé sol gel.

- 1- la plus grande électronégativité des métaux de transition les rend plus électrophiles et donc moins stable envers l'hydrolyse, la condensation et les autres réactions nucléophiles.
- 2- les métaux de transition présentent plusieurs coordinations stables et quand coordinativement sont insaturés ils sont capables de leur coordination par olation, oxolation de former un pont d'alcoxy ou d'autres mécanismes d'association.
- 3- la grande réactivité des alcoxydes des métaux de transition exige qu'ils soient produits avec contrôle strict de l'humidité et les conditions d'hydrolyse.

Pour un métal M coordinativement saturé dans l'absence de catalyseurs, l'hydrolyse et la condensation se produisent par un mécanisme de substitution suivie par un transfert de

proton à partir de la molécule attaquée à un alcoxyde ou un hydroxyde à l'intérieur de l'état de transition et par l'agitation des couches protonnées comme l'alcool (alcoxolation) ou l'eau (oxolation).

L'alcoxolation et l'oxolation dépendent de la force de pénétration nucléophile de l'électrophilicité du métal, de la charge partielle et la stabilité du groupement restant. Il a noté que pour les silicates l'oxolation que l'alcolation est favorisée entre les monomères partiellement hydrolysés.

Les métaux de transition sont très électropositifs, les valeurs de δ (Si) [13].

Tab.1.1: Charges partielles de différents métaux [13]

Alcoxyde	Zr (OEt)	Ti(OEt) ₄	Nb(OEt) ₅	Ta(OEt) ₅	Vo(OEt) ₃	W(OEt) ₆	Si (OR) ₄
δ (M)	+ 0,65	+ 0,63	+ 0,53	+ 0,49	+ 0,46	- 0,43	0,32

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition sol-gel.

IV. La Gélification :

La gélification est un phénomène selon lequel un sol ou une solution se transforme en un gel. Elle consiste en l'établissement de liaisons soit entre les particules du sol, soit entre les molécules de la solution, de façon à former un réseau tridimensionnel. Mais elle très différente de la solidification classique d'un liquide puisque la structure solide reste extrêmement ouverte et imprégnée par le liquide du sol ou de la solution [14].

D'un point de vue technologique, la transition sol gel est très importante car c'est le premier moment où la forme d'une pièce de céramique peut être contrôlée. La gélification peut être dirigée de façon à produire des fibres continues, des films minces ou des poudres sphériques de taille donnée, selon une technique qui dépend du matériau et de la forme désirée.

Pour produire des sphères, le sol ou la solution peut être dispersée sous forme de petites gouttelettes dans un solvant organique non miscible avec l'eau sous agitation pour d'autres

formes telles que des fibres ou des revêtements, on peut avoir recours au filage ou à l'étirage d'un sol proche du point de gélification ou encore au trempage dans un sol d'une surface à revêtir.

La transition sol- gel que l'on peut observer dans des matériaux polymériques organiques ou inorganiques transforme une solution de structures polymériques (la phase sol) d'un fluide viscoélastique en un solide désordonné (la phase gel) le processus de relaxation devient très lent au seuil de gélification pour lequel on observe une décroissance en loi de puissance.

La transition sol- gel s'accompagne d'un changement important des propriétés mécaniques du matériau (augmentation rapide et divergence de la viscosité à faible vitesse de déformation, apparition d'un module d'élasticité d'équilibre). Des mesures rhéologiques de cisaillement oscillatoire de faible amplitude permettent de suivre de façon continue la transition, sol- gel à partir de la variation en loi de puissance, du module élastique et visqueux en fonction de la fréquence de sollicitation, on peut déterminer le temps de gélification et l'exposant de relaxation [15].

IV. 1. La gélification dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes critiques :

Cette description de la gélification est la plus ancienne et résulte des développements théoriques de Flory [16] et de Stockmayer [17] qui concerne les matériaux organiques. Dans ces premières études, la gélification désigne la transformation d'un liquide en un solide par réaction chimique. Considérant des monomères de fonctionnalité $Z > 2$ les calculs de Flory montrent que les réactions de condensation des monomères produisent un polymère de longueur infinie. Celle-ci est limitée uniquement par la taille du réacteur ou est effectuée la réaction, lorsque le degré d'avancement de la réaction ζ atteint une valeur critique ζ_c . Cet état critique très précis ou pour la première fois se forme un polymère de dimension infinie, comparée à l'échelle moléculaire, définit le point de gélification (GP).

D'une manière pratique à ce point le produit résultant de la condensation polymérique se transforme brutalement d'un fluide visqueux en un solide doué d'élasticité. A l'état fluide on peut mesurer une viscosité dont la valeur tend vers l'infini à l'approche du point de gélification. A l'état solide on peut mesurer un module d'élasticité dont la valeur part de zéro au point de gélification. Dans ce modèle de gélification appelé de Flory - Stockmayer (ou modèle

FS) le polymère infini se construit par l'adjonction d'une succession de branches dont chacune est un des monomères initiaux.

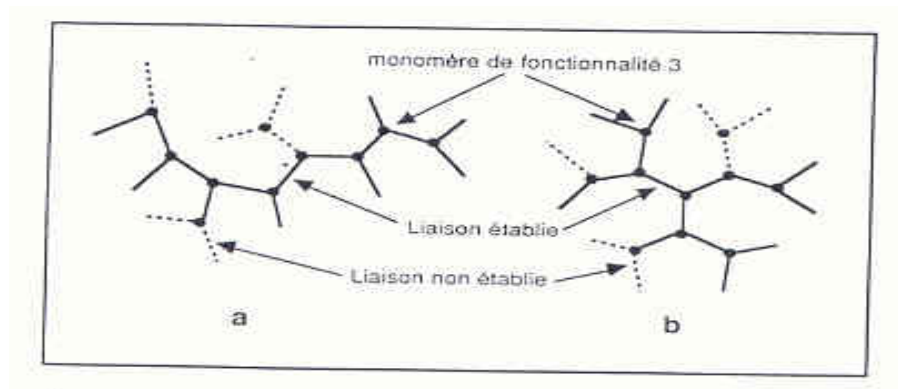


Fig. 1.4: (a) modèle de Flory- Stockmayer, d'après Flory; (b) Réseau de Bethe, d'après Fisher et Essam [14]

Ce modèle explique bien les caractéristiques essentielles de la gélification. Mais plutôt que la description locale d'un agrégat précis il fait appel à des paramètres généraux caractérisant l'ensemble d'une solution polymérique, comme la fonctionnalité Z est le degré d'avancement de la réaction ζ . Il puisse se retrouver d'une manière plus abstraite dans les théories des phénomènes critiques en thermodynamique en particulier dans les théories de percolation. Il existe un nombre important de molécules de percolation a été étudié et appliqué à la description d'un grand nombre de phénomènes en physique, chimie et sciences de la vie.

Ces théories de percolation montrent en premier lieu l'existence d'une probabilité critique p_c telle que, pour une probabilité $p > p_c$ Il existe une suite infinie et ininterrompue de liaisons ou de sites, le seuil de percolation défini par p_c , est équivalent au point de gélification. De plus le formalisme mathématique des théories de percolation introduit des fonctions mathématiques de la probabilité qui divergent au sens mathématique à l'approche du PG. La divergence de ces fonctions est équivalente à celle, réelle, de la viscosité ou du module d'élasticité, mais leur rapidité γ est décrite très précisément par des exposants critiques [14].

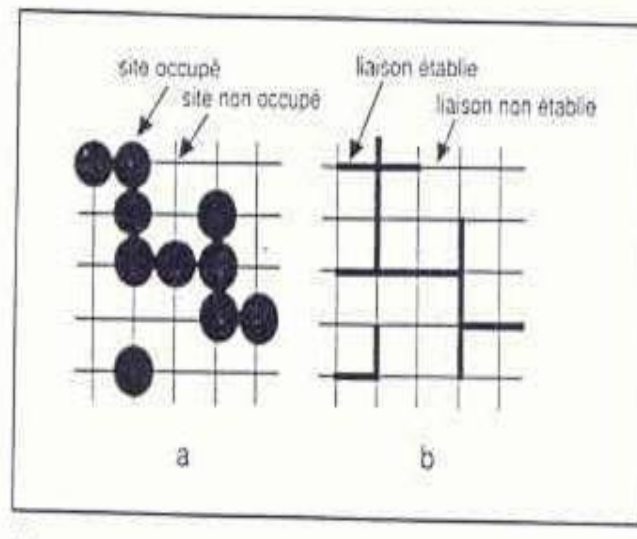


Fig.1. 5: Percolation des sites et Percolation des liaisons, sur un carré bidimensionnel [14]

Ainsi à l'approche du seuil de percolation du côté $p < p_c$ (l'équivalent du sol), on trouve que ou des liaisons adjacentes connectées, divergent selon l'équation :

$$M(p) = (p - p_c)^{-\gamma} \quad \text{eq6}$$

Toute distance caractéristique, comme le rayon moyen d'un amas diverge selon l'équation :

$$R_{\text{moy.}}(p) = (p - p_c)^{-\nu} \quad \text{eq7}$$

IV.2. Modèles de croissance et d'agrégation :

Il est tout à fait possible de réaliser une structure de gel, non pas par un changement d'état uniforme au sein d'un fluide mais par l'addition successive de particules d'un sol ou de molécules polymériques d'une solution, à une particule ou une molécule polymérique initiale. Les études de gélification qui adoptent cette approche abandonnent la description globale d'un sol pour privilégier l'étude locale d'un agrégat.

Une telle approche présente deux avantages. En premier lieu elle montre à partir de modèles dont on peut faire varier progressivement les paramètres, que les espèces chimiques en solution peuvent s'associer en agrégats denses dans certaines conditions, alors qu'elles construisent des structures beaucoup plus ouvertes dans d'autres conditions; la transition entre les deux situations pouvant être tout à fait progressive. Les agrégats denses correspondent aux particules colloïdales ; alors les structures ouvertes sont typiques des gels. En second lieu, les structures ouvertes obtenues sont le résultat d'un processus cinétique hors de l'équilibre et bien que l'on puisse encore mesurer expérimentalement des exposants.

Comme, la dimension fractale, les valeurs trouvées diffèrent de celles indiquées par la théorie thermodynamique des phénomènes critiques.

Certains modèles adaptent un réseau de sites à une approche cinétique, chaque site représentant une espèce chimique en solution ou une particule colloïdale d'un sol. Ainsi dans le modèle de polymérisation par addition de Mannerville et de Seze [18] les sites d'un réseau sont attribués à des monomères de fonctionnalités 2 (proportion C_2), d'autres à des monomères Seze de fonctionnalités 4 (proportion C_4) et les sites restants à des molécules de solvant (proportion $C_s = 1 - C_2 - C_4$) Puis des radicaux initiateurs de réaction sont dispersés en proportion C_1 sur les sites occupés par les monomères.

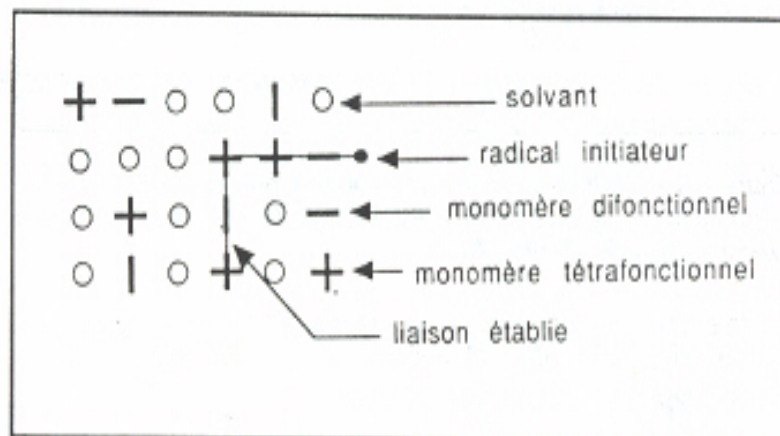


Fig.1.6: Modèle de polymère par addition.
D'après Manneville et de Seze.[14]

Privilégiant ainsi d'entre eux ces radicaux se déplacent ensuite au hasard à partir de leurs positions initiales, liant les monomères entre eux lorsqu'ils passent de l'un à l'autre. Le processus s'arrête lorsque tous les sites disponibles pour les radicaux sont soit des monomères

ayant réagi, soit des molécules de solvant, ou encore lorsque deux radicaux arrivent ensemble sur le même site et s'annihilent.

Dans le modèle de croissance par invasion percolation de Chandler et al [19] La croissance consiste à adjoindre à ce germe, à chaque étape le site périphérique ayant le plus petit nombre aléatoire. On suit donc la croissance d'un seul agrégat plutôt que la distribution de l'ensemble des agrégats, comme habituellement en percolation.

Dans le modèle d'"Eden" ou de croissance cancérigène [20], la croissance s'effectue aussi à partir d'un site initiale servant de germe les structures qu'en résultent présentent des trous mais leur dimensions fractale est identique à la dimension euclidienne ($f = d$), il s'agit donc de structures compactes, non fractales. Parmi les autres modèles de croissance produisant des solides compacts, on peut citer le modèle balistique selon lequel les particules s'ajoutant arrivent en ligne droite et le modèle d'agrégation multiple qui consiste agréger simultanément une densité finie de particules.

V. Traitement thermique

V. 1. Le séchage des gels :

La synthèse des gels monolithiques est souvent l'objectif principal de nombreux travaux. Ce problème de la craquelure des gels est primordial car il rend impossible tout procédé de densification par frittage classique et nécessite l'utilisation de techniques de fusion ou de pressage à chaud.

Les causes de la présence de craquelures dans le gel sont maintenant bien connues. Une observation macroscopique du comportement du matériau permet d'affirmer que les fissures apparaissent très rapidement lorsque l'on permet au solvant de s'évaporer et notamment au cours d'un séchage non contrôlé. Le produit final obtenu se présente sous forme de petits fragments quelques mm^3 [4].

Cette évaporation conduit à la naissance de phénomènes capillaires qui amènent à la destruction du gel. En effet, lors du départ du solvant, il se crée à l'intérieur des pores, une interface liquide-gaz qui exerce sur le gel des forces considérables par l'action de la tension superficielle du solvant. Ces forces capillaires ont été évaluées dans le cas de modèles

géométriques simples et le calcul montre que les valeurs obtenues sont supérieures à la résistance mécanique des matériaux à titre d'exemple les gels de silice fraîchement préparés contiennent une quantité appréciable de poids du dissolvant (habituellement 70 à 90) qui doit être éliminée [21].

Le réseau plein de silice formé par hydrolyse et polycondensation des alcoxydes de silicium se compose par l'espèce de silice de quelques dizaines de taille de nanomètre. L'effort capillaire est évident quand le mouvement du liquide à l'intérieur des pores (la taille est semblable aux particules finales de silice) exercent pendant le séchage un effort capillaire sur les murs qui est inversement proportionnel au diamètre des pores.

Plusieurs méthodes peuvent être choisies pour minimiser l'effet de ces phénomènes capillaires. La plus couramment utilisée est le contrôle de l'évaporation du solvant en maintenant au dessus du gel une pression de vapeur de CH_3OH proche de sa pression saturante.

Cette méthode a l'avantage de permettre un retrait continu et progressif du gel au cours du séchage. En contrôlant le départ du solvant. Ce retrait maintient de façon régulière, une certaine quantité de solvant dans les pores et diminue les effets capillaires. D'autre part ce séchage lent permet un renforcement de la rigidité du gel qui continue à polycondenser.

Un autre moyen trouve son origine dans une augmentation du rayon des pores qui provoquerait un abaissement des forces capillaires. Mais il ne faut pas oublier que lors du retrait, il y aura diminution du diamètre des pores, l'effet sera alors annulé.

Une variété de techniques ont été suggérées (échange ou utilisation dissolvant des agents tensioactifs de réduire au minimum les effets de la tension superficielle, le vieillissement du gel pour renforcer le réseau de silice, mais aucune des techniques étudiées ne pouvait reproduire un bloc monolithe de grande taille.

Il est aussi possible de diminuer ces phénomènes capillaires en abaissant la tension superficielle du solvant possible, le cas idéal étant l'annulation de sa valeur.

C'est pourquoi la seule méthode efficace pour éviter l'effondrement du gel consisterait à éliminer l'interface liquide -gaz et par la même, les forces d'adhésion capillaires.

Cela est possible si l'évacuation du solvant est effectuée dans les conditions hypercritiques. En effet, il existe dans le diagramme pression - température, un domaine pour lequel l'état gazeux et l'état liquide ne sont plus discernables.

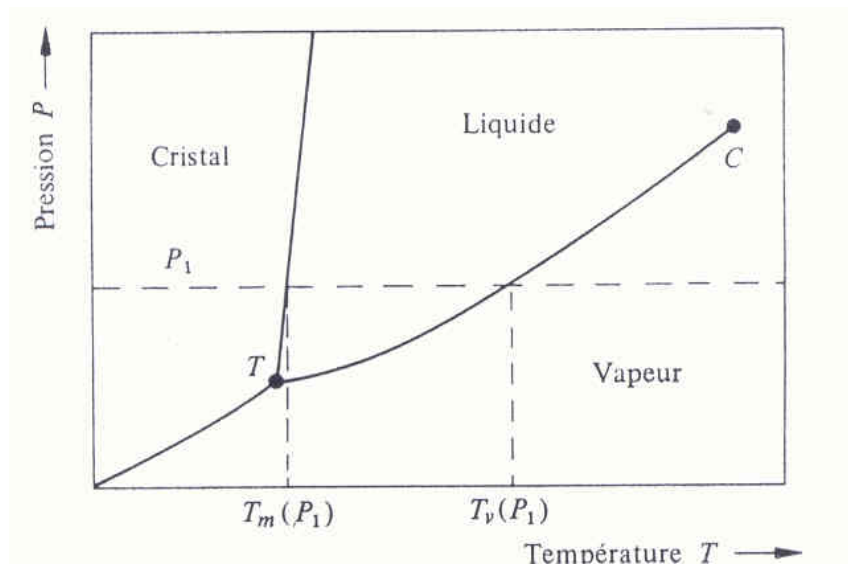


Fig.1.7: Diagramme température-pression [22]

Au dessus du point critique, le gaz et le liquide ont la même densité et il n'existe plus d'interface. Pour cela, le gel est chauffé sous pression dans un autoclave jusqu'à ce que le point critique du solvant soit dépassé. Dans ces conditions, liquide et gaz ne forment qu'une seule phase. Il n'y a plus d'interface et par conséquent, l'énergie interfaciale étant annulée, aucun effet capillaire n'a lieu.

La plupart des paramètres qui sont en rapport avec la craquelure des gels sont bien connus. L'optimisation de ces paramètres paraît inévitable au niveau du contrôle de séchage qui semble l'étape la plus cruciale pour arriver à la monolichité.

La monolichité est souvent le résultat d'un bon compromis entre le taux de séchage, la dimension géométrique, la perméabilité, la force, et la distribution des tailles des pores du gel.

La plupart des expériences performées jusqu'à maintenant consacré qu'au système silicate, et il est bien évident que d'autres systèmes peuvent être développés [4].

V. 2. Transformation des aérogels en verre

La transformation d'un gel en un verre peut donc aussi être décrite comme une transformation topotactique : il ne serait pas possible d'obtenir un verre à une température en dessous de sa température de transition vitreuse T_g telle que définie pour les verres fabriqués

par fusion, si le gel était constitué de cristallites même très petits. La nature aléatoire du réseau doit être satisfaite au niveau du gel. Dont la structure diffère de celle du verre essentiellement par la présence d'une porosité à très petit échelle, comme l'indique la diffusion centrale. Dans la mesure où la conformation angulaire des atomes proches voisins dans le gel est compatible avec celle d'un verre, la vitrification d'un gel est réalisable, elle nécessite une cinétique de disparition des pores plus rapide que la cinétique de cristallisation.

Outre la diffraction des rayons X, les techniques ayant opté des informations significatives dans l'étude de la formation de verres à partir des gels comprenant : l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrie (ATG), les spectroscopies infrarouge et Raman et les Mesures de densité et de porosité. Les verres eux-mêmes peuvent être obtenus à partir des gels par :

- 1- La fusion des gels.
- 2- Le pressage à chaud.
- 3- Le frittage conventionnel.

V. 2. a. la fusion des gels :

Cette technique classique est apparentée aux méthodes traditionnelles de fabrication des verres; elle en est une version améliorée qui présente plusieurs avantages. L'homogénéité obtenue dans le gel se retrouve dans le verre final sans qu'il soit nécessaire de procéder à une opération d'affinage, les temps de maintien à haute température sont donc réduits. En outre les gels pouvant être élaborés avec une grande pureté le matériau final possèdera lui aussi cette qualité. Cette technique a été utilisée pour la réalisation de nombreux verres : SiO_2 , $\text{Na}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ [4].

V. 2. b. Le pressage à chaud:

Cette méthode de synthèse constitue une nouvelle étape dans les techniques de conversion gel - verre, elle présente les mêmes avantages que le procédé de fusion et en plus par l'action de la pression; les températures d'élaboration sont réduites, ce qui minimise les risques de cristallisation. Cependant, le procédé limite les quantités, les dimensions et les formes des verres obtenus; c'est la raison pour laquelle après avoir permis la synthèse de différents matériaux vitreux il tend actuellement à être abandonné [4].

V. 2. c. *Le frittage conventionnel :*

C'est le procédé le plus sophistiqué permettant la transformation gel - verre; en effet il allie tous les avantages, bonne pureté et homogénéité du gel de départ, température de traitement modérée, possibilité de conserver les formes dimensions du gel initial. Malheureusement tous ces avantages sont annulés par le fait que lors séchage, si certaines conditions ne sont pas prises le gel se craquelle en fragments de quelques mm³ et la transformation en verre de matériau de cette dimension ne présente aucun intérêt. C'est la raison de nombreux chercheurs se sont attachés à réaliser la synthèse de gels secs, d'un seul bloc [4].

La structure du gel de départ, ainsi que la façon de le traiter thermiquement, Conditionnent largement la possibilité d'obtenir un verre compte tenu de l'évolution chimique résumée. Dans la transformation d'un gel en une phase cristalline, le départ des groupements organiques résiduels et de l'eau chimique ou adsorbée ceci a pour résultat de former des microscopes, évolution contrebalancée par la relaxation des chaînes polymériques et les réactions de condensation supplémentaires créant de nouvelles liaisons Si-O-Si ce qui a pour effet de faire rétrécir le gel.

La majeure partie de l'eau résiduelle disparaît dans les gels de silice en dessous de 250°C mais qu'il en reste encore au dessus. L'eau résiduelle ne part en fait jamais complètement mais par paliers successifs à diverses températures: 250°C, 800°C, et même 1000°C. Les quantités diminuant à chaque palier. La vitesse de chauffage doit être diminuée pour éviter les micro fractures ou le moussage surtout si on désire obtenir un monolithe.

D'autres aspects de l'évolution structurale observée sur des xérogels de silice montre que des siloxanes tricycliques apparaissent à la surface des gels au cours du traitement thermique et que leur nombre s'accroît jusqu'à 650°C on considère qu'ils proviennent de l'incorporation de l'oxygène des groupements silanols de surface, dans le réseau du gel. Mais ces cycles sont soumis à de fortes contraintes en raison d'un angle Si-O-Si faible, comparable à celui de la silice fondue vers 900°C la structure du matériau change donc continuellement et progressivement même lorsque la viscosité est en excès de 10¹³ poises et non pas seulement quand on commence à s'approcher de T_g.

Les gels de silice se prêtant le mieux à l'obtention de verres en dessous de T_g sont polymériques, obtenus en présence d'un catalyseur acide, en raison de leur porosité, de

dimension atomique et de la conformation moléculaire des polymères proches du réseau vitreux. Il se transforme en verre de silice entre 600°C et 800°C, la proportion d'eau d'hydrolyse joue à ce titre un rôle important, les gels à polymérisation linéaire aptes à la fabrication des fibres.

La transformation d'un gel en un verre selon la deuxième méthode, entre T_g et T_m , se réalise plus volontiers dans le cas d'un gel colloïdal dont les particules peuvent être plus au moins grosses. Elle s'effectue alors selon un processus mixte d'écoulement visqueux accompagné de départ d'eau [14].

VI. Application des procédés sol-gel :

Le principal intérêt des procédés sol-gel réside dans leurs applications industrielles. Il existe quelques cas où les sols et les gels sont utilisés autant que produits finis, mais, le plus souvent un traitement thermique est nécessaire pour transformer ces matériaux en une structure différente avant de les densifier. Dans le détail le processus de fabrication selon une chronologie ou un traitement de post-gélification (cristallisation, densification) dépendant du produit fini souhaité. Il est commode de diviser leurs applications sous forme de céramique, poudre, revêtement, fibres, monolithes et de considérer globalement le cas des verres, indépendamment des applications précédentes [14].

VI. 1. Application directe à l'état de sol ou de gel :

Un exemple d'application à l'état de gel humide concerne les revêtements de V_2O_5 pour les propriétés semi-conductrices spéciales. Leur structure permet de les déposer sur de larges surfaces, comme une peinture, en revêtements minces de 500 à 1000 Å d'épaisseur. Les propriétés électroniques des gels de V_2O_5 sont dues au fait que le vanadium peut adopter des états de valences différentes, +4 et +5 offrant la possibilité aux électrons de se transférer entre ces deux ions lorsqu'ils sont excités optiquement ou thermiquement[14].

Les aérogels constituent un matériau "fractal" idéal qui présente des propriétés tout à fait originales. A titre d'exemple, dans un aérogel de silice, le son se propage à une vitesse beaucoup plus faible que dans le verre ou dans l'air.

Une couche d'aérogel pourrait ainsi multiplier par cent l'énergie ultrasonore émise par un système piézo-électrique.

Les aérogels ont déjà trouvé une application dans la production des compteurs pour la détection de particules de haute énergie. Aujourd'hui, les applications visent plutôt l'isolation thermique et les capteurs solaires passifs. Les aérogels possèdent des propriétés isolantes remarquables. Un aérogel est cent fois moins conducteur de chaleur qu'un verre classique et surtout cinq fois moins que l'air. Le pouvoir d'isolation thermique, associé à la transparence dans le visible et à l'opacité dans l'infrarouge fait des aérogels d'excellents boucliers thermiques. Des plaques d'aérogel, en sandwich entre deux vitrages, permettraient de réduire considérablement les pertes thermiques dans les bâtiments. Elles pourraient aussi éviter les pertes par rayonnement infrarouge d'un mur noir recouvert d'aérogel pour produire un effet de serre. Des habitations solaires ont ainsi été réalisées [23].

VI. 2. Revêtement et films minces :

C'est actuellement le domaine où les procédés sol- gel sont les plus utilisés car les faibles épaisseurs permettent aisément de surmonter les contraintes mécaniques lors du séchage. Ils ont été étudiés plus particulièrement pour les applications optiques et électriques. On peut distinguer trois types de techniques pour réaliser des revêtements à partir d'une solution, se sont:

- Le trempage, il consiste à plonger la surface à revêtir dans la solution et à l'en retirer. Ou encore l'objet à revêtir est immobile alors que le bac contenant la solution est levé puis abaissé.
- La tournette, elle permet d'établir un film du liquide par rotation, généralement sur des surfaces cylindriques ou des disques.
- La pulvérisation d'une fine dispersion liquide sur la surface à revêtir. Elle peut présenter des difficultés pour maintenir les tolérances d'épaisseur dans des limites désirées [13].

V. 3. Fibres :

Les procédés sol- gel se prêtent à la réalisation de fibres d'oxydes simples où à plusieurs composants polycristallines aussi bien que vitreuses. Cela comprend sur divers silicates, mais aussi des compositions à base de TiO_2 ou d' Al_2O_3 . Certains ont trouvé une application originale comme les fibres d'alumine saffil utilisées dans des tuiles thermiques de la navette spatiale Columbia. Les principales techniques de fabrication des fibres sont le filage ou l'étirage à partir d'une solution, l'extrusion d'un gel et la congélation unidirectionnelle. Dans tous les cas la viscosité ou la structure de la solution ou du gel est capitale [13].

VI. 4. Poudres

Les poudres fines des céramiques sont très recherchées pour la fabrication des pièces frittant convenablement à une température la plus basse possible. Elles peuvent aussi constituer un produit intermédiaire important obtenu par le procédé sol-gel. Dans l'état de connaissance actuelle de la chimie complexe des anions en solution, il n'est pas possible de prédire quelle forme de particules sera obtenue en fonction de la nature des anions [13]. Avec les alcoxydes les concentrations en précurseur et en eau d'hydrolyse peuvent se contrôler par dissolution dans un solvant qui est souvent l'alcool mère. La taille des poudres synthétisées par cette méthode n'a souvent pas été contrôlée, l'accent était mis sur la pureté et l'homogénéité.

VI. 5. Matériaux monolithiques

Les matériaux monolithiques peuvent être obtenus soit par transformation directe de gels monolithiques, soit par frittage de poudre sol-gel.

La première est plus difficile à réaliser qu'avec le cas des fibres, à cause des contraintes mécaniques se développant lors d'un séchage et des transformations de phases qui induisent couramment une fracturation. Pour éviter cet inconvénient le séchage et la transition vitreuse ou la cristallisation doivent être contrôlés soigneusement et effectués lentement.

Un des intérêts de l'obtention de monolithes par sol-gel réside dans la pureté des produits synthétisés à partir des alcoxydes.

Souvent l'appellation monolithique ne concerne vraiment que des échantillons dont l'épaisseur est de l'ordre du mm [13].

VI. 6. Verres :

La synthèse des verres par les procédés sol-gel concerne tous les domaines d'application précédents: revêtements, fibres et monolithes ; auxquels on peut ajouter quelques productions particulières pour lesquelles les procédés sol-gel sont bien adaptés. Parmi ces dernières on peut citer du verre poreux, du verre d'encapsulation de déchets radioactifs, permettent d'éviter la dissémination de poussières radioactives et des billes de verres creuses de 80 à 100 μm de diamètre et d'1 μm d'épaisseur de parois, la variété des verres que l'on peut synthétiser par sol-gel est grande [14].

VI. 7. Les hybrides organo- minéraux:

La chimie douce mise en jeu dans les procédés sol- gel est compatible avec les réactions de la chimie organique. Il devient ainsi possible d'associer, au sein d'un même matériau, des espèces minérales ou organiques. Le développement de ces matériaux hybrides a été initié, il y a une quinzaine d'années, ces matériaux peuvent être obtenus à partir de précurseurs mixtes tels que les organo-alcoxyanes $R'_{4-x}Si(OR)_x$ qui comportent simultanément des fonctions hydrolysables (Si- OR) et des fonctions organiques (Si - R'). Sont ainsi de véritables hybrides à l'échelle moléculaire. Les groupements organiques R' restent fixés sur le squelette de silice qui se forme au cours des réactions d'hydrolyse-condensation. De nombreux précurseurs $R'_{4-x} Si (OR) _x$ sont aujourd'hui disponible sur le marché.

Ces matériaux hybrides offrent toute une gamme de possibilités nouvelles. Ils se situent entre les verres et les polymères organiques. Ils présentent la souplesse des polymères associée à la résistance des verres vis-à-vis des rayonnements UV, de la corrosion chimique ou de la chaleur. Les lentilles cornéennes constituent un excellent exemple pour illustrer les possibilités qu'offrent les hybrides organo-minéraux. De telles lentilles ont été fabriquées par voie sol- gel [23].

VI. 8. Bioencapsulation au sein de matrices sol-gel :

Au cours des dernières années, on a vu les procédés sol -gel s'ouvrir à la biologie, en effet il est possible d'encapsuler des enzymes au sein d'une matrice de silice. Non seulement l'enzyme n'était pas dénaturée, mais elle conservait son activité catalytique. Il apparaît même parfois que la matrice sol -gel joue un rôle protecteur en augmentant la durée de vie de l'enzyme. Le système le plus étudié est sans conteste la glucose oxydase.

La voie sol- gel a permis d'encapsuler des cellules végétales et même des organismes unicellulaires. Il s'avère même que, grâce à la faible porosité du gel, les cellules sont protégées de l'agression des anticorps [23].

VII.CONCLUSION:

Les procédés sol- gel remettent en évidence l'importance de la chimie dans l'élaboration des matériaux. Ils ont connu un grand développement au cours des dernières années. En fait, la première synthèse sol- gel a été publiée il y a 150 ans par un chimiste français, J.J. Ebelmen, qui avait déjà deviné l'importance que pourrait avoir ce procédé dans le domaine de l'optique.

Dès 1930, les alcoxydes avaient été utilisés pour la préservation des pierres anciennes, mais il fallut attendre les années 60 pour que le développement industriel commence vraiment avec les revêtements produits par Scott en Allemagne. L'intérêt scientifique a été encore plus tardif, le premier congrès international ne s'est tenu qu'au des années 1980.

Au début, l'essor des procédés sol- gel semblait lié essentiellement à la possibilité d'élaborer des matériaux déjà connus (verre, céramique, fibres ou revêtements) directement à partir du sol ou du gel sans passer par la poudre. L'optique a changé au cours des dernières années avec l'apparition des hybrides organo-minéraux ou bio-inorganique.

La chimie sol gel offre maintenant la possibilité de synthétiser des matériaux totalement originaux qui sortent complètement des sentiers battus.

Cette nouvelle approche inspirée de la chimie des polymères est basée sur deux simples réactions, l'hydrolyse et la condensation.

Cependant pour que la théorie trouve son application dans ce mémoire. On a choisi par sa simplicité de synthèse le verre de silice comme exemple d'application.

Chapitre 2 : la partie expérimentale

"Il serai vain de croire que l'on sait faire un problème si l'on s'est contenté sans rédiger soi-même les calculs et la solution, de lire les résultats encadrés ou de regarder les images"

J. Taille

La synthèse d'un verre de silice par la méthode sol- gel

I. Généralités:

Les verres sont habituellement préparés en mélangeant de différents précurseurs d'oxydes (carbonates ; nitrates ; sulfates ; oxydes) et le mélange fond alors relativement à température 1300°C- 2000°C pour obtenir un liquide. La structure à haute température du liquide est caractérisée par un état amorphe (aucun ordre à long distance) qui est préservé en refroidissant la fonte rapidement à la température ambiante, le solide résulté est structurellement amorphe.

L'aspect aléatoire de réseau que nous essayons de créer est conservé afin d'obtenir le verre. Ce qui conduit à la consommation de beaucoup d'énergie pour détruire l'ordre. Créant ainsi ce réseau aléatoire en employant les précurseurs liquides de la même manière est les chimistes macromoléculaires font pour élaborer des polymères, ce que les scientifiques de verre ont rêvé et ont réalisé il y a 25 ans. Il construisent l'état amorphe de verre en utilisant une approche « ascendante » aucun besoin de s'attaquer à la température de fonte puisque la structure de réseau est déjà élaboré aux températures relativement basses (20°C-80°C) cette approche chimique d'élaboration de nouveaux matériaux à partir de précurseurs moléculaires et les modules élémentaires (tétraèdre SiO_2) dépasse au delà le champ restreint initial du cercle intime de la science du verre et de céramique. De nombreux chercheurs sont capables aujourd'hui à manipuler des structures à l'échelle nanométrique et moléculaire pour créer des matériaux nouveaux ultra performants.

Les avantages envisagés de cette approche sont beaucoup :

- Moins de consommation d'énergie.
- Une meilleure homogénéité (se mélangeant au niveau moléculaire)
- Une plus grande pureté.

Prenons pour la simplicité du but l'exemple d'un SiO_2 de verre composant simple. Le quartz est la forme cristalline normale principale de SiO_2 est une structure périodique de tétraèdres ou le silicium occupe le centre et les oxygènes sont sur les sommets. Un réseau régulier dans une représentation plate est donné schématiquement ci-dessous:

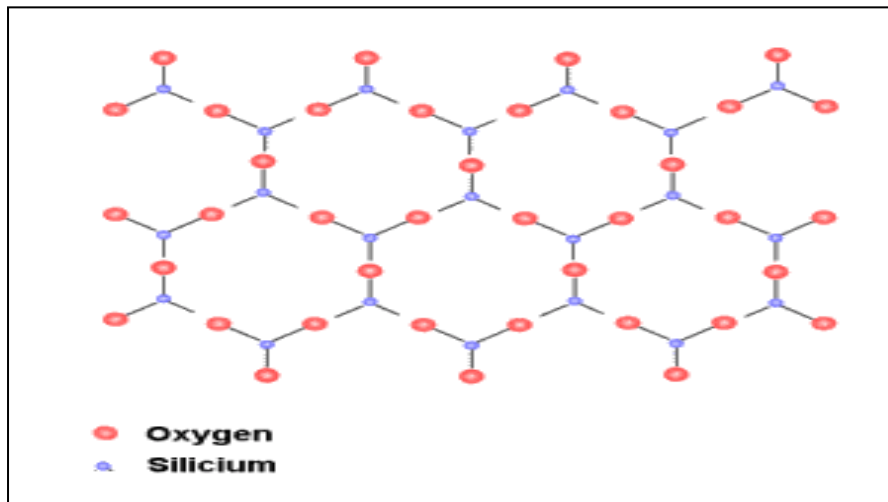


Fig. 2.1: Schéma de la silice cristalline

Dans un autre coté, le verre de silice est fait à partir du même tétraèdre élémentaire sauf qu'il n'y a aucune régularité apparente dans la construction de ce réseau comme montre Le schéma Ci-dessous.

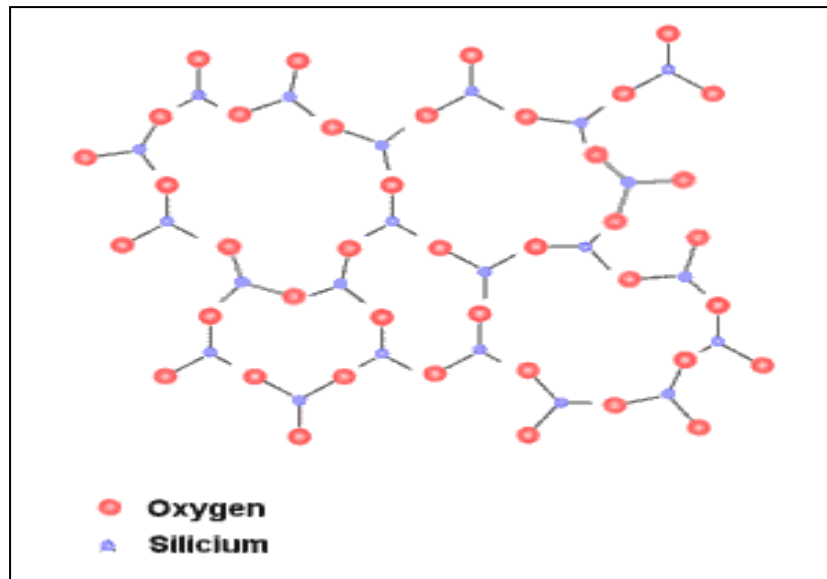


Fig.2.2: Schéma de la silice amorphe

On doit aller jusqu'à plus de 1800°C afin de fondre le cristal de quartz et transformer une structure à l'autre. Il devrait être donc possible de construire progressivement un tel réseau en assemblant chimiquement des entités monomères tétraédriques en solution [21]. On forme

ainsi des espèces de plus en plus condensées qui conduisent à un réseau de silice. Selon la régularité de cet assemblage, on obtient de la silice cristallisée (quartz) ou amorphe (verre).

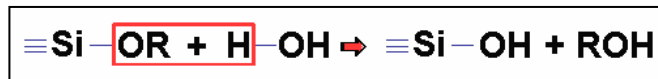
Entre la solution et le solide, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom du procédé "sol gel".

L'ensemble de ces réactions s'effectue en solution à température ambiante. Il suffit ensuite d'un traitement thermique à température modérée pour réaliser le séchage et la densification. Le passage par un état "sol au gel" dont la viscosité peut être contrôlée, permet des opérations de mise en forme particulièrement intéressantes pour la réalisation de films ou des fibres.

Les précurseurs moléculaires utilisés dans les procédés sol- gel sont essentiellement des composés metallo-organiques, les alcoxydes $M(OR)_n$, où M est un métal et R un groupement alkyl ($R=CH_3, C_2H_5 \dots$) certains d'entre eux, tel que le tétraméthoxysilane, $Si(OCH_3)_4$, ou le tétraéthoxysilane $Si(OC_2H_5)_4$, sont déjà couramment utilisés dans l'industrie.

Les réactions de polymérisation se font en deux étapes.

*Une étape d'initiation, l'hydrolyse, qui a pour but d'engendrer une fonction réactive M-OH.



*Une étape de propagation, la condensation, qui conduit à la formation d'oxygènes pontants avec élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool selon les réactions:

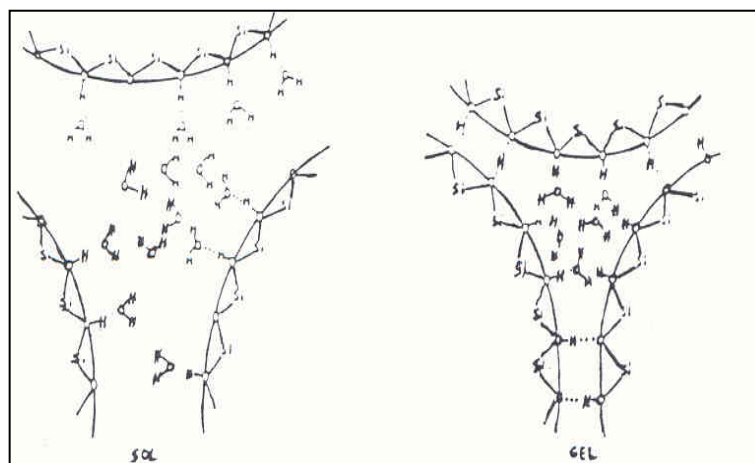
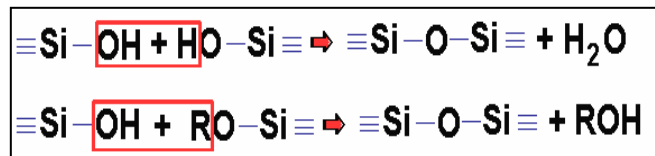


Fig.2.3: Exemple de fixation des particules de silice "sol" à l'aide des liaisons hydrogènes pour donner un gel [13]

A la fin de l'opération, tous les atomes d'oxygènes deviennent pontants et l'on a formé un réseau d'oxyde SiO₂ selon la réaction globale :



Les alcoxydes et l'eau n'étant pas miscibles, ces réactions se font dans un solvant commun qui est en général l'alcool correspondant ROH [23].

Le plus souvent, ces réactions sont catalysées par un acide ou une base. Une suspension de particules appelées "sol" est d'abord obtenue. Celles-ci se transforment ensuite progressivement en un gel. Le séchage et la densification de ce gel à quelques centaines de degrés conduisent à un verre aux caractéristiques semblables à celles d'un verre classique.

Comme toutes les réactions chimiques, la transition sol-gel est sensible à son environnement, tel la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeu [24].

I. 2. Paramètres influençant la cinétique des réactions :

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 la suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration:

I. 2. a. 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.

I. 2. b. Le choix de l'alcoxyde et 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 une des autres, ce qui retarde les réactions.

I. 2. c. 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 des réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [24].

Tab.2.1: Propriétés physiques des différents solvants [13]

SOLVANT	PM	B _p	P	n _p	Constante diélectrique	η	μ
Protique							
Eau	18,01	100	1	1.333	78.5	10.1	1.84
Methanol	32,04	64.5	0.791	1.329	32.6	5.4	1.7
Ethanol	46.07	78.3	0.785	1.361	24.3	10.8	1.69
ethoxyethanol	90.12	135	0.93	1.408	/	/	2.08
form amide	45.04	193	1.129	1.448	110	33	3.7
Aprotique							
dimethylformamide	73.1	152	0.945	1.43	36.7	7.96	3.86
Dioxane 1,4	88.12	102	1.034	1.422	2.21	10.87	0
tetrahydrofuran	72.12	66	0.889	1.405	7.3	/	1.63

I. 2. d. Le pH du sol (choix du catalyseur) :

Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions ; en effet, les ions H₃O⁺ et OH⁻ n'ont pas la même influence sur les deux types de réactions : le cation H₃O⁺, attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR par OH⁻ (hydrolyse) tandis que l'anion OH⁻, attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M (condensation).

En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation.

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques [24].

Synthèse d'un verre de silice par la méthode sol-gel

Comme le sujet abordé est complexe, il était indispensable d'étudier en première étape l'influence des paramètres physico-chimiques sur le temps de gélification afin d'établir les conditions optimales pour une gélification rapide et cette étude servira par la suite à l'étude rhéologique.

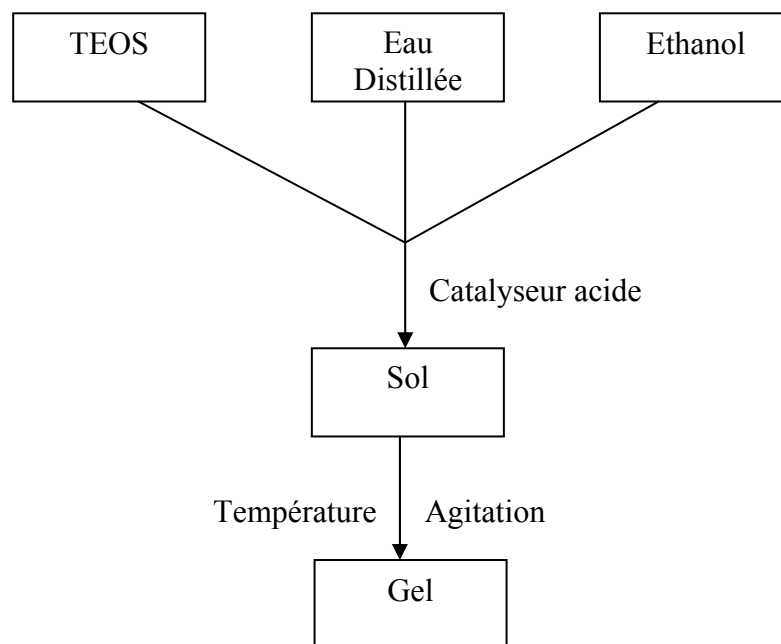


Fig2.4: Schéma de la synthèse d'un gel de silice

II. Influence des paramètres physico-chimiques sur le temps de gélification

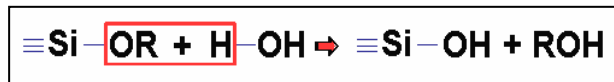
II. 1. pH du sol:

II. 1. a. Conditions expérimentales

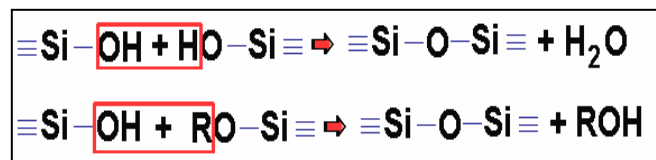
La réaction chimique générale est :

HYDROLYSE:

L'hydrolyse s'effectue dans l'eau en présence d'acide chlorhydrique comme catalyseur, et l'éthanol comme solvant. Afin d'éliminer les effets de séparation de phases et de précipitation.



POLYCONDENSATION:



Suivant la réaction on a pris le rapport : TEOS : H₂O : C₂H₅OH 1: 4 :3

Donc les quantités prises en volume sont : 5ml : 1,59ml : 4,2 ml

IV. 1. b. Préparation des échantillons

On mélange 5ml de TEOS, 1,59 ml de H₂O, 4.2 ml d'éthanol et un catalyseur acide dans un récipient fermé sous une agitation intense à température ambiante. De cette manière on prépare plusieurs sols à des pH différents.

Numéro de l'expérience	Concentration du catalyseur/ (mole/l)	Observations
1	0,25	* Sol trouble pendant quelques heures. * $pH_i = 6.5$ * pH stable pendant toute l'expérience.
2	0,5	* Sol trouble pendant quelques minutes après il s'est transformé en sol clair. * $pH_i = 6,5$ * pH stable pendant toute l'expérience.
3	1,0	* Sol trouble pendant quelques secondes après il s'est transformé en sol clair. * $pH_i = 1 \div 3$ * pH stable pendant toute l'expérience.
4	concentré	* Sol trouble pendant des jours. * $pH_i = 1 \div 2$ * pH stable pendant toute l'expérience.

II. 1. c Résultats expérimentaux :

Numéro de l'expérience	1	2	3	4
Temps de gélification	Deux jours	Plus de trois jours	Plus de cinq jours	Une semaine

II. 1. d. Interprétation des résultats :

La réaction de condensation est favorisée lorsque le pH du milieu est compris entre 5 et 6,5 au détriment de la réaction d'hydrolyse, et nous constatons une gélification rapide. Par contre à un pH compris entre 1 et 3, c'est la réaction d'hydrolyse qui est favorisée. Il y a eu formation d'un sol clair et stable. [14]

II. 2. La température:

Remarque : Les expériences faites dans cette partie sont réalisées avec un catalyseur acide concentré (HCl).

- Les températures choisies sont : 80°C, 90°C, 150°C.

III. 2. a. Conditions expérimentales

réaliser un mélange de TEOS, eau, éthanol avec les mêmes quantités citées auparavant et un catalyseur acide concentré dans un récipient fermé tout le mélange est soumis sous une agitation intense.

III.2. b. Résultats expérimentaux

Numéro de l'expérience	La température de l'expérience (°C)	Les résultats
01	60	8 heures (environ)
02	90	4 heures
03	150	2 heures

II. 2. c. Interprétation des résultats

La température favorise la coupure des liaisons d'hydrogène ce qui mène à la formation de la liaison Si - O - Si et par conséquent une gélification rapide.

II. 3. Influence du taux d'hydrolyse:

-La concentration du catalyseur acide utilisé est : $C = 0.5 \text{ mol/l}$.

-La température du travail : 100°C.

- Point d'agitation : 9 (intense).

3. b. Résultats expérimentaux

Les observations	Le temps de gélification (minutes)
- pHi = 6,5 - Sol trouble pendant environ une demie heure. - le pH de la solution reste constant durant toute l'expérience. - la quantité du gel obtenu est plus importante.	120 minutes

III. 4. Conclusion

La vitesse de la réaction d'hydrolyse dépend de la concentration en eau et en alcoxyde, du pH de la solution et surtout de la température de la réaction. Le gel peut être obtenu à température ambiante mais dans des temps très longs pouvant atteindre plusieurs jours. C'est le paramètre température qui a l'effet le plus sensible sur la vitesse d'hydrolyse et de polymérisation de TEOS.

III. Analyse rhéologique par viscosimétrie:

III. 1. Généralités :

D'un point de vue technologique, la transition sol gel est très importante car c'est le premier moment où la forme d'une pièce peut être contrôlée; la gélification peut être dirigée de façon à produire des fibres continues, des films minces ou des poudres sphériques de taille donnée, selon une technique qui dépend du matériau et la forme désirée.

Pratiquement ce point correspond à une transformation brutale d'un liquide visqueux en un solide.

Cependant pour accéder à cette partie il est indispensable de donner quelques notions générales.

- Contrainte de cisaillement τ :

La force qu'on exerce par unité de surface du fluide.

$$\tau = F/S \quad (1)$$

- Le gradient de vitesse:

Les forces de Van der Waals permettent de transformer une partie de l'énergie cinétique de cette couche aux molécules en dessous qui sont entraînées mais à une vitesse moindre.

Plus ces forces d'interaction sont fortes plus le fluide est visqueux et plus la vitesse décroît vite quand on s'éloigne du dessus.

Le gradient de vitesse va traduire l'évolution de la vitesse au sein du fluide.

$$\text{Gradient de vitesse} = dV/dt \quad (2)$$

Cette vitesse dépend de la contrainte de cisaillement appliqué et de la nature du fluide.

- Déformation de cisaillement:

Elle traduit la variation de la distance parcourue par dS en fonction de son éloignement à la plaque support fixe.

$$E = dX/dZ \quad (3)$$

La variation de déformation au cours du temps appelé vitesse de cisaillement.

$$dE/dt = dV/dt \quad (4)$$

Cette grandeur est donc identique au gradient de vitesse.

- Viscoélasticité linéaire :

Lorsqu'un matériau est soumis à une contrainte, celui-ci subit une déformation. Elle est définie comme la variation relative de la dimension; elle dépend de la force appliquée par unité de surface c'est-à-dire la contrainte. La déformation la plus fréquemment rencontrée est celle dite de cisaillement simple. Elle est présentée sur la figure ci-dessous :

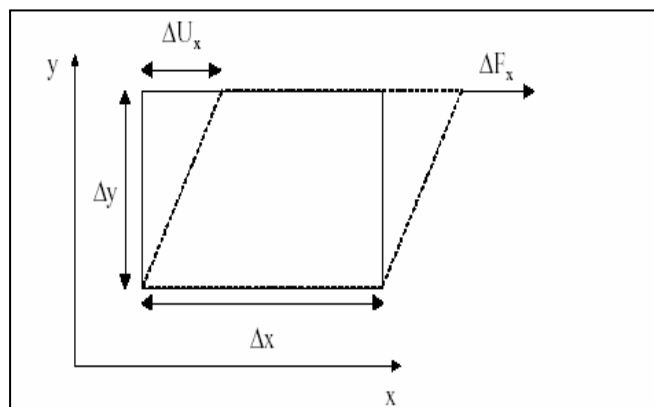


Fig.2.5 : Déformation de cisaillement simple résultant d'une force appliquée selon la direction x [15]

On définit la contrainte τ_{yx} , exercée dans la direction x , et la déformation résultante γ_{xy}

$$\tau_{yx} = \Delta F_x / \Delta x \Delta z \quad ; \quad \gamma_{xy} = \Delta u_x / \Delta y \quad (5)$$

Afin de bien comprendre les relations existant entre la déformation et la contrainte, il convient alors d'étudier les deux cas limites correspondant à un comportement solide ou liquide. Dans le cas d'un solide idéal, appelé solide Hookéen, la déformation γ_{xy} est proportionnelle à la contrainte appliquée τ_{yx} . Il faut bien sur que la contrainte appliquée ne provoque pas la rupture du matériau cette proportionnalité constitue la loi de Hooke.

$$\tau_{yx} = G\gamma_{xy} \quad (6)$$

Dans le cas d'un liquide idéal, appelé liquide Newtonien, la vitesse de déformation notée $\dot{\gamma}_{xy}$ est proportionnelle à la contrainte appliquée τ_{yx} . Cette proportionnalité constitue la loi de Newton :

$$\tau_{yx} = \eta (d\gamma_{xy}/dt) \quad (7)$$

Ces deux lois traduisent l'effet de l'application d'une contrainte constante sur un matériau. Lorsque celui-ci a un comportement de type solide, le matériau tend vers un état d'équilibre statique pour lequel sa déformation reste constante. On définit alors d'après la loi de Hooke (eq6) un module de rigidité ou module élastique G .

Lorsque celui-ci a un comportement de type liquide, le matériau n'atteint jamais un état d'équilibre statique, il y a alors écoulement.

On définit alors d'après la loi de Newton (eq7) la viscosité Newtonienne η . l'étude des comportements situés entre ces deux cas limites constitue le domaine de la rhéologie; on parle alors du comportement viscoélastique [15].

Déformation critique :

Il existe une déformation critique, γ_c au delà duquel les équations de la viscoélasticité linéaire ne s'appliquent pas; lorsque l'amplitude de la déformation est supérieure à cette valeur critique, le matériau commence à se déstructurer et le module G' (élastique) et G'' (visqueux) chutent avant cette valeur, le matériau se trouve dans la zone viscoélastique linéaire et les modules G' , G'' sont indépendants de la déformation. Expérimentalement pour déterminer γ_c , le matériau est soumis à une déformation d'amplitude croissante et de fréquence ω constante [15].

Détermination du temps de gélification :

A l'heure actuelle, il est parfaitement établi que le temps de gélification rhéologique est la seule mesure permettant de quantifier sans ambiguïté ce paramètre. Mais il y a encore peu de temps, les spécialistes de la rhéologie n'étaient pas d'accord pour déterminer un point caractéristique sur les courbes signifiant l'apparition d'un agrégat infini, certains pensaient que ce point correspondait au croisement entre G' et G'' lors d'un balayage en temps à fréquence et déformation fixe. D'autres montraient que c'était le parallélisme entre les deux

modules entre les deux modules lors d'un balayage en fréquence à déformation fixe. L'inconvénient de la première méthode est le que le temps de gélification varie fortement avec la fréquence de mesure.

Comme ce temps caractéristique ne doit pas varier suivant la fréquence. Le temps de gélification rhéologique a été défini comme le temps où les modules peuvent s'exprimer selon une loi de puissance du type:

$$G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n \quad (8)$$

L'exposant critique, n , de cette équation informe sur la structure moléculaire et la connectivité de l'échantillon.

Malheureusement ce type de mesure nécessite des rhéomètres beaucoup plus sensibles [15].

IV.3 Etude expérimentale de la gélification :

a- Méthode acoustique :

La technique acoustique est récemment proposée comme une nouvelle technique de caractérisation de la transition sol gel. Le principe de cette technique est simple. Il est bien connu qu'à l'état liquide l'onde acoustique se propage longitudinalement tandis qu'à l'état solide l'onde se propage en mode transversal additionné. Evidemment, la transformation de la propagation de l'onde est un moyen approprié pour caractériser la transition sol gel [25,26].

b- Méthode ultrasonore :

Le passage de l'état sol à l'état gel est suivi par un technique ultrasonore en mesurant les caractéristiques électriques d'un résonateur à quartz recouvert d'un matériau sol gel. Les milieux en évolution modifient les propriétés électriques du quartz. A partir de la mesure de l'impédance du quartz, on remonte à l'impédance mécanique du gel. En utilisant un modèle électrique du quartz chargé, incluant l'effet de la masse, on peut calculer précisément les paramètres viscoélastiques G' et G'' . Une validation du modèle pour les liquides newtoniens est dans un premier temps réalisée. La méthode et le modèle sont ensuite utilisés pour étudier les matériaux sol gel [27].

c- Méthode rhéologique:

La transition sol gel est caractérisée par un changement brusque des propriétés mécaniques. Une autre technique introduite par Winter et Chambon [28] consiste à appliquer un mouvement de cisaillement oscillatoire de faible amplitude et de fréquence ω au système

en cours de gélification et à enregistrer le module instantané. Celui-ci peut être décomposé en un module de dissipation $G''(\omega)$ qui est sa composante en opposition de phase et le module de stockage $G'(\omega)$ qui est sa composante en phase. Et le point de gélification correspond à l'intersection de ces deux modules.

La manière la plus classique d'étudier une transition sol gel en dessous du point de gélification, est de soumettre le fluide à un écoulement en cisaillement dans un viscosimètre et où l'on mesure sa viscosité en fonction du temps, et la cinétique de la réaction chimique. Jusqu'à ce que l'on atteigne la limite de l'appareillage. Au dessus du PG on soumet le solide à une déformation en torsion et l'on mesure le module de cisaillement en fonction du temps. Le point de gélification proprement dit n'est accessible que par extrapolation.

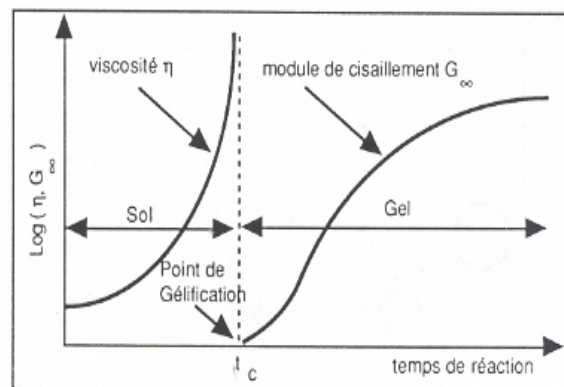


Fig.2.6: Représentation schématique de la viscosité en régime permanent et du module d'élasticité à l'équilibre dans un polymère lors de la transition sol- gel[14]

Une telle méthode a été appliquée à des sols colloïdaux de boehmite, des solutions polymériques de SiO_2 , ou encore des systèmes à plusieurs composants par exemple contenant les éléments Si, Al, B, et Na. Qualitativement, lorsqu'on sait qu'un matériau se gélifie, on peut tout simplement renverser le récipient contenant le matériau et observer si ce dernier commence à couler.

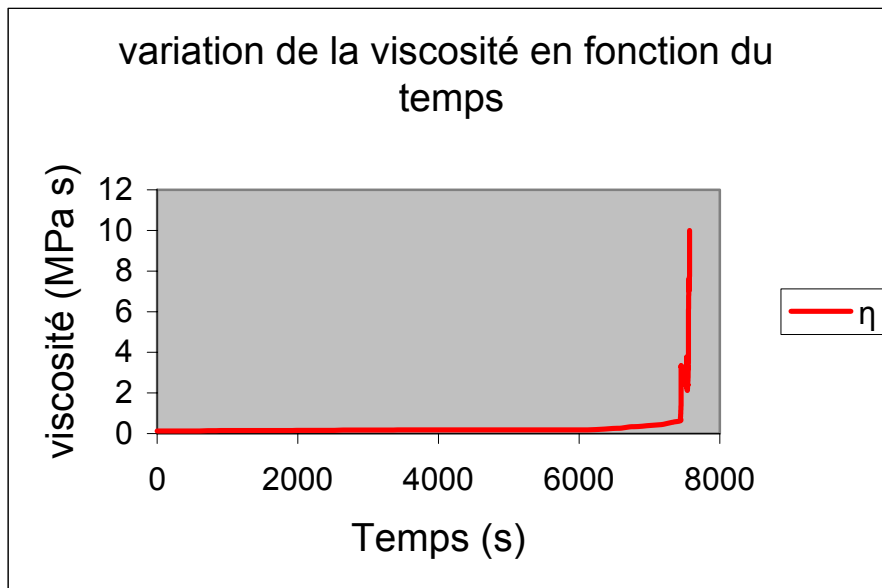
V. 2. Conditions expérimentales

En réalité cette étude ne nous permet pas la détection du point de transition sol-gel seulement elle donne juste une idée sur l'évolution de la viscosité en fonction du temps ainsi l'influence des différents paramètres comme la température et le pH du sol sur la cinétique de gélification.

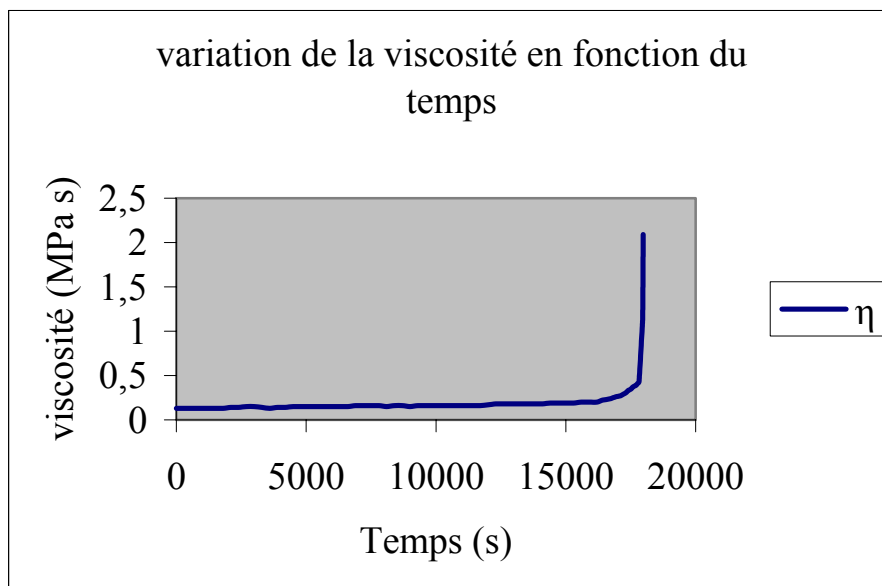
Le rhéomètre utilisé pour réaliser cette étude est de type thermoHaak 550 au niveau du laboratoire des matériaux minéraux et composites.

- Un mélange est préparé à partir du TEOS, eau, éthanol et un catalyseur acide.
- Les mesures en cisaillement simple ont été effectuées à des températures respectivement, $T_1 = 80\text{ °C}$, $T_2 = 90\text{ °C}$,
- Le contrôle de la température est réalisé à l'aide d'un thermostat avec $\pm 0.1\text{ °C}$.
- La géométrie utilisée: géométrie moyenne.
- La vitesse de rotation: $V_{rot} = 297,6\text{ tours/minute}$ (maximum).
- Le gradient de vitesse est constant

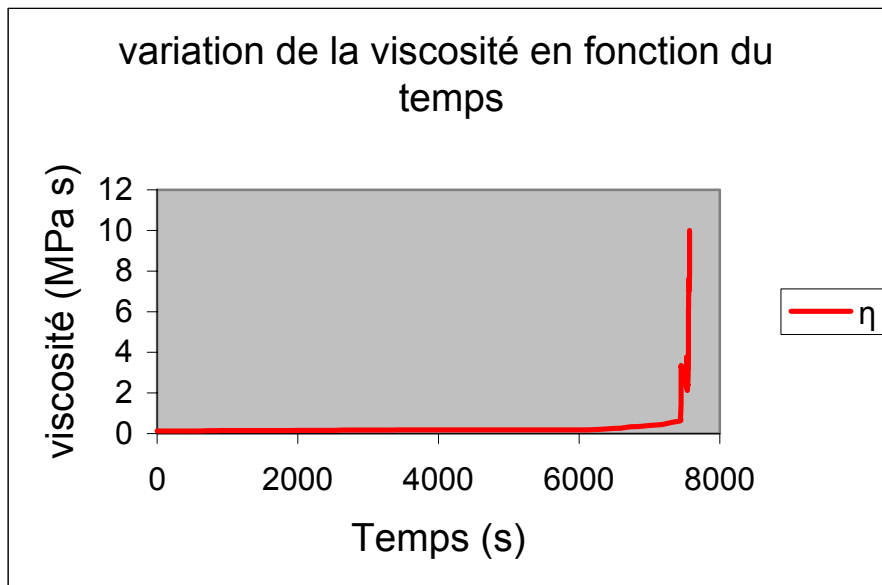
III. 2. a. Résultats expérimentaux



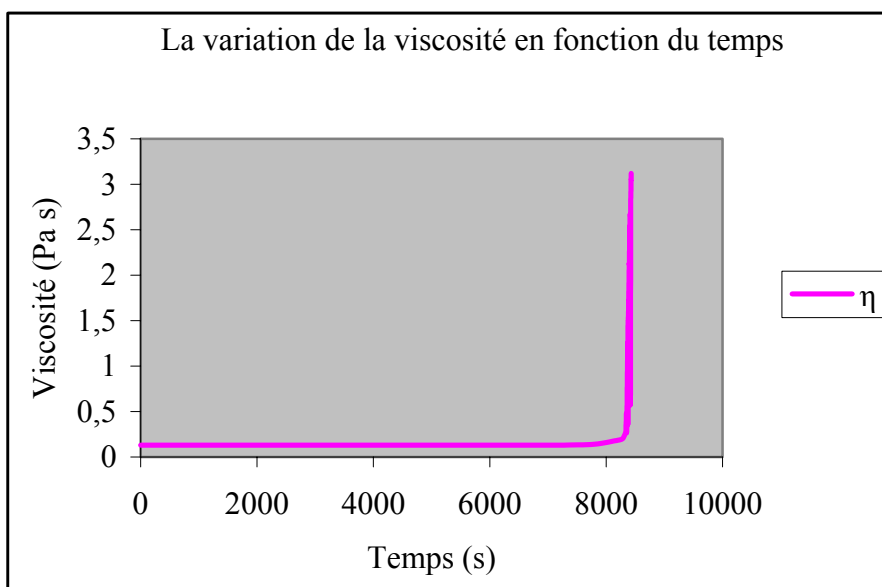
- La température du travail $T = 90^{\circ}\text{C}$
- La concentration du catalyseur $C = 0.5 \text{ mole/l}$



- La température du travail $T = 90^{\circ}\text{C}$
- La concentration du catalyseur $C = 1 \text{ mole/l}$



- La température du travail $T = 90^{\circ}\text{C}$
- La concentration du catalyseur $C = 0.5\text{mole/l}$



- La température du travail $T = 80^{\circ}\text{C}$
- La concentration du catalyseur $C = 0.5\text{mole/l}$

Fig.2.7: la variation de la viscosité en fonction du temps

2. b. Interprétation des résultats :

La viscosité initiale du mélange n'est pas nulle et elle est la même dans les trois expériences, l'analyse des graphes montre que l'évolution de la viscosité peut être divisée selon trois étapes.

La première étape la valeur de la viscosité demeure constante pendant un certain temps et cette dernière varie selon les conditions dans lesquelles on a soumis notre mélange (température et la concentration du catalyseur) puis elle commence à augmenter de façon graduelle et continue et dès qu'elle atteint une certaine valeur elle augmente de façon brusque et rapide.

● *Influence du pH :*

Expérience N°01 : $T = 90^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{HCl}} = 0.5 \text{ mole/l}$

Expérience N°02 : $T = 90^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{HCl}} = 1 \text{ mole/l}$

Si on compare les résultats de ces deux expériences, on remarque que le temps dans lequel la viscosité est restée stable dans la première expérience est plus court à celui de la deuxième expérience car dans un milieu moins acide le processus de condensation est plus favorisé ce qui mène à une augmentation plus rapide de la viscosité par conséquent une gélification rapide ce qui confirme parfaitement les résultats trouvés dans la partie étude de l'influence du PH sur le temps de gélification.

● *Influence de la température :*

Expérience N°01 : $T = 90^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{HCl}} = 0.5 \text{ mole/l}$

Expérience N°03 : $T = 80^{\circ}\text{C}$ $C_{\text{HCl}} = 0.5 \text{ mole/l}$

Dans la troisième expérience la viscosité a mis beaucoup de temps pour commencer à augmenter par rapport à la deuxième expérience et ça est dû au facteur température.

III. 3. Conclusion :

Cette étude nous a permis d'avoir une idée sur la manière dont la viscosité change en fonction de la concentration du catalyseur et de la température. Mais elle reste toujours incomplète car elle demande des équipements extrêmement sophistiqués que nous ne disposons pas à notre niveau.

Les résultats obtenus restent toujours à mieux exploiter surtout pour le changement de la viscosité avec la contrainte de cisaillement.

IV. Caractérisation des gels:

La caractérisation des poudres séchées obtenues des gels a été réalisée par la spectroscopie électronique infrarouge, microscope électronique à balayage (MEB) et la diffraction R_x .

IV. 1. Spectroscopie infrarouge FT-IR :

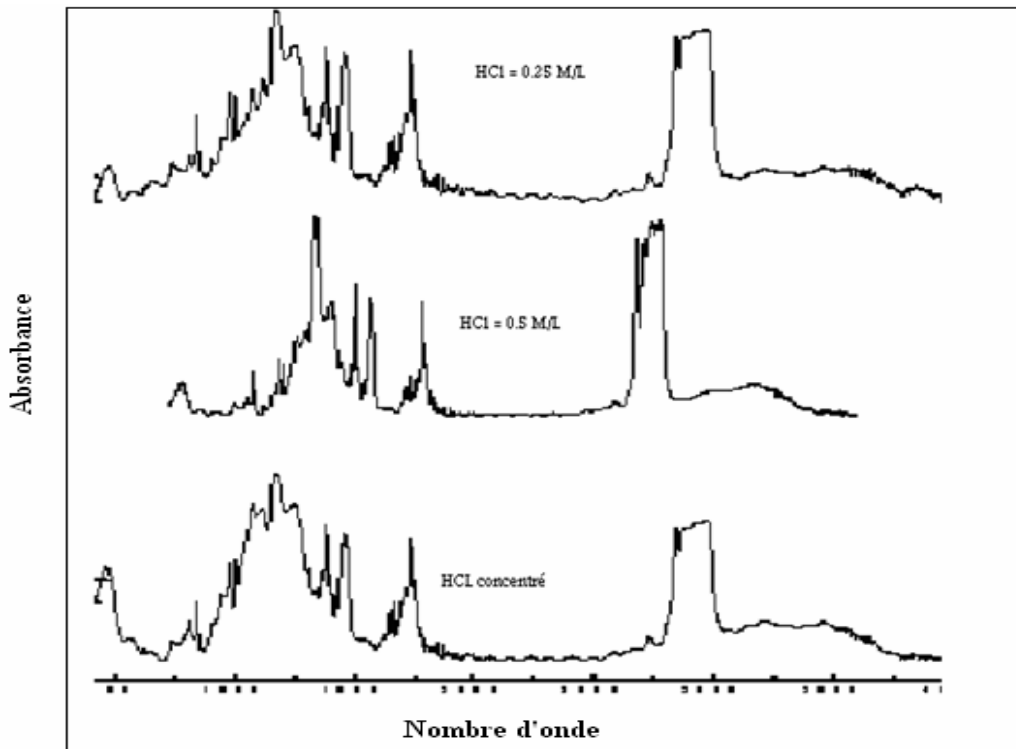


Fig.2.8: spectres infra-rouge des gels de silice

Interprétation des résultats :

La Spectroscopie infrarouge a été utilisée afin d'explorer tout le domaine entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1}

La technique des pastilles KBr qui permet de s'intéresser plus particulièrement au domaine correspondant aux bandes d'absorption caractéristiques de la silice vitreuse.

- Le spectre infrarouge entre 3000 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} est attribué soit à de l'eau de constitution (liaisons silanols Si – OH) soit à l'eau moléculaire absorbée.
- Un épaulement important vers 3500 cm^{-1} concerne des groupements silanols plus au moins perturbés par des liaisons hydrogènes, et de l'eau moléculaire.
- 1080 cm^{-1} , 800 cm^{-1} et 460 cm^{-1} c'est des bandes caractéristiques de la liaison Si-O-Si.
- Les bandes de vibrations caractéristiques des liaisons M-O-M; O-M-O et M entre 400 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} .
- 2900 cm^{-1} c'est la bande d'absorption caractéristique du groupement alcane CH_3 .

On remarque que plus le pH du catalyseur acide diminue plus l'intensité d'absorption des bandes caractéristiques des liaisons Si-O-Si; O-Si-O; et les groupements CH₃. Ce qui explique la diminution de la concentration des liaisons citées auparavant.

Et l'aire de l'épaule correspondant à l'absorption des liaisons silanols devient plus importante. Et cela est due au fait que dans un milieu acide pH<3 c'est la réaction d'hydrolyse qui est favorisée ce qui signifie que la concentration des groupements silanols Si-OH sera importante et cette concentration à son tour mène à une formation importante de la liaison Si-O-Si; O-Si-O.[31,32].

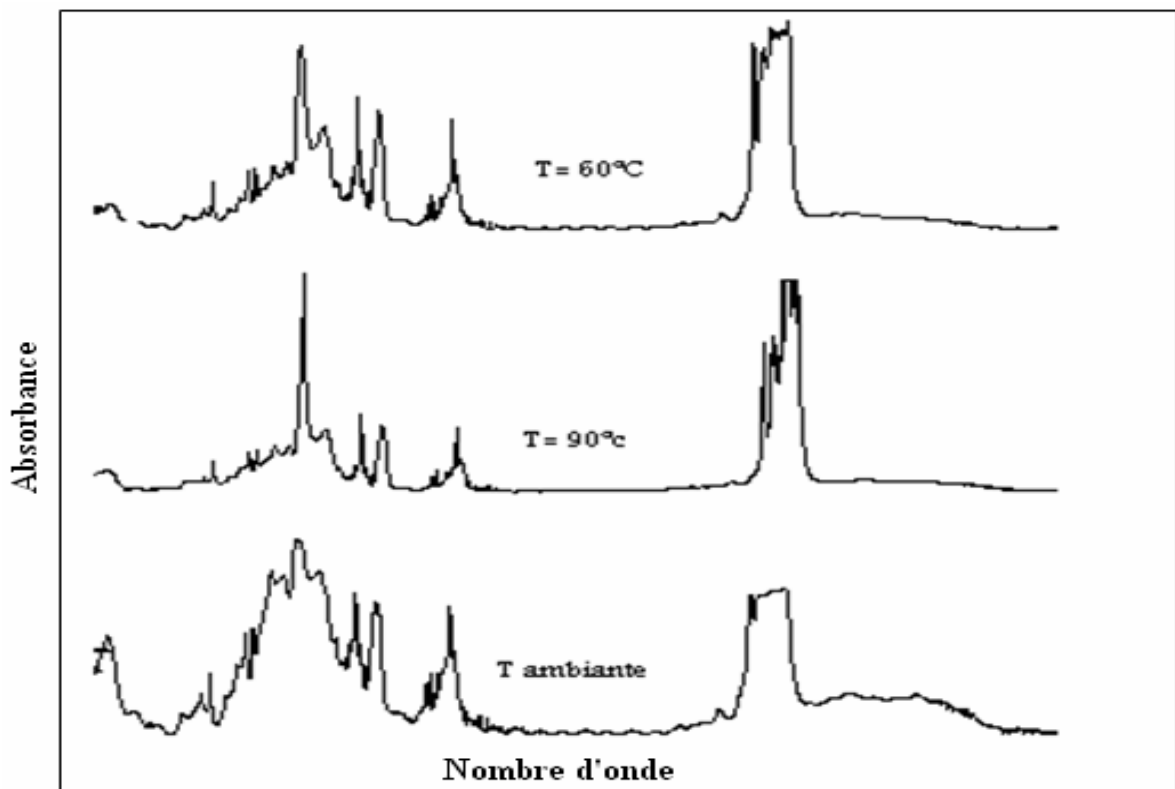


Figure 2.9: spectres infra-rouge d'un gel de silice

Commentaire:

La température favorise la coupure des liaisons d'hydrogène ce qui mène à la formation de la liaison Si - O - Si.

Remarque : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est liée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

IV. 2. Microscope électronique à balayage:

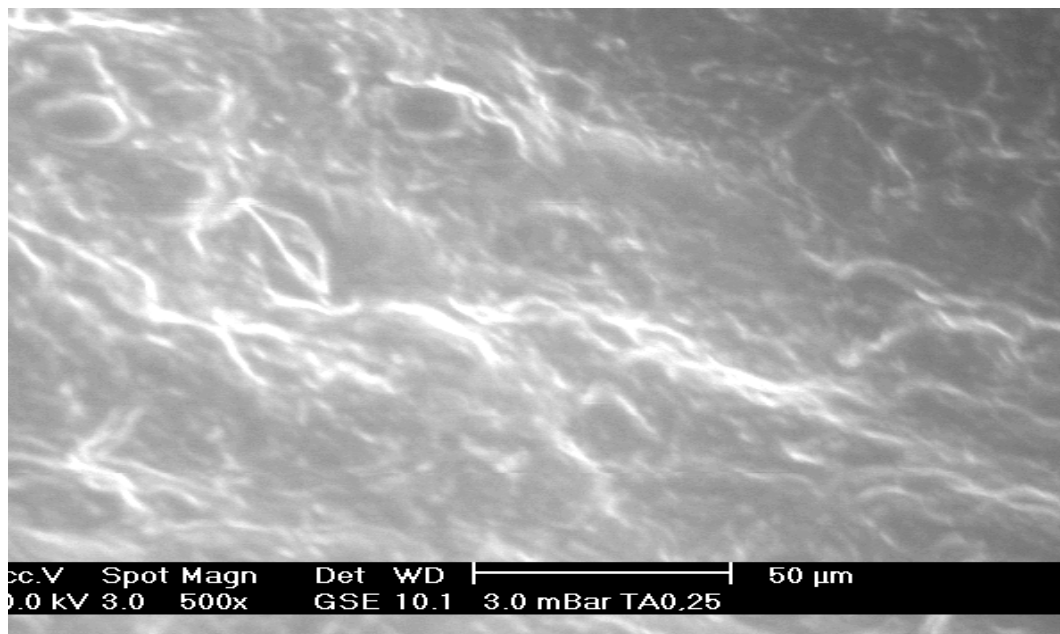


Fig.2.10: Gel de silice élaboré à la température ambiante en catalyseur acide 0.25 mole/l

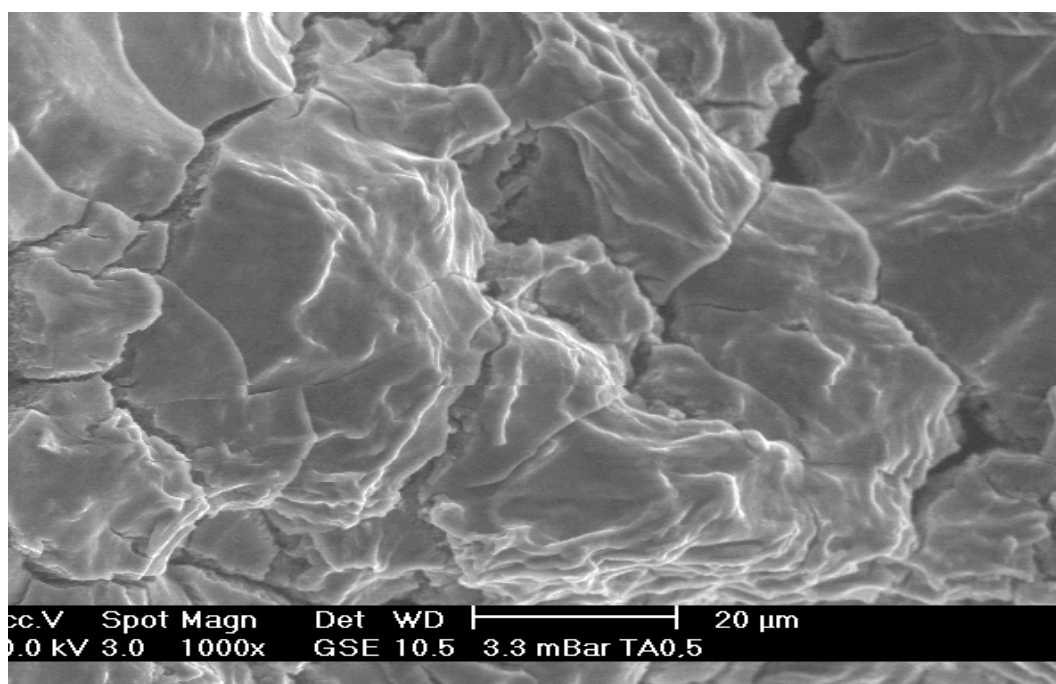


Fig.2.11: Gel de silice élaboré à la température ambiante en catalyseur acide 0.5 mole/l

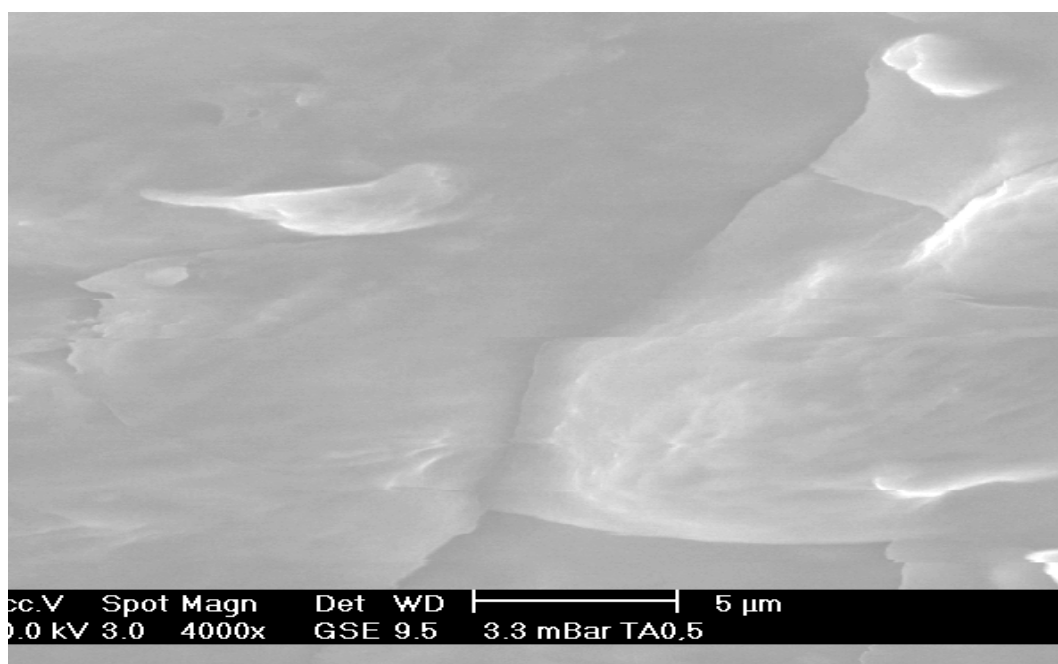


Fig .2.12: Gel de silice élaboré à la température ambiante en catalyseur acide 0.5 mole/l

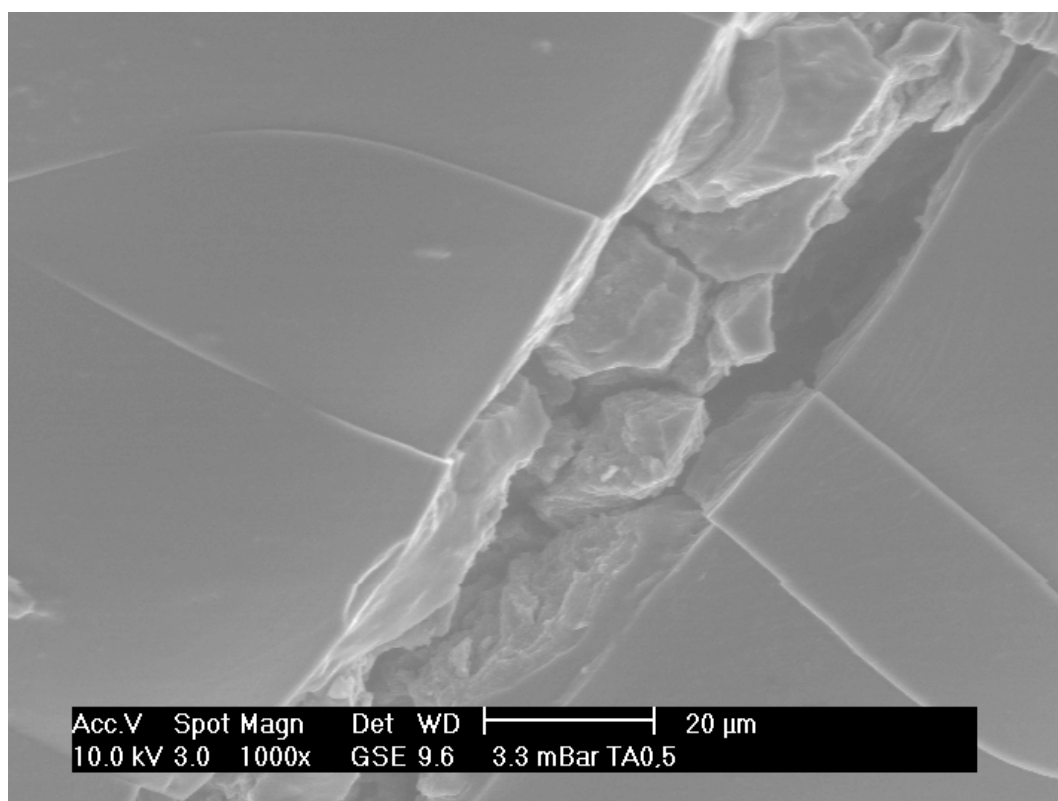


Fig. 2.13: Gel de silice élaboré à la température ambiante en catalyseur acide 0.5 mole/l

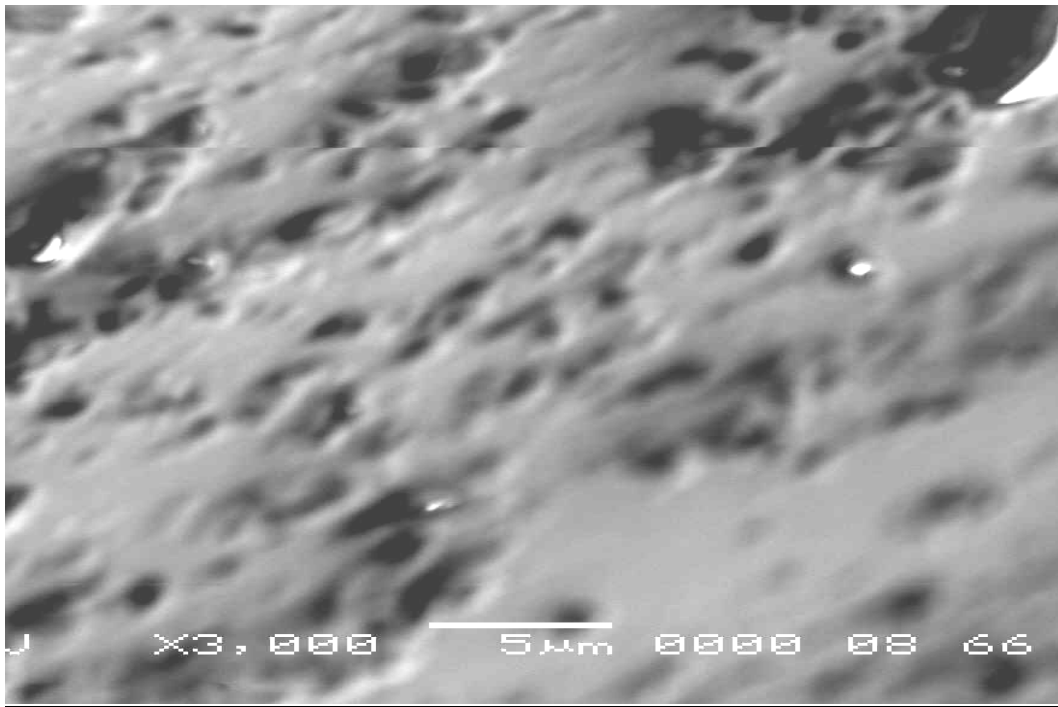


Fig .2.14: Microscope électronique à balayage d'un Gel de silice élaboré à la température ambiante en catalyseur acide 1 mole/l

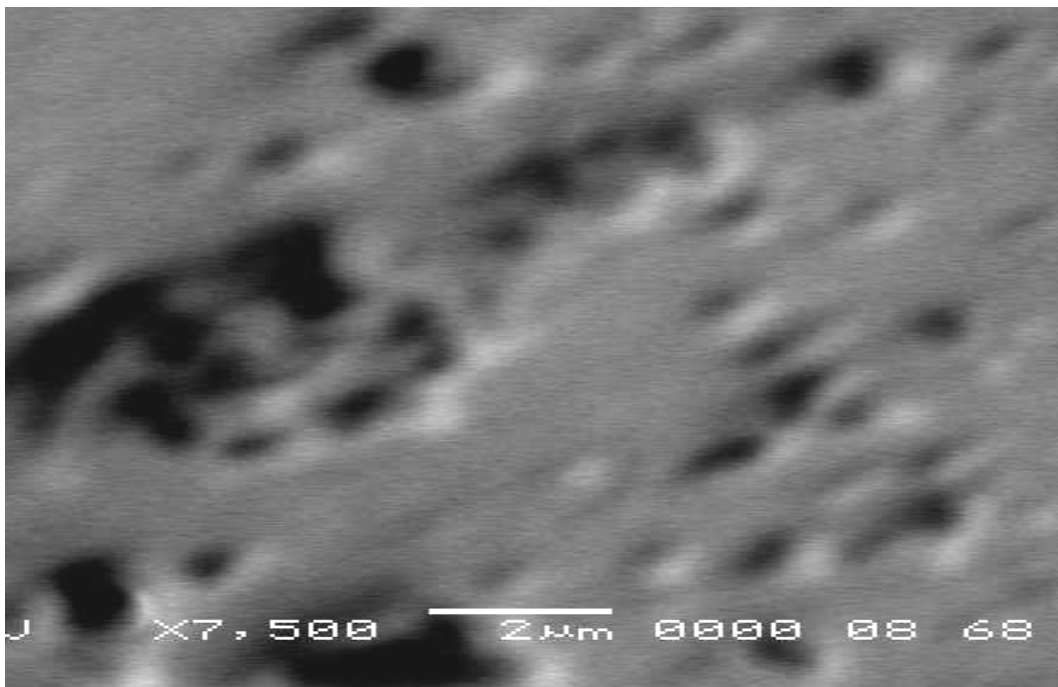


Figure. 2.15:Microscope électronique à balayage d'un Gel de silice élaboré à la température ambiante en catalyseur acide 1 mole/l

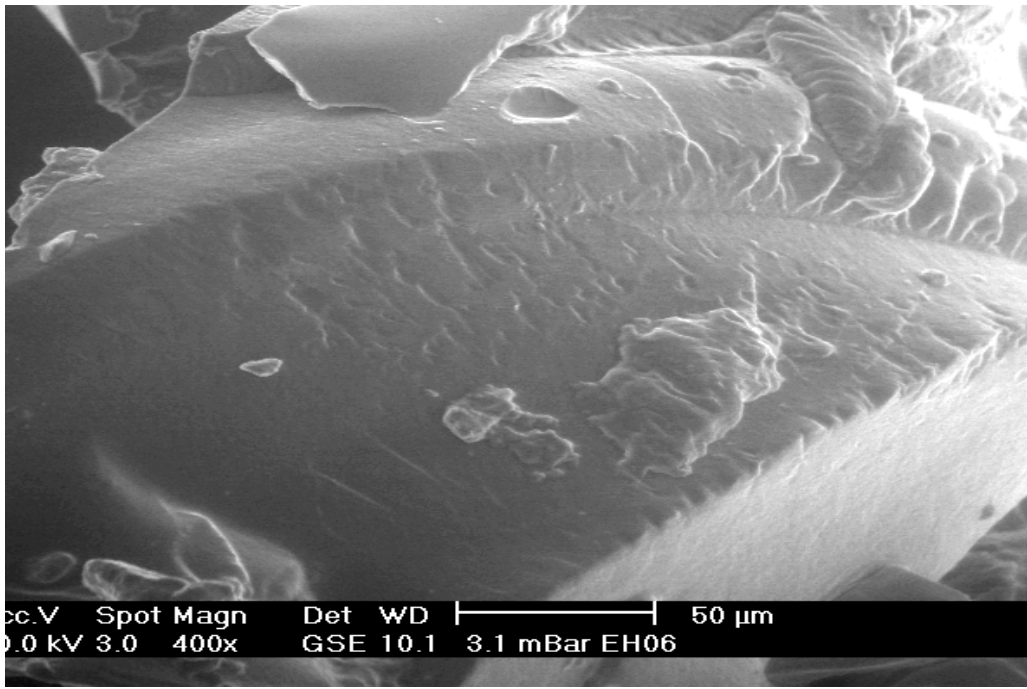


Fig.2.16: Microscope électronique à balayage d'un Gel de silice élaboré avec un excès d'eau

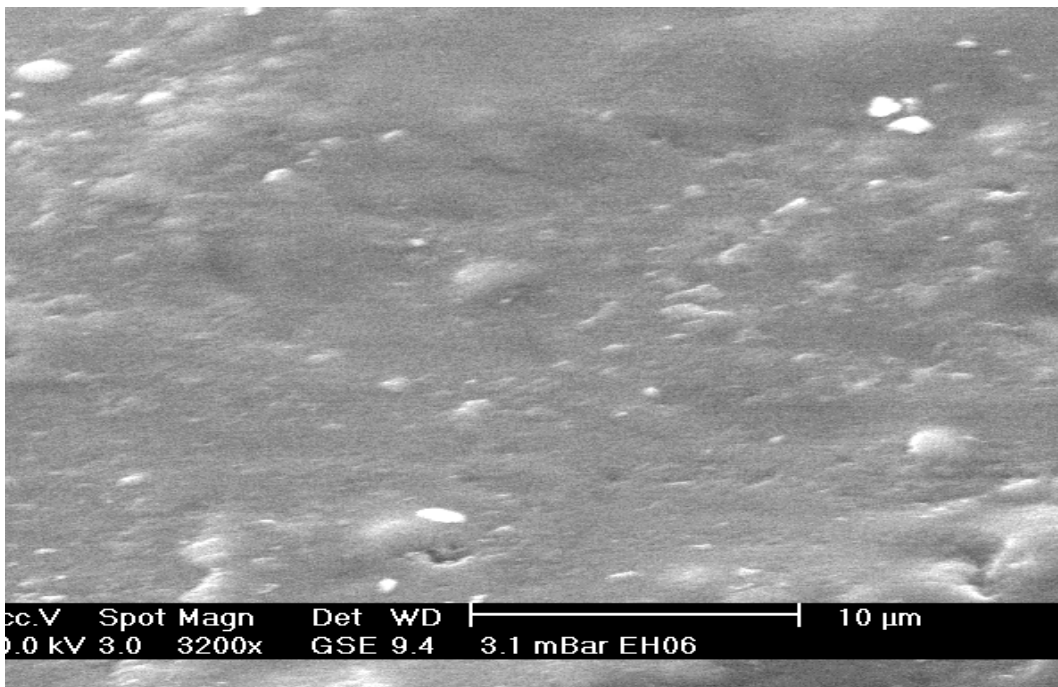


Fig.2.17: Microscope électronique à balayage d'un Gel de silice élaboré avec un excès d'eau

Commentaire :

Les photos MEB montre clairement la porosité de la surface d'un gel élaboré avec un catalyseur acide de concentration 1 mol/l et cette propriété offre la possibilité d'élaborer des matériaux nanocomposites par un simple dopage.

Dans ce genre d'analyse il est préférable d'utiliser un microscope électronique à balayage environnemental.

IV. 3. La diffraction DR_x :

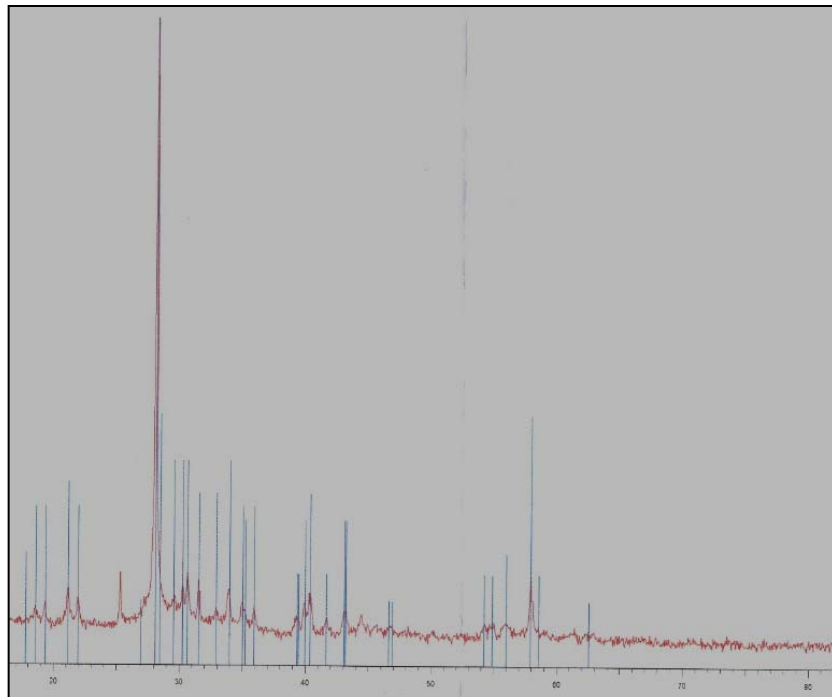


Fig.2.18: Spectre des rayons x du gel silice élaboré avec un catalyseur acide 1 mol/l

Commentaire :

Le spectre des rayons x d'un gel de silice élaboré en catalyse acide de concentration 1 mole/l de HCl montre que dans la structure du gel il existe une phase cristalline qui faut éliminer dans le traitement thermique pour la conversion gel- verre ainsi les pics masqués en bleu appartiennent a l'acide borique.



Fig.2.19: Gel de silice



Fig.2.20: Gel de silice qui se craquelle

V. Traitement thermique d'un gel

Le gel de silice est un matériau amorphe; il sera donc possible de le transformer en verre sans être obligé de passer par le stade de la fusion; si le produit final désiré est une vitrocéramique ou une céramique; la combinaison de traitement thermique et d'ajout d'agents nucléants appropriés permettra d'atteindre l'objectif.

Cependant l'objectif principal de cette partie est d'arriver à un traitement thermique le plus adéquat pour garder la structure amorphe du gel.

Et pour réaliser cette partie on a suivi les étapes suivantes:

- 1- élaboration des gels (la gélification).
- 2- Le vieillissement des gels dans l'alcool correspondant (éthanol).
- 3- Un séchage dans un dessiccateur pendant quelques jours.
- 4- Sécher les gels obtenus dans une étuve à 30°C pendant 48 heures.
- 5- Ces gels vont subir des traitements thermiques différents.

VI. 1. Conditions expérimentales

L'augmentation de la température se fait très lentement.

Les poudres obtenues après le traitement thermique ont été caractérisées par la diffraction Rx et la spectroscopie infrarouge (FTIR) et analyse thermique différentielle (ATD).

Remarque: tous les gels qui ont subi des traitements thermiques ont été élaborés avec un excès d'eau.

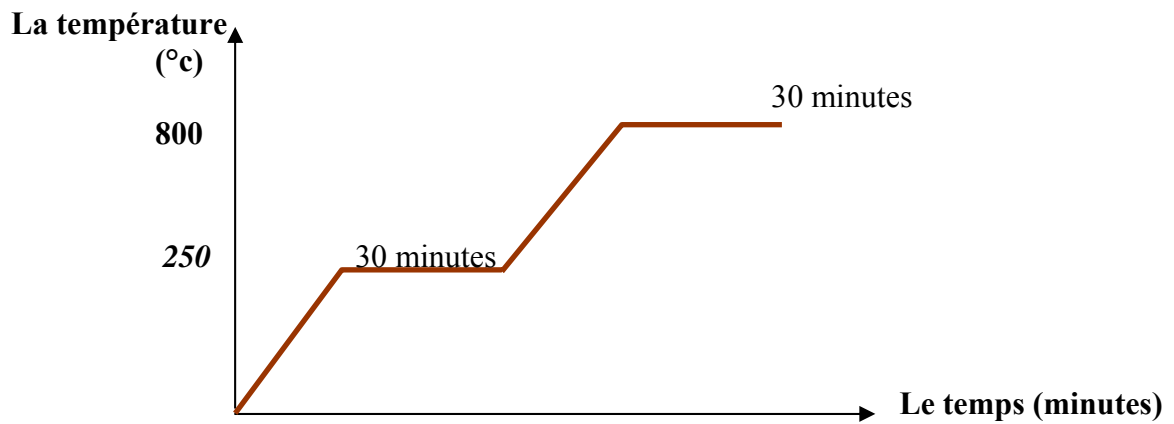


Fig .2.21: Courbe du régime thermique suivi

V. 2. Etude et caractérisation de la poudre

V. 2. a. diffraction de rayons X



Figure.2.22: Spectre de rayons x du gel silice traité à 800 °C

Interprétation des résultats

L'analyse du gel de silice à 800°C par la diffraction des rayons x a montré que la structure est parfaitement amorphe ce qui prouve que ce régime permet de sauvegarder intégralement la structure amorphe du gel avant le traitement

V. 2. b. spectroscopie infra-rouge

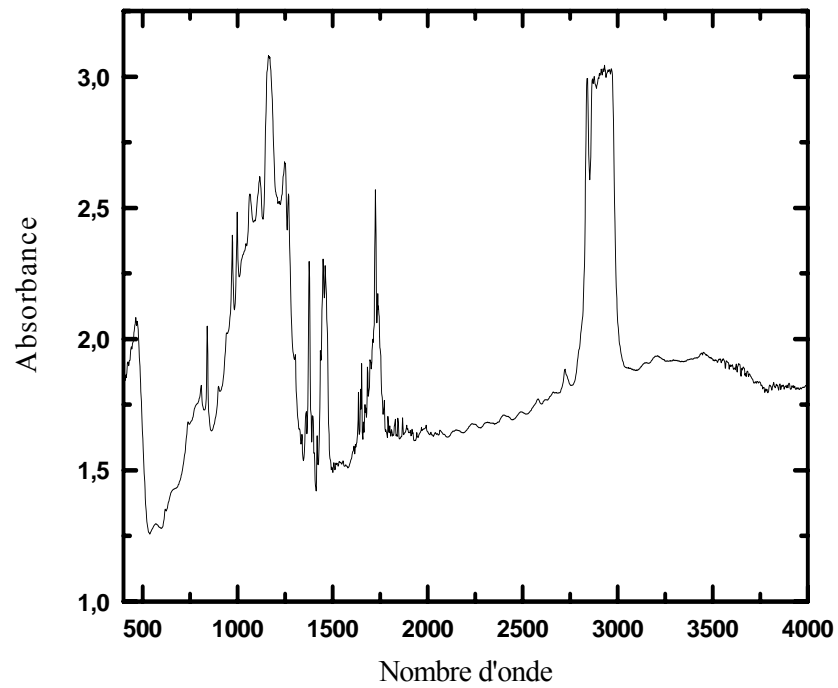


Fig.2.23: Spectre infra- rouge d'un Gel de silice traité à 800°C

Commentaire:

L'intensité d'absorption des pics correspondants à la liaison Si-O-Si a augmenté de façon remarquable due à l'évaporation de l'eau ce qui a engendré l'augmentation de la concentration des liaisons Si-O-Si.

V. 2. c. Analyse thermique et gravimétrie:

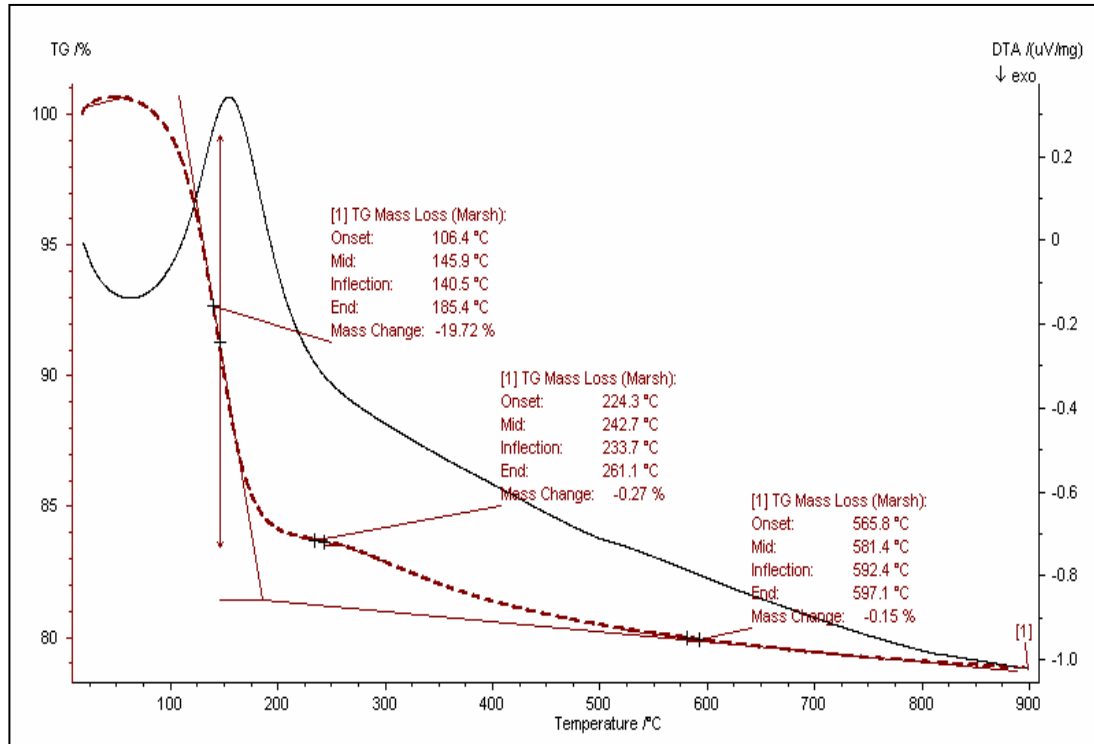


Fig.2.24 : Courbe d'analyse thermique gravimétrie du gel de silice

La texture du gel de départ et sa composition sont les paramètres les plus importants qui gouvernent l'aptitude du gel à évacuer les résidus organiques par un simple traitement thermique. Cette analyse donne la perte de masse en pourcent en fonction de la température et cette perte correspond un élément donné qui faut l'identifier.

Dans un premier temps entre 50°C et 500°C, une perte assez importante qui atteint -19.72% et cette dernière est relative à l'évaporation de l'eau moléculaire et des résidus organiques ce qui mène à un changement important de la structure dans cet intervalle de température. Et entre 600°C et 900°C la perte de masse est insignifiante.

V. 2. d. Analyse thermique différentielle:

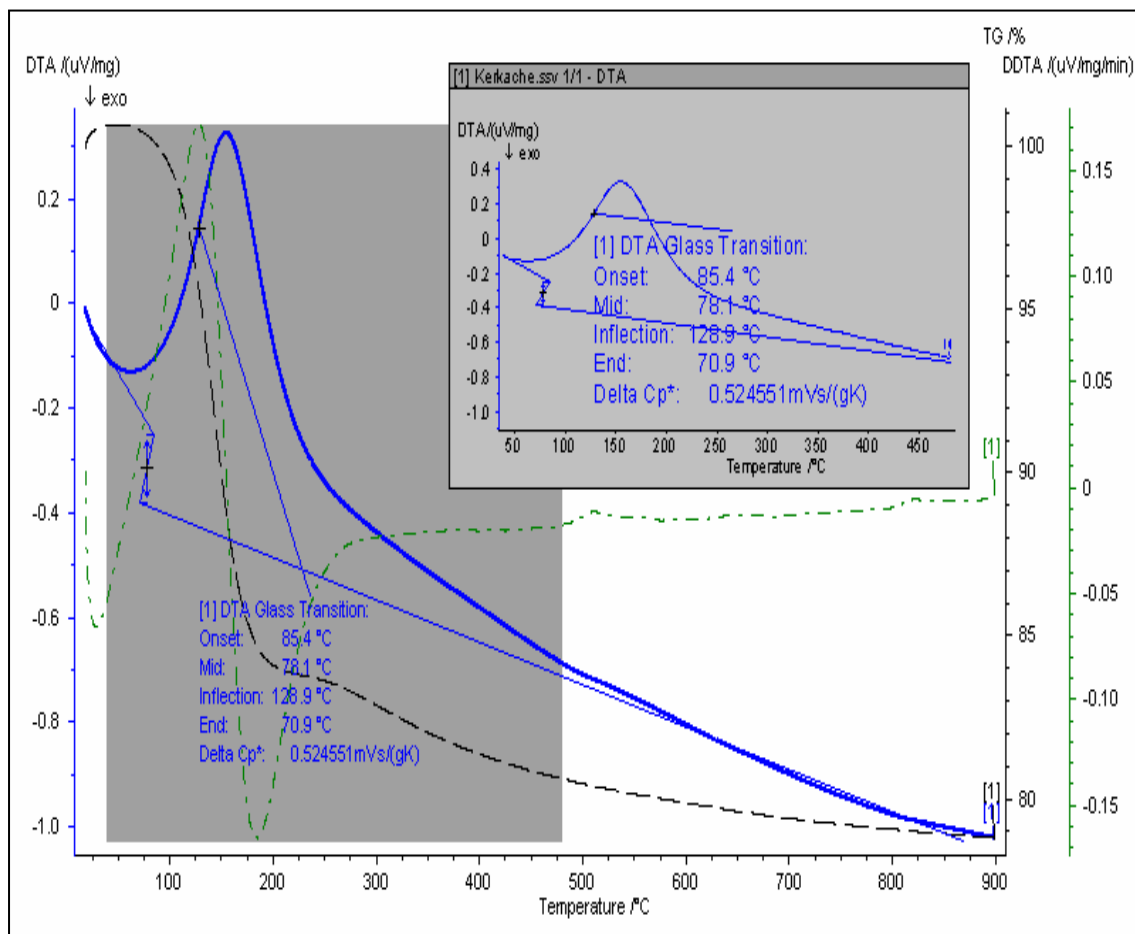


Fig.2.25 : Courbe d'analyse thermique différentielle d'un gel de silice

L'ATD est une analyse thermique différentielle est technique de caractérisation qualitative complémentaire de la thermogravimétrie. Elle va nous permettre de différencier les phénomènes exothermiques ou endothermiques et de suivre l'apparition de la cristallisation, si elle a lieu.

Dans un premier temps nous avons enregistré la courbe ATD à partir d'une poudre qui a subi un traitement thermique préalable (séchage), la figure montre un grand pic endothermique qui s'étale d'environ 50°C et 350°C correspond au départ des produits organiques et de l'eau. Ce qui confirme parfaitement les résultats de l'analyse gravimétrique. Entre 500°C et 900°C, il n'y a eu aucun pic supplémentaire; ce qui signifie qu'il n'y a pas eu de cristallisation (changement de structure)

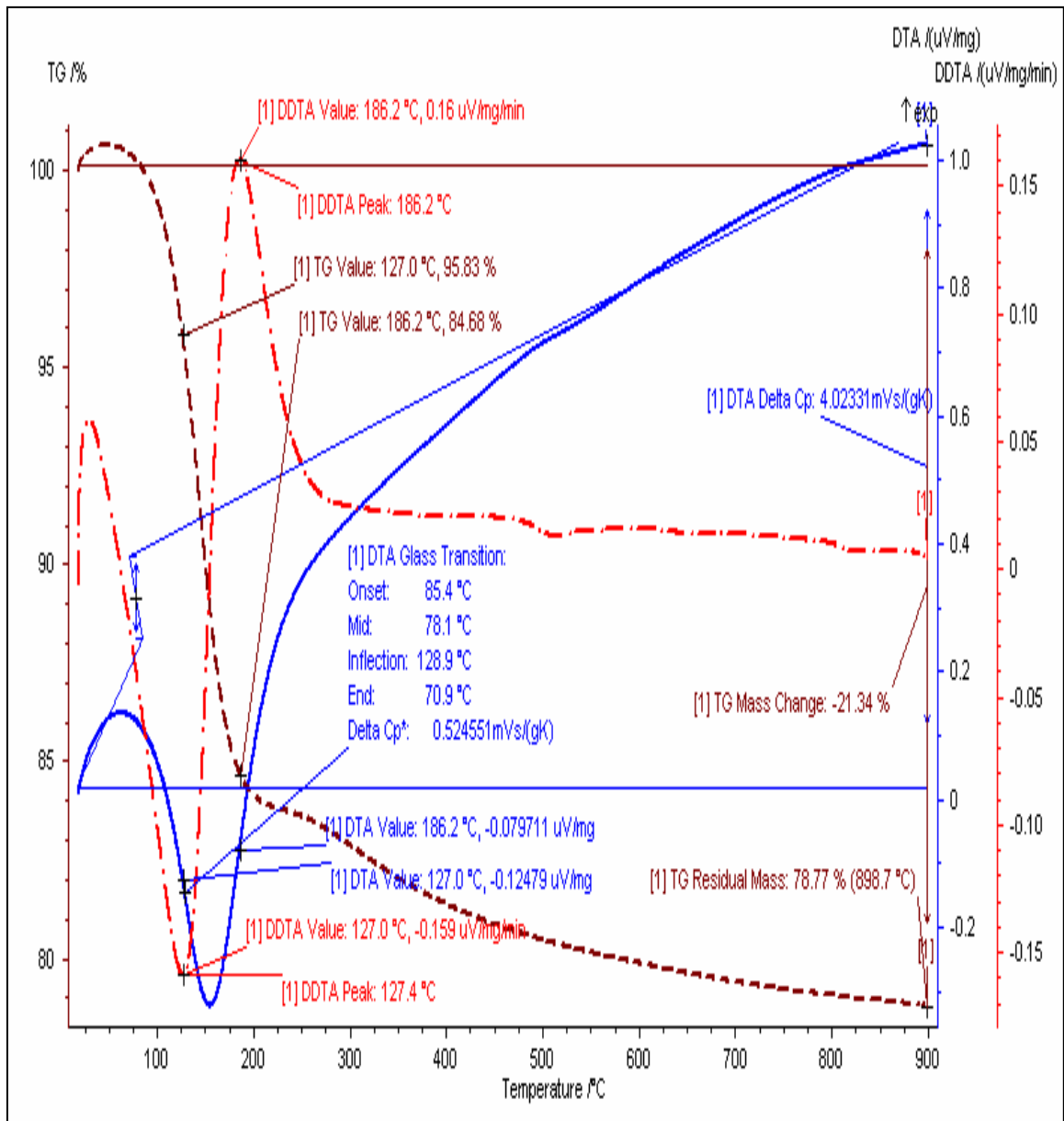


Fig.2.26: analyse thermique gravimétrique, différentielle et la première dérivé de la courbe différentielle

Cette figure regroupe les deux courbes de l'analyse thermique gravimétrique, différentielle et la première dérivé de la courbe différentielle, ainsi elle donne les différentes valeurs:

- la masse totale restante (la massa résiduelle)
- la température de la transition vitreuse
- les valeurs de la chaleur spécifique

V.3. conclusion :

Bien qu'on a pu aboutir à travers cette modeste étude à des résultats très importants mais elle reste toujours incomplète et les résultats obtenus à mieux analyser et exploiter.

Cette partie pourra être effectuée par faire plusieurs régimes thermiques et les produits obtenus se caractérisent par la diffraction des rayons x pour identifier la structure, la spectroscopie infrarouge pour avoir un idée sur les réactions chimiques et l'analyse thermique gravimétrique et différentielle (ATD) afin de suivre le changement de phases.

I- TECHNIQUES D'ANALYSE

1 - spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier:

La FT-IR est une technique initiée par “ Michelson” à la fin du XIX siècle. Elle ne s'est cependant développée réellement que depuis une trentaines d'années , parallèlement au développement de calculateurs capable d'effectuer la transformation de Fourier d'un ensemble suffisant de points dans un temps raisonnable.

L'intérêt de cette technique est l'utilisation de toute l'énergie délivrée par la source lumineuse. De plus, il existe qu'une partie mécanique en mouvement et le spectre peut être obtenu en quelques secondes contre quelques minutes en spectroscopie dispersive où les différents éléments spectraux sont analysés séquentiellement.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface:

- couches déposées sur un substrat non- transparent en infrarouge : montage en transmission.
- couches déposées sur un substrat non- transparent en infrarouge : montage de réflexion totale atténuée (ATR).
- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 Å d'épaisseur, la spectroscopie IRTF conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection.

Fonctionnement du spectromètre FT-IR:

Le spectromètre FT-IR fonctionne sous les mêmes principes qu'un simple spectromètre. Ses mécanismes sont logés dans deux compartiments: Banc optique et le compartiment de l'Ordinateur.

Dans le compartiment banc optique on mesure l'intensité du faisceau infrarouge (codé) après son passage à travers l'échantillon. Le résultat est appelé "INTERFEROGRAMME" qui contient des informations sur toutes les fréquences présentes dans le faisceau. Par suite, l'ordinateur lit l'interferogramme et utilise la transformée de Fourier pour décoder l'intensité de chaque fréquence récoltée et présente le spectre.

2- La diffraction des rayons X :

Principe de mesure :

Les diffractomètres actuels utilisent le montage de Bragg- Brentano.

Le faisceau de rayons x émis par le tube est focalisé par une fente réceptrice placée devant le détecteur qui enregistre l'intensité. Le détecteur effectue un déplacement 2θ tandis que celui de l'échantillon est θ . Les rayons x collectés par le détecteur sont convertis en impulsion électrique qui permet de tracer un diagramme de l'intensité du rayonnement diffracté en fonction de l'angle de diffraction $I = f(2\theta)$ qui sont la base de l'analyse.

Le diffractomètre utilisé est de type D8 advanced Bruker axs.

3- Le microscope électronique à balayage (MEB) :

Le microscope (MEB) utilise une sonde électronique, le principe de cet appareil consiste à balayer sur l'échantillon une aire carrée de surface réglable et à moduler le spot d'un oscillographe cathodique en balayage synchrone avec un signal lié à la détection d'une émission de l'échantillon.

Le microscope utilisé est de type ESEM Philips

4- Viscotester thermo- Haak 550:

Ce viscotester est destiné pour des contrôles qualitatifs, c'est un viscosimètre rotatif, il mesure avec précision, rapidement et simplement la viscosité et l'écoulement des liquides et les semi solides. Il n'est pas utilisé si l'échantillon est assez lourd comme l'huile, la peinture ou bien une céramique. Son fonctionnement est simple, en fonction de la vitesse de rotation et la

géométrie on aura des informations sur la contrainte de déformation et la vitesse de déformation les résultats sont pris simultanément.



5-Thermogramme gravimétrique et différentiel :

L'appareil utilisé est de type DE LUXX de PC du STA 409, il fonctionne entre la température ambiante et 1550°C avec un éventail de creusets faits de divers matériaux et une capacité très élevée d'échantillon et une variété de possibilités de prolongation.



DE LUXX de PC du STA 409

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'étudier et d'élaborer des gels de silice pour l'obtention d'un matériau élaboré par le procédé sol- gel.

L'étude que nous avons réalisée dans ce mémoire avait pour objet de développer les possibilités d'élaboration de matériaux vitreux par une nouvelle méthode de synthèse :

Le procédé sol- gel

Dans la première partie de ce mémoire nous nous sommes attachés à situer le procédé sol- gel en général

Dans le domaine de la chimie des colloïdes. Nous avons ensuite exposé plus particulièrement l'aptitude des gels de silice à la formation de verre d'oxyde.

Initialement le composé gélifiant est liquide et organique; il donne naissance à des verres qui sont des produits solides et minéral en passant par une série d'étapes où les matériaux possèdent des caractéristiques intermédiaires.

L'un des problèmes concernant le procédé sol- gel se rapporte à l'obtention des gels ne présentant pas de fissures internes. Dans le cas contraire, ces matériaux seront inutilisables par leur conversion en verre par phénomène de frittage classique.

L'origine de ces craquelures a été attribuée à des phénomènes capillaires survenant lors d'un séchage classique du gel.

Dans le deuxième chapitre, on a commencé par étudier l'influence des paramètres physico-chimiques (la température, pH, taux d'hydrolyse) sur le temps de gélification pour pouvoir accéder à l'étude suivante.

Ensuite on a passé à l'étude rhéologique du processus sol-gel afin de suivre l'évolution de la viscosité et les propriétés viscoélastiques ainsi identifier le point de gélification dans le but d'orienter les travaux de recherches à cette science qui est jusqu'à présent un domaine tout à fait négligeable et inconnu, malgré sa grande importance.

Les poudres obtenues ont été caractérisées par spectrométrie infrarouge et la diffraction des rayons x et microscope électronique à balayage.

Et a la fin on a essayé d'initier l'étude thermique d'un gel de silice dans le but d'aboutir à un régime thermique optimum pour avoir un gel de silice monophasique plus précisément la phase amorphe pour l'étape conversion sol-gel.

A travers cette modeste étude, on a essayé d'établir la relation entre les paramètres physico chimiques et rhéologiques de préparation des gels sur le temps de gélification d'une part. Et d'autre part sur les propriétés des gels obtenus.

Bien qu'on a pu aboutir à des résultats très importants, cette étude demeure toujours insuffisante sur le plan expérimental et caractérisation d'autant plus les chercheurs qui s'intéressent à ce thème en Algérie sont rares malgré l'intérêt et le nombre de publication sur cette nouvelle technique de synthèse ne cesse de croître.

Annexe

Préparation des solutions acides à différentes concentrations

- Première solution : solution mère d'acide chlorhydrique (HCl) de concentration 37%.
- Deuxième solution : solution acide de HCl 1 mole.
- Troisième solution : solution acide de HCl 0.5 mole.
- Quatrième solution : solution acide de HCl 0.25 mole.
- Cinquième solution : solution acide de HCl 0.0125 mole.

Le volume nécessaire pris de la solution mère pour préparer une solution de concentration 1mole est $V=8,281\text{ml}$.

Ainsi la solution de concentration 0.5mole le volume nécessaire $V= 4,140 \text{ ml}$.

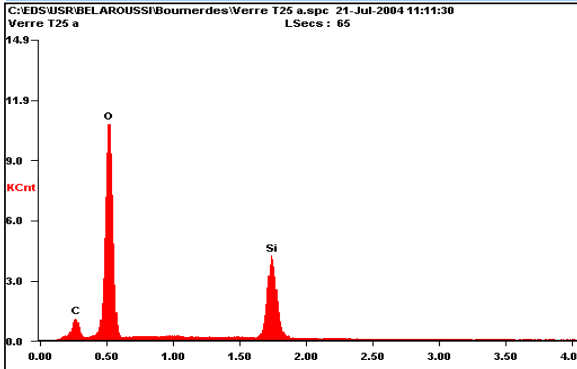
Solution de concentration 0.5mole le volume nécessaire $V= 2,070 \text{ ml}$.

Solution de concentration 0.5mole le volume nécessaire $V= 1,035 \text{ ml}$.

Microanalysis Report

Prepared for: *MelleKERKACHE / BOUMERDES*

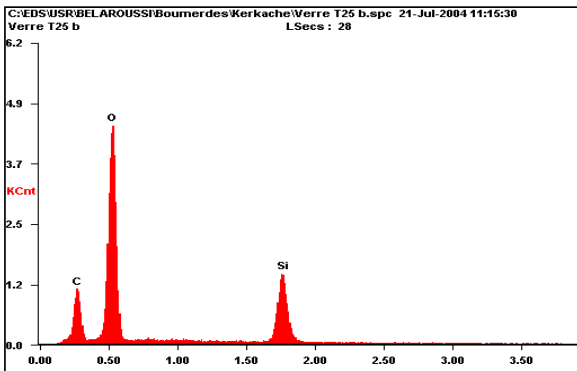
Prepared by: *Mme BELAROUSSI / CDTA* 7/21/2004



Element	Wt %	At %
C K	07.85	12.00
O K	56.30	64.58
Si K	35.84	23.42

EDAX ZAF QUANTIFICATION STANDARDLESS SEC
TABLE : USER

KV: 5.00 TILT: 0.00 TAKE-OFF:35.00 TC:50.0 DETECTOR TYPE
:SUTW-SAPPHIRE RESOLUTION :134.00



Element	Wt %	At %
C K	17.26	24.53
O K	54.84	58.51
Si K	27.90	16.96

EDAX ZAF QUANTIFICATION STANDARDLESS SEC
TABLE : USER

KV: 5.00 TILT: 0.00 TAKE-OFF:35.00 TC:50.0 DETECTOR TYPE
:SUTW-SAPPHIRE RESOLUTION :134.00

Commentaire :

Ces deux tableaux illustrent la répartition de la concentration de l'élément carbone (C); l'oxygène (O) et le silicium (Si) dans deux points donnés (aléatoire) et leurs spectres correspondants d'un gel réalisé à la température ambiante dont la concentration du catalyseur est 1mol/l.

Ces résultats donnent une idée sur la distribution de ces éléments,

On constate que l'ordre de concentration des éléments cités est le même seulement la concentration qui change c'est-à-dire la concentration de chaque élément n'est pas homogène sur toute la surface.

Tableau 2.2: Les valeurs de la viscosité et de la contrainte de cisaillement

τ	η	τ	η	τ	η	τ	η	τ	η	τ	η
0.38 - 0.4	1,3	0.046 - 0.052	0.15 - 0.18	0,289	0,98	0,89	3,03	0,729	2,45	-	2,34
0.39 - 0.4	1.3 - 1.4.	0.046 - 0.053	0.15 - 0.17	0,313	1,09	0,892	2,99	0,725	2,4	-	2,34
0.41 - 0.46	1.3 - 1.4.	0.045 - 0.053	0.15 0.18	0,33	1,18	0,886	2,97	0,743	2,43	-	2,41
0.41 - 0.46	1.3 - 1.4.	0.047 - 0.049	0.16 - 0.17	0,35	1,25	0,886	2,97	0,76	2,5	-	2,38
0.41 - 0.47	1.3 - 1.6	0.045 - 0.051	0.14 - 0.16	0,38	1,32	0,883	2,95	0,766	2,59	-	2,5
0.41 - 0.47	1.3 - 1.6	0.044 - 0.051	0.15 - 0.17	0,41	1,4	0,877	2,93	0,811	2,7	-	2,6
0.44 - 0.50	1.3 - 1.6	0.046 - 0.051	0.14 - 0.17	0,995	3,34	0,875	2,93	0,84	2,94	-	2,68
0.44 - 0.50	1.3 - 1.6	0.045 - 0.052	0.15 - 0.17	0,991	3,32	0,874	2,92	0,86	2,96	-	2,78
0.44 - 0.50	1.5 - 1.6	0.046 - 0.050	0.15 - 0.17	0,982	3,31	0,871	2,92	0,89	3,02	-	2,82
0.43 - 0.49	1.5 - 1.7	0.046 - 0.050	0.15 - 0.17	0,984	3,29	0,862	2,9	0,933	3,17	-	3,27
0.43 - 0.46	1.2 - 1.5	0.046 - 0.051	0.15 - 0.17	0,98	3,28	0,858	2,87	0,948	3,14	-	3,25
0.44 - 0.49	1.4 - 1.6	0.048 - 0.053	0.15 - 0.17	0,971	3,25	0,852	2,86	0,96	3,25	-	3,71
0.43 - 0.45	1.4 - 1.6	0.047 - 0.052	0.15 - 0.18	0,97	3,27	0,854	2,875	0,98	3,3	-	4,97
0.44 - 0.45	1.4 - 1.6	0.047 - 0.054	0.16 - 0.18	0,95	3,2	0,85	2,83	0,96	3,07	-	5,85
0.44 - 0.50	1.4 - 1.6	0.047 - 0.051	0.16 - 0.18	0,955	3,21	0,842	2,83	0,934	3,05	-	6,27
0.43 - 0.47	1.4 - 1.6	0.05 - 0.055	0.16 - 0.18	0,951	3,2	0,833	2,8	0,894	3	-	6,74
0.43 - 0.47	1.4 - 1.7	0.049 - 0.056	0.17 - 0.18	0,947	3,18	0,83	2,8	0,906	3,03	-	6,84
0.43 - 0.47	1.4 - 1.6	0.05 - 0.057	0.17 - 0.18	0,944	3,17	0,822	2,76	0,933	3,09	-	7,12
0.44 - 0.48	1.4 - 1.7	0.05 - 0.057	0.17 - 0.18	0,942	3,16	0,809	2,74	0,95	3,16	-	7,52
0.44 - 0.49	1.4 - 1.7	0.057 - 0.065	0.17 - 0.20	0,932	3,14	0,805	2,7	0,99	3,24	-	7,06
0.44 - 0.51	1.4 - 1.6	0.059 - 0.070	0.20 - 0.22	0,92	3,15	0,814	2,71	1,16	3,62	-	7,04
0.45 - 0.50	1.4 - 1.6	0.066 - 0.072	0.22 - 0.25	0,93	3,13	0,785	2,6	-	3,68	-	7,35
0.43 - 0.52	1.5 - 1.7	0.077 - 0.086	0.25 - 0.27	0,92	3,11	0,779	2,59	-	3,77	-	7,52
0.46 - 0.49	1.5 - 1.6	0.09 - 0.099	0.31 - 0.33	0,92	3,12	0,779	2,59	-	3,35	-	7,64
0.49 - 0.52	1.6 - 1.7	0.098 - 0.103	0.33 - 0.35	0,923	3,09	0,814	2,72	-	2,9	-	7,36
0.47 - 0.54	1.6 - 1.7	0.103 - 0.109	0.35 - 0.39	0,917	3,08	0,83	2,75	-	2,77	-	7,15
0.46 - 0.52	1.5 - 1.6	0.113 - 0.122	0.38 - 0.42	0,914	3,08	0,85	2,85	-	2,3	-	7,62
0.46 - 0.52	1.5 - 1.7	0.121 - 0.133	0.42 - 0.46	0,916	3,05	0,814	2,72	-	2,2	-	7,77
0.47 - 0.51	1.5 - 1.7	0.138 - 0.150	0.49 - 0.55	0,907	3,07	0,723	2,64	-	2,12	-	7,77
0.46 - 0.52	1.5 - 1.8	0.162 - 0.179	0.61 - 0.63	0,9	3,05	0,73	2,42	-	2,27	-	10
0.46 - 0.53	1.5 - 1.7	0.200 - 0.215	0,75	0,9	3,03	0,721	2,4	-	2,22	-	-
0.45 - 0.53	1.5 - 1.8	0,235	0,84	0,89	3,01	0,735	2,42	-	2,24	-	-
0.47 - 0.49	1.6 - 1.8	0,265	0,91	0,9	3,01	0,719	2,41	-	2,21	-	-

La concentration du catalyseur C = 0.5 mole/l

La température du travail T = 90°C

Tableau 2.4 : Les valeurs de la viscosité et de la contrainte de cisaillement

τ	η	τ	η	τ	η	τ	η
0.035 - 0.037	0.13 - 0.15	0.104 - 0.102	0.32 - 0.35	0,496	1,64	/	2,62
0.33 - 0.036	0.10 - 0.13	0,118	0.37 - 0.39	0,508	1,72	/	2.67 - 2.68
0.034 - 0.040	0.11 - 0.13	0.126 - 0.133	0.41 - 0.43	0,52	1,72	0,824	2.74 - 2.76
0.034 - 0.040	0.11 - 0.12	/	0.46 - 0.046	0,52	1,78	/	2.76 - 2.78
0.033 - 0.042	0.11 - 0.13	0,157	0,52	0,54	1,8	0,834	2,8
0.35 - 0.041	0.11 - 0.14	0.169 - 0.18	0,59	0,553	1,84	0,84	2,82
0.036 - 0.041	0.12 - 0.14	0,196	0,64	0,56	1,87	0.844 - 0.846	2.80 - 2.83
0.038 - 0.046	0.12 - 0.15	0.201 - 0.213	0,73	/	1,88	0,848	2.83 - 2.85
0.037 - 0.044	0.13 - 0.14	0,241	0.74 - 0.79	0,574	1,94	0,853	2.85 - 2.87
0.039 - 0.045	0.12 - 0.15	0,267	0.83 - 0.88	0,597	1,97	0,867	2.87 - 2.90
0.035 - 0.041	0.12 - 0.14	0,297	0.93 - 0.97	0,603	2	0,878	2.89 - 2.93
0.037 - 0.042	0.12 - 0.15	/	1,01	0,614	2,09	0,88	2.94 - 2.96
0.038 - 0.044	0.12 - 0.14	0,32	1,04	0,642	2,13	0,899	2.99 - 3.00
0.041 - 0.049	0.14 - 0.16	/	1,07	0,649	2,116	0.917 - 0.920	3.03 - 3.05
0.057 - 0.068	0.18 - 0.20	0,327	1,08	0,657	2,21	0,929	3,12
0.071 - 0.075	0.20 - 0.23	0,336	1,12	0,664	2,24	/	/
	0.26 - 0.29	0,359	1,16	0,681	2,28	/	/
0,102	0,3	0,386	1,25	0,704	2,34	/	/
/	0,34	/	1.31 - 1.36	0,711	2,37	/	/
/	0,36	/	1,41	0,72	2,4	/	/
/	0,37	/	1,43	0,72	2,42	/	/
/	0,38	/	1,46	0,727	2,43	/	/
/	0,39	/	1,47	0,73	2,44	/	/
/	0,4	/	1,49	0,736	2,46	/	/
/	0,47	/	1,5	0,751	2,51	/	/
/	0,48	/	1,52	0,758	2,54	/	/
/	0,45	/	1,53	0,768	2.53 - 2.57	/	/
0,083	0,27	/	1,54	0,752	2,55	/	/
/	0,28	/	1,56	0,776	2,61	/	/
/	0,29	/	1,59	0,797	2,67	/	/
0,099	0,31	/	1,61	0,8	2,7	/	/

La température du travail T = 80°C

la concentration du catalyseur C = 0,5 mole/l

Tableau 2.3 des valeurs de la viscosité et de la contrainte de cisaillement

τ	η	τ	η	τ	η	τ	η	τ	η
0.038- 0.040	0.13- 0.15	0.042- 0.048	0.14 - 0.16	0.052 - 0.058	0.17 - 0.19	0.146 - 0.145	0.43 - 0.48	0,345	1,14
0.037- 0.041	0.12- 0.13	0.042 - 0.049	0.14 - 0.16	0.052 - 0.058	0.17 - 0.19	0,158	0.49 - 0.51	0,354	1,2
0.039- 0.043	0.12- 0.14	0.042 - 0.047	0.14 - 0.16	0.052 - 0.058	0.17 - 0.19	-	0,52	0,368	1,26
0.039- 0.044	0.12 - 0.14	0.043 - 0.049	0.14 - 0.16	0.054 - 0.058	0.17 - 0.20	-	0,53	0,387	1,29
0.035 - 0.044	0.11 - 0.13	0.042 - 0.052	0.14 - 0.16	0.056 - 0.060	0.18 - 0.20	0,16	0,54	0,397	1,35
0.036 - 0.040	0.11 - 0.13	0.042 - 0.049	0.14 - 0.16	0.056 - 0.062	0.20 - 0.21	0,146	0,56	0,416	1,37
0.035 -0.040	0.12 -0.14	0.043 - 0.049	0.14 - 0.15	0.059 - 0.063	0.19 - 0.21	0,176	0,59	0,421	1,41
0.038 -0.046	0.12 - 0.14	0.043 - 0.050	0.14 - 0.17	0.061 - 0.063	0.20 - 0.23	0,182	0,61	0,436	1,48
0.039 - 0.045	0.13 - 0.15	0.041 - 0.048	0.14 - 0.17	0.069 - 0.073	0.20 - 0.23	0,187	0,63	0,451	1,5
0.04 - 0.048	0.13 - 0.16	0.044 - 0.050	0.16 - 0.17	0.070 - 0.075	0.21 - 0.25	0,193	0,56	0,474	1,54
0.038- 0.044	0.13 -0.15	0.042 - 0.049	0.14 - 0.17	0.073 - 0.080	0.24 - 0.27	0,204	0,68	0,483	1,58
0.038 - 0.041	0.12 - 0.14	0.048 - 0.05	0.15 - 0.17	0.079 - 0.086	0.26 - 0.28	0,217	0,7	0,505	1,66
0.037 - 0.043	0.12 - 0.13	0.048 - 0.05	0.15 - 0.17	0.082 - 0.092	0.26 - 0.29	0,224	0,74	0,526	1,74
0.038 - 0.042	0.12 - 0.14	0.046 - 0.052	0.15 - 0.17	0.087 - 0.091	0.29 - 0.30	0,236	0,79	0,547	1,81
0.039 - 0.046	0.12 - 0.14	0.046 - 0.053	0.14 - 0.17	0.093 - 0.095	0.29 - 0.31	0,247	0,81	0,568	1,86
0.039 0.046	0.12 - 0.15	0.046 - 0.053	0.15 - 0.147	0,094	0.31 - 0.33	0,259	0,85	0,591	1,95
0.039 - 0.045	0.13 - 0.15	0.048 - 0.052	0.18 - 0.19	0,102	0.31 - 0.34	0,269	0,88	0,605	2
0.040 - 0.045	0.13 - 0.16	0.049 - 0.055	0.15 - 0.18	0,107	0.33 - 0.35	0,275	0,92	0,619	2,04
0.041 - 0.047	0.13 - 0.15	0.048 - 0.054	0.16 - 0.19	0.109 - 0.112	0.34 - 0.36	0,286	0,95	-	2,09
0.039 -0.045	0.13 - 0.15	0.049 - 0.058	0.16 - 0.19	0.108 - 0.118	0,37	-	0,98	-	-
0.041 - 0.045	0.13 - 0.15	0.049 - 0.057	0.16 - 0.19	0.115 - 0.117	0.38 - 0.39	0,303	1,01	-	-
0.044 - 0.048	0.13 - 0.15	0.051 - 0.06	0.16 - 0.19	0.117 - 0.123	0.38 - 0.40	0,313	1,02	-	-
0.041 - 0.047	0.14 -0.15	0.051 - 0.055	0.18 - 0.19	0.122 - 0.127	0.41 - 0.42	0,324	1,08	-	-
0.042 - 0.046	0.14 - 0.16	0.052 - 0.056	0.17 - 0.18	0.132 - 0.136	0.43 - 0.44	0,333	1,12	-	-

la température du travail T= 90°C

la concentration du catalyseur C = 1 mole/l

Bibliographie

"Une vie de science vaut un vie de vertu."

BIBLIOGRAPHIE

- [1]. **Observatoire français des techniques avancées Masson** "Matériaux hybrides" pp 33-56 Masson Paris Milan Barcelone Bonn 1996.
- [2]. **D. L. Segal** J. Non Cryst. Solids; 63, 183 – 191, (1984)
- [3]. **Nadine Cygankiewicz** "Etude fondamentale de la transition sol gel dans les systèmes d'oxydes mixtes : $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ et ZrO_2-SiO_2 ". Thèse d'état [Ecole nationale Supérieure de Chimie de Montpellier janvier 1985.
- [4]. **Thierry wognier**" contribution a l'obtention de verres par la voie des gels" thèse d'état pp [4 39] Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier janvier 1984.
- [5]. **D. P. Partlow, B. E. Yoldas** J. Non cryst. Solids; 46, 153 – 161, (1981)
- [6]. **Marc Henry** les procédés sol – gel, Ecole d'été de chimie du solide; Galerne Lacanau, septembre (1983).
- [7]. **J. Livage, J. Lemerle** Ann. Rev.Mater. sci. ; 12, 103 – 122, (1982)
- [8]. **Flory. P. J** "Principale of polymer chemistry" Cornell Univ. Press. N. Y. 1953
- [9]. **Ducalau. J. Cohn. C** J.chem. Phys 57 (9) 1980 762
- [10]. **Graham T. J.** Chem. Soc. 17 (1864) 318
- [11]. **Iler. R. K** "The colloid chemistry of silica and silicates" Cornell Univ. press N.Y (1955)
- [12]. **Mathieu. M. V.**" Contribution à l'étude des gels d'alumine", Thèse Lyon (1956)
- [13]. **kerkache.R Sebai.N** « Etude pour l'obtention des alcoxydes de métaux par voie chimique et préparation des verres par voie sol gel ». Mémoire d'ingénieur université M'hamed Bougara Boumerdes juin 1998.
- [14]. **Alain c Pierre** "Introduction aux procédés sol gel " Edition septima, paris 1992.

- [15]. **Fabien Galboriaud** "Etude du rôle de l'ion alcalin au cours de la gélification des solutions silico- alcalines déstabilisée par l'addition d'ion calcium" Thèse d'état laboratoire de recherches sur la réactivité des solides université de Bourgogne 30 septembre 1999.
- [16]. **Flory P.J.**, "Molecular size distribution in three-dimensional Polymers", J.Am. Chemistry.soc.63 (1941)
- [17]. **Stockmayer W.H.**, "Theory of molecular size distribution and gel formation in branched gel polymers", J. Chem.Phys 11(1943)
- [18]. **Manneville.P., De Seze L.**, "Percolation and Gelation by additive Polymerization", dans "Numerical Methods in the study of critical Phenomena", Eds., Della Dora Berlin, 1981, 116-124
- [19]. **Eden M.** , Proceedings of 4th Berkeley Symposium on Mathematical statistics and probability, Ed. Neyman J., university of California Press, Berkeley, 1961.vol.4 p223.
- [20]. **Chandler R., Koplik J., Lerman K., Willemsen J.F.**, "Capillary displacement and percolation in porous media", J.Fluid Mech., 119 (1982) 249-267
- [21]. **Michael Prassas** " passage de solénoïde – gel : verre des aérogels".2003
- [22]. **Mrcier J.P., Zambelli.G., Kurz.W.**, "Introduction à la science des matériaux", troisième édition presses polytechniques et universitaires romandes 1999. p [156]
- [23]. **Jacques livage** "les procédés sol gel de l'art du feu à la chimie douce" revue verre vol 6, n° 5 .page 1 l'université Pierre et Marie Curie- Paris octobre 2000.
- [24]. **Sebastien Rabaste** "Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel : applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe" thèse d'état, université Claude Bernard Lyon p [39,40] Avril 2005

- [25]. **P. Griesmar, A.Ponton, S. Serfaty, B.Senouci, M.Gindre, G.Gouedard, S.Warlus**
 "Kinetic study of silicon alkoxides gelation by acoustic and rheology investigations" journal
 of Non-crystalline solids; 59, (2003)
- [26]. **B.Senouci and S. Serfaty, M.Gindre,** " Acoustic resonance in tetramethoxysilane
 matrices: A new tool to characterize the gel formation" review of scientific instruments,
 volume 72, number 4 April 2001
- [27]. **O.Chighali, S.Serfaty, P.Griesmar, M.Loic** "système de mesure ultrasonore pour
 l'élaboration de matériaux sol-gel" p [1] communication n°21 2004 -31
- [28]. **H.H. Winter, F. Chambon,** J. Rheol. 30 (1986) 367
- [29].**Richard P. Rusin, Gary S. Fishman** "Bioceramics Materials Applications 2"
 volume 36 The American Ceramic Society 1995 [p] 52.
- [30]. **Aboutaleb Djamila** "verre alcalino-borates : dilatation thermique" thèse de magister
 Sciences Et Technologie Des Matériaux Université de Boumerdes 2002 [24]
- [31]. **Zerarka Tahar-Sherif** " Méthodes Spectroscopiques d'Analyse Chimique" Office Des
 publications Universitaires 1994 p [16,27]
- [32]. **W.O. George, P.S Mcintyre** "Infrared spectroscopy"

Nomenclature :

- TEOS : tétraéthoxysilane $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
- P_M : poids moléculaire en g/mole.
- B_p : point d'ébullition en °C.
- P : la masse volumique en g/cm^3 .
- η : la viscosité en millipoise.
- μ : moment dipolaire en debye.
- η_p : constante diélectrique à 20 °C et 25 °C
- P_c : probabilité critique
- P : probabilité
- γ et ν : exposants dépendent de la dimension de l'espace euclidien
- PG : point de gélification.
- T : température en degré kelvin
- K : constante

Résumé

Le procédé sol- gel est une nouvelle technique de synthèse de matériaux vitreux et céramiques. Elle est basée sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation d'un composé organométallique, le produit obtenu est un gel imprégné de solvant, ce dernier est séché dans des conditions hypercritiques. La transformation de l'aérogel en verre se fait par un simple frittage.

Subtract

Sol- gel process is new technique of vitreous and ceramic material synthesis. It is based on two reactions: the hydrolysis and the condensation of a composed organométallique, the gotten product is a frost filled of solvent; this last is dried in the h_p percritical conditions. The transformation of the aérogel in glass makes him by sintering.

ملخص

تعتبر طريقة محلول - هلام تقني حديثة لاستخلاص المواد الزجاجية و الخزفية وهي تتمركز على مبدئين بسيطين هما: الاماهة و التائف لمركب عضوي - معدني. النتيجة مادة على شكل هلام مملوءة بالماء ثم يتم تجفيفه في ظروف جد خاصة من ضغط و درجة حرارة و في الأخير يخضع الهلام إلى عملية تليد و هذا لتحويله إلى زجاج أو خزف.