

4/95
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

Département : Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

PREPARATION ET ANALYSE DES GELS EN
VUE DE L'OBTENTION D'UN VERRE OU D'UN
VITRO-CERAM.

Proposé par:
Mme YAGOUB-KSIRET

Etudié par:
Melle F. AMOKRANE

Dirigé par:
Mme YAGOUB-KSIRET

PROMOTION : Juillet 1995

E.N.P. 10, Avenue Hacén BADI - EL-HARRACH - ALGER



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التربية الوطنية

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

Département : Génie Chimique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

**PREPARATION ET ANALYSE DES GELS EN
VUE DE L'OBTENTION D'UN VERRE OU D'UN
VITRO-CERAM.**

Proposé par:

Mme YAGOUB-KSIRET

Etudié par:

Melle F. AMOKRANE

Dirigé par:

Mme YAGOUB-KSIRET

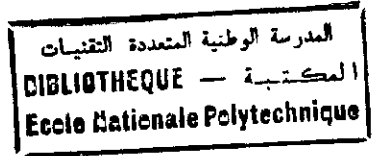
PROMOTION : Juillet 1995

E.N.P. 10, Avenue Hacén BADI - EL-HARRACH - ALGER

- Membres de jury -

- Mme MOHELLEBI , chargée de cours au département de genie-chimique (E.N.P.A.)
- Mme YAGOUB-KSIRET, chargée de cours au departement de genie-chimique (E.N.P.A.)
- Mr BENDJAMAA, chargé de cours au departement de genie-chimique (E.N.P.A.)
- Mr AHMED-ZAID, charge de cours à l'E.N.P.A.
- Mlle ALI-KACEM, Ingenieur en genie-chimique.

DEDICACES



Je dédie ce modeste ouvrage, en premier lieu à mes très chers parents, les personnes les plus merveilleuses au monde. Mes parents qui m'ont tant aidée, écoutée et soutenue par leur patience et leur amour.

Je profite par l'occasion, pour leur souhaiter une très longue vie et que Dieu les protège.

A mes frères: *Ali, Amar, Rabah et Farid.*

A mes soeurs: *Nora, Samia, Farida et Tassaditte.*

A mon neveu: *Walid.*

A mon ami *Kamel.*

Je dédie également ce travail à tous mes amis(es) et toute ma famille.

REMERCIEMENTS



Ce modeste travail a été effectué au laboratoire du département de génie chimique à l'école nationale polytechnique.

J'exprime ma profonde gratitude à Madame YAGOUB-KSIRET, chargée de cours au département de génie chimique pour la bienveillance avec laquelle elle m'a prodigué ses précieux conseils ainsi que la vaste expérience dont elle m'a fait profiter tout au long de ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame MOH ELLEBI chargée de cours au département de génie chimique pour son aide matérielle et pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider ce jury.

Je remercie vivement Monsieur Ahmed ZAID ET Monsieur BENDJAMAA chargés de cours au département de Génie-Chimique d'avoir bien voulu honorer de leur présence le jury d'examen.

Je tiens également à remercier pour leur collaboration matérielle et technique toute l'équipe du département I.N.M.C de Boumerdès en particulier Mr HAMADACHE, Mr ZIBOUCHE, je remercie aussi Mesieurs BENBARKAT et MELOUANI de l'école nationale des ingénieurs et techniciens d'Algérie dans leurs contribution dans les analyses.

Dans un même remerciement, j'associe tous mes professeurs qui ont participé à ma formation de l'U.S.T.H.B à l'E.N.P.A.

Que tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail trouvent ici mon plus grand remerciement.

TABLE DES MATIERES

page

Introduction

PARTIE THEORIQUE

Généralités

1

Chapitre I: Le procédé sol - gel

I.1- Définitions ----- 2

I.2- Principaux stades du procédé sol-gel----- 2

I.3- Avantages et inconvénients du procédé sol-gel... 4

Chapitre II: Formation de gel à base de silice

II.1- Généralités----- 5

II.2- Structure des gels----- 5

II.2.1- Structure d'un gel de silice----- 7

II.2.2- Types de gels de silice----- 9

II.2.3- Formation de gels à base de silice----- 10

II.3- Méthodes de préparation de gels à base de silice----- 12

II.3.1- Déstabilisant d'un sol de silice pur ou contenant
 d'autres ions métalliques sous forme de solutions
 aqueuses de sels ----- 12

II.3.2- Hydrolyse et polycondensation de composés
 organométalliques ($\text{Si}(\text{OR})_4$) en présence d'une
 quantité limitée d'eau. ----- 12

| | |
|--|----|
| II.4- Influence des différents facteurs sur la gélification----- | 13 |
| II.4.1- Influence des électrolytes et des liquides ----- | 13 |
| organiques | |
| II.4.2- Influence de la force d'un acide----- | 14 |
| II.4.3- Influence des substances étrangères----- | 14 |
| II.4.4- Influence du pH----- | 16 |
| II.4.5- Influence de la température----- | 16 |
| II.5- Séchage des gels----- | 17 |
| II.6- Processus de densification----- | 19 |
| II.7- Gels dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ----- | 21 |
| | |
| Chapitre III: Bilan bibliographique sur les différentes applications----- | 23 |
| du procédé sol-gel | |
| III.1- Procédures de préparation des gels dans le système----- | 24 |
| $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ utilisant $\text{Si}(\text{OMe})_4$ | |
| III.2- Autres domaines d'applications ----- | 25 |

PARTIE EXPERIMENTALE

| | |
|---|----|
| Chapitre I: Analyse des réactifs et essais préliminaires ----- | 26 |
| I.1- Produits chimiques et matériels utilisés----- | 26 |
| I.1.1- Produits----- | 26 |
| I.1.2- Matériels----- | 27 |
| I.2- Analyse du verre liquide----- | 27 |
| I.2.1- Verre liquide----- | 27 |
| I.2.2- Méthodologie----- | 28 |
| I.2.3- Mode opératoire----- | 28 |
| I.2.4- Importance de la vérification de la normalité d'HCl----- | 29 |

| | |
|--|----|
| I.2.5- Résultats expérimentaux----- | 30 |
| I.2.6- Interprétation des résultats ----- | 31 |
| I.3- Essais préliminaires sur les gels----- | 32 |
| I.3.1- Composition des gels dans le système ternaire----- | 32 |
| Na ₂ O - B ₂ O ₃ - SiO ₂ ----- | 32 |
| I.3.2- Méthodes de mesure du temps de gélification----- | 33 |
| I.3.3- Préparation des gels au laboratoire----- | 34 |
| I.3.4- Mode opératoire----- | 36 |
| I.3.5- Interprétation des résultats----- | 38 |
| I.3.6- Acides comme destabilisants du silicate de sodium----- | 38 |
| Chapitre II: Préparation des gels et étude des facteurs de gélification----- | 41 |
| II.1- Influence de la température----- | 41 |
| II.1.1- Mode opératoire----- | 41 |
| II.1.2- Interprétation des résultats----- | 42 |
| II.2- Influence de la concentration du silicate de sodium----- | 44 |
| II.2.1- Interprétation des résultats----- | 44 |
| II.3- Influence du type d'acide----- | 46 |
| II.3.1- Mode opératoire----- | 46 |
| II.3.2- Interprétation des résultats----- | 47 |
| II.4- Influence des ions fluorures----- | 47 |
| II.4.1- Mode opératoire----- | 47 |
| II.4.2- Interprétation des résultats----- | 48 |
| II.5- Séchage des gels----- | 49 |
| II.6- Etude de la déshydratation des gels----- | 50 |

| | |
|---|----|
| II.6.1- Introduction- - - - - | 50 |
| II.6.2- Mode opératoire- - - - - | 51 |
| II.6.3- Interprétation des résultats- - - - - | 52 |

Chapitre III: Analyse des gels

| | |
|---|----|
| III.1- Analyse des gels par thermogravimétrie- - - - - | 55 |
| III.1.1- Introduction à la thermogravimétrie- - - - - | 55 |
| III.1.2- Technique utilisée et mode opératoire- - - - - | 56 |
| III.1.3- Interprétation des résultats- - - - - | 56 |
| III.2- Analyse des gels par spectroscopie infrarouge- - - - - | 60 |
| III.2.1- Principe- - - - - | 60 |
| III.2.2- Technique utilisée- - - - - | 61 |
| III.2.3- Mode opératoire- - - - - | 61 |
| III.2.4- Interprétation du spectre I.R de KBr pur utilisé- - - - - | 61 |
| III.2.5- Interprétation du spectre I.R de la silice pure _ _ _ _ | 63 |
| III.2.6- Interprétation des spectres I.R de gels non traités de différentes compositions _ _ _ _ | 65 |
| III.2.7- Interprétation des spectres I.R de gels traités à différentes températures- - - - - | 70 |
| III.3- Analyse des gels par diffraction aux rayons X- - - - - | 75 |
| III.3.1- Principe _ _ _ _ | 75 |
| III.3.2- Technique utilisée _ _ _ _ | 76 |
| III.3.3- L'identification d'un composé inconnu à partir de son film de rayon X _ _ _ _ | 77 |
| III.3.4- Interprétation des résultats _ _ _ _ | 77 |
| III.3.5- Conclusion concernant toute analyse effectuée sur les gels _ _ _ _ | 91 |

Chapitre IV: Conversion de gels en verres par fusion----- 91

IV.1- Technique de fusion----- 91

IV.2- Mode opératoire----- 92

IV.3- Résultats----- 92

CONCLUSION GENERALE

SOMMAIRE "FIGURES"

| | Page |
|---|------|
| Fig n°1: Processus gel \longrightarrow verre /vitroceram----- | 3 |
| Fig n°2: Texture des gels----- | 6 |
| a) agglomérat dense de particules à pores fermés | |
| b) Réseau de particules avec pores ouverts | |
| Fig n°3: Schéma de structure de réseau d'un gel de silice----- | 8 |
| Fig n°4: Etapes de polymérisation conduisant à la formation des sols et des gels----- | 11 |
| 4-(a)- Maturation d'OSWALD----- | 11 |
| 4-(b)- Sol gel et précipité----- | 11 |
| Fig n°5: Comparaison de l'influence de la concentration en électrolyte et de la concentration en eau d'hydrolyse sur le volume de gel.----- | 15 |
| Fig n°6: Temps de gélification en fonction du pourcentage de SiO ₂ utilisant (NH ₄) ₂ SO ₄ et H ₂ SO ₄ comme acides à 25°C----- | 15 |
| Fig n°7: Modèles sur la texture des gels----- | 22 |
| Fig n°8: Temps de gélification en fonction de la température----- | 43 |
| Fig n°9: Temps de gélification en fonction de la concentration du silicate de sodium----- | 45 |
| Fig n°10: Déshydratation des gels traités à différentes températures----- | 53 |

| | |
|---|----|
| Fig n°11: Thermogramme d'un gel à 20 % en silicate de sodium et $B_2O_3/Na_2O = 1$ | 58 |
| Fig n°12: Thermogramme d'un gel à 20 % en silicate de sodium et $B_2O_3/Na_2O = 1,5$ | 59 |
| Fig n°13: Spectre I.R du KBr pur | 62 |
| Fig n°14: Spectre I.R de la silice pure | 64 |
| Fig n°15: Spectre I.R d'un gel à 30 % en silicate avec $B_2O_3/Na_2O = 0,8$, non traité | 66 |
| Fig n°16: Spectre I.R d'un gel à 30 % en silicate avec $B_2O_3/Na_2O = 1$, non traité | 67 |
| Fig n°17: Spectre I.R d'un gel à 15 % en silicate avec $B_2O_3/Na_2O = 1$, non traité | 68 |
| Fig n°18: Spectre I.R d'un gel à 20 % en silicate avec $B_2O_3/Na_2O = 0,8$, non traité | 69 |
| Fig n°19: Spectre I.R d'un gel à 30 % en silicate de sodium et $B_2O_3/Na_2O = 0,8$ | 71 |
| 19-a : Traité à 200°C | 71 |
| 19-b: Traité à 400°C | 72 |
| 19-c: Traité à 600°C | 73 |
| 19-d: Traité à 800°C | 74 |
| Fig n°20: Diffractogrammes de gels à 15 % en silicate de sodium et $B_2O_3/Na_2O = 0,8$ | 79 |
| 20-a- Séché | 79 |

| | |
|---------------------------------|----|
| 20-b- Séché avec ions fluorures | 80 |
| 20-c- séché puis traité à 400°C | 81 |
| 20-d- Séché puis traité à 800°C | 82 |

Fig n°21: Diffractogrammes de gels à 15 % en silicate de sodium

| | |
|---------------------------------|----|
| et $B_2O_3/Na_2O = 1$ | 86 |
| 21-a- Séché | 86 |
| 21-b- séché puis traité à 400°C | 87 |

Fig n°22: Diffractogrammes de gels à 30 % en silicate de sodium

| | |
|---------------------------------|----|
| et $B_2O_3/Na_2O = 0,8$ | 88 |
| 22-a- Séché | 88 |
| 22-b- Séché avec ions fluorures | 88 |
| 22-c- séché puis traité à 400°C | |
| 22-d- Séché puis traité à 800°C | |

Fig n°23: Diffractogrammes de gels à 30 % en silicate

| | |
|---------------------------------|----|
| et $B_2O_3/Na_2O = 1$ | 89 |
| 23-a- Séché | 89 |
| 23-b- séché puis traité à 400°C | 90 |

SOMMAIRE "TABLEAUX"

| | page |
|--|------|
| Tableau n°1: Types de gels de silice et leur applications | 9 |
| Tableau n°2: Systèmes binaires et ternaires en présence de SiO ₂ | 20 |
| Tableau n°3: Renseignements sur les produits chimiques utilisés | 26 |
| Tableau n°4: Renseignements sur les solutions préparées | 27 |
| Tableau n°5: Résultats de l'analyse du silicate de sodium | 30 |
| Tableau n°6: Différents supports (B ₂ O ₃ /Na ₂ O) dans la préparations des gels | 33 |
| Tableau n°7: Préparation des gels à 12% et 15% en silicate de sodium | 37 |
| Tableau n°8: Différents acides déstabilisant le silicate de sodium | 39 |
| Tableau n°9: Valeurs de pH pour les différentes compositions du tableau n°6 | 41 |
| Tableau n°10: Influence de la température "t" sur le temps de gélification "τ _g " | 42 |
| Tableau n°11: Influence de la concentration "C" du silicate de sodium sur le temps "τ _g " | 44 |

| | |
|---|----|
| Tableau n°12: Influence du type d'acide sur le temps de gélification " τ_g " ----- | 47 |
| Tableau n°13: Influence des ions fluorures sur le temps de gélification " τ_g " ----- | 48 |
| Tableau n°14: Résultats de la déshydratation des gels à 15 % en silicate de sodium avec $B_2O_3/Na_2O=1$ ----- | 51 |
| Tableau n°15: Résultats de la déshydratation des gels à 20 % en silicate de sodium avec $B_2O_3/Na_2O=1$ ----- | 52 |
| Tableau n°16: Résultats de la déshydratation des gels à 25 % en silicate de sodium avec $B_2O_3/Na_2O=1$ ----- | 52 |
| Tableau n°17: Bilan récapitulatif des résultats de diffraction aux rayons X ----- | 84 |

Nom et Prénom: AMOKRANE Fadila

Département : Génie chimique

Promotrice: Mme YAGOUB KSIRET Fouzia

Titre du sujet: Préparation et analyse des gels en vue de l'obtention
d'un verre ou d'un vitro-ceram.

RESUME

Les gels de silice ont été préparés par déstabilisation d'une solution colloïdale de silicate de sodium par une solution d'acide borique dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Certains facteurs influençant le temps de gélification telles la température, la concentration en silicate de sodium, le type d'acide et les ions fluorures ont été étudiés.

L'évolution dans la structure des gels a été suivie en fonction du traitement thermique et par analyse thermogravimétrique, spectroscopie infrarouge et diffraction aux rayons X.

SUMMARY

Silica gels have been prepared by destabilization of a sodium colloïdale solution in the boric acide solution.

Some factors influencing the gelling time as temperature, concentration of sodium silicate solution, type of acide and fluorine ions were investigated. The structural evolution of the gels were as a fonction of heat traitment and analysed by thermogravimetric, infra-red spectroscopy and R.X diffraction.

ملخص

تم تحضير جوامد السليكات بواسطة عدم استقرار محلول غرواني لسليكات الصوديوم وذلك بـحضن محلول حمض البوريك. بعض العوامل المؤثرة على مدة التجميد مثل: الحرارة، تركيز محلول السليكات، نوعية الحمض و ايونات الفلور قد تم دراستها. التطور في تركيب الصمغ قد أتبع بواسطة معالجة حرارية بعد ذلك بتحليل مثل: التحليل الحراري التفاضلي، الأشعة تحت الحمراء والأشعة R.X.

LISTE DES ABREVIATIONS

C: Concentration

C: Cristobulite

d: Distance réticulaire des plans

m_i : Masse initiale de la masse de gel

m_f : Masse finale de la masse de gel

$m = m_i - m_f$: Pertes de masse

t: Température

τ_g : Temps de gélification

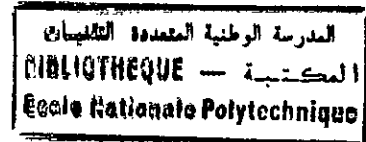
Q: quartz

θ : Angle d'incidence en degrés

λ : Longueur d'onde en Å

ν : nombre d'onde en cm^{-1}

INTRODUCTION:



Ces deux dernières décennies le procédé sol-gel a de plus en plus attiré l'attention des scientifiques traitant des verres et céramiques. Le procédé présente la singularité de synthétiser à température convenable, des matériaux chimiquement identiques à ceux obtenus par les procédés classiques de fusion. D'autre part, il permet d'élaborer des matériaux amorphes impossible à préparer par les voies classiques. Ce procédé offre de nouvelles approches de préparation, stimulant beaucoup de recherches, ainsi d'excellents matériaux sont obtenus en plus des verres, notamment en optique et optoélectronique.

Ce projet de fin d'études traite de la préparation d'un verre par la voie de gel dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ à une température accessible au laboratoire, comparativement à la température de fusion plus élevée que nécessite la fusion d'un mélange d'oxyde.

Il consiste en la déstabilisation d'une solution de silicate de sodium $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, par une solution d'acide borique et la formation de gels de compositions connus.

Les différents paramètres influençant la gélification telles la température, la concentration du silicate de sodium ainsi que la présence d'ions fluorures ont été étudiés.

Ces gels sont ensuite séchés puis traités thermiquement à différentes températures.

Les gels ainsi séchés, ont été analysés par thermogravimétrie (ATG), par spectrométrie infra-rouge et diffraction aux rayons X.

Des gels sont convertis en verre par fusion à une température de 1000°C .

PARTIE THEORIQUE

GENERALITES:

Le verre est un des plus anciens matériaux connu par l'homme. Un verre naturel s'utilisait déjà dans les temps préhistoriques comme obsidiennes pour la confection des couteaux, point de flèches...etc. Les plus anciens objets datés en verre ont été découverts en Égypte, ils remontent à environ 300 ans avant J.-C.

Au cours du temps, on a donné plusieurs sens au mot "verre", ainsi il peut signifier un certain état d'une substance, soit une matière vitreuse, soit un matériau fonctionnel tel que le verre à vitres ou un objet comme un verre à eau [1] [2].

L'importance à synthétiser ce matériau est évidente vu son utilisation dans la vie courante et ce depuis le début du siècle, où il est produit à l'échelle industrielle par les procédés classiques de fusion d'oxydes. Cependant, les applications possibles de plus en plus diversifiés des matériaux vitreux ont accéléré les recherches dans le domaine verrier. C'est ainsi que l'on a vu naître le procédé sol-gel qui permet la préparation de produits de haute pureté, vitreux ou vitrocéramiques accessibles à des températures très inférieures à celles de la fusion classique.

CHAPITRE I

LE PROCEDE SOL - GEL.

I-1- Définitions:

Le terme sol, d'après Jirgenson et Straumanis, décrit la dispersion de colloïdes dans un liquide, ces dernières représentent les particules solides de diamètre de l'ordre de $10-1000\text{\AA}$, chacune contenant 10^3 à 10^9 atomes. Lorsque la viscosité du sol augmente suffisamment, il y a perte en sa phase liquide, qui devient par la suite rigide et que l'on appelle " gel " [3].

Le terme gel dénote une substance colloïdale visqueuse qui gonfle en absorbant de l'eau.

I-2- Principaux stades du procédé par voie de gel:

Le procédé sol-gel pour l'obtention des verres ou des vitrocéramiques se décompose en trois étapes (fig 1)[4].

1^{ère} étape: Stade de préparation du gel.

Les éléments sont mélangés et polymérisés en présence de solvant (s) pour produire un sol / solution qui est subséquentement transformé en gel humide au point de gélification.

2^{ème} étape: Stade de post-gélification.

Cette étape débute une fois le point de gélification atteint, elle inclue tous les phénomènes qui ont lieu lors du traitement thermique du gel avant sa transition en verre: réaction, évaporation de solvant (eau et autres solvant volatils), changements structuraux et microstructuraux.

3^{ème} étape: Frittage et / ou fusion.

La transformation de gel en verre est soit le frittage contrôlé par la viscosité du fluide, soit la fusion à température convenable.

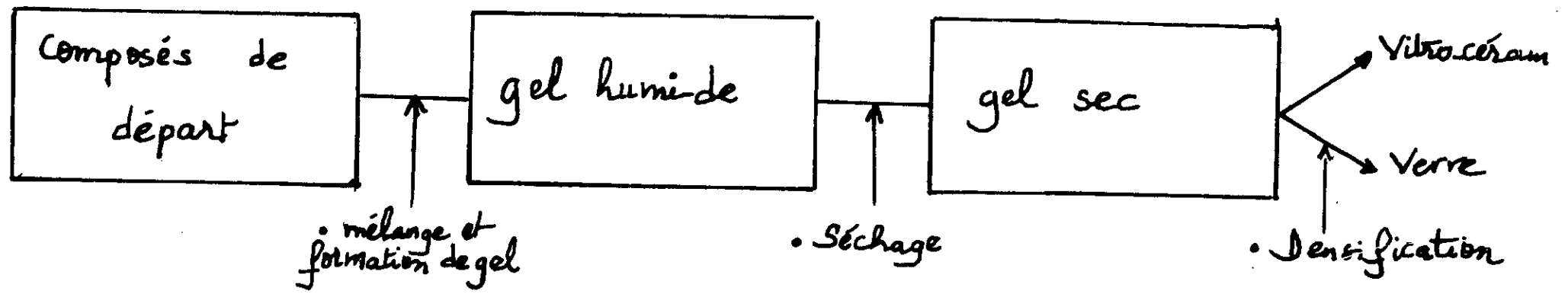


Fig 1: Processus gel → Verre / Vitrocéram [3].

I- 3 Avantage et inconvénients du procédé sol - gel:

Ce procédé présente par rapport au procédé classique c'est à dire la fusion d'oxydes, les avantages suivants [5]:

- (1) Elaboration de verre à faible température. La température du traitement thermique est nettement plus faible que celle de la fusion classique.
- (2) Pureté. On peut sans difficultés purifier parfaitement les produits de départ cela nous permet l'élaboration de produits finaux très purs.
- (3) L'homogénéité. Les matières premières sont mélangées à l'échelle moléculaire à l'état liquide.
- (4) La composition. Des verres de composition tout à fait nouvelles et dont l'élaboration est très difficile par la fusion classique à cause d'une cristallisation ou d'une séparation de phase lors du refroidissement peuvent être synthétisés par cette voie.
- (5) La possibilité d'allier un oxyde avec un matériau qui ne supporte pas de températures trop élevées. Cette technique permettrait de combiner des verres avec des matériaux qui n'ont pas de bonnes propriétés thermomécaniques à haute température.

Cependant il faut également noter certains inconvénients [3]:

- (1) Coût élevé des matières premières.
- (2) Grand rétrécissement durant la conversion gel \rightarrow verre.
- (3) Des microporosités résiduelles possibles.
- (4) La présence de résidus de carbone et de groupes hydroxyles.
- (5) L'utilisation de substances organiques parfois toxiques.
- (6) L'obtention du produit final demande généralement des temps relativement longs.

CHAPITRE II
FORMATION DE GEL A
BASE DE SILICE

II-1- Généralités:

Les circonstances qui donnent naissance à une gelée sont très voisines de celles qui donnent naissance à des cristaux. Quand pour une raison quelconque, une solution devient sursaturée et la substance dissoute se sépare au moins partiellement du solvant, suivant les cas la séparation suit des voies différentes [6]:

- Cristallisation.
- Flocculation.
- Gélification.

La flocculation est le signe de la diminution de l'attraction entre le solvant et la substance colloïdale. Très souvent, on désigne le résultat d'une flocculation sous le nom de "gel" ou plus précisément "précipité gélatineux". Cette nomenclature reste cependant inacceptable par certains auteurs [5].

II- 2- Structure des gels:

Un gel est essentiellement un agglomérat de particules élémentaires dont le diamètre est de l'ordre de 100Å . La porosité des gels varie considérablement avec le mode de préparation [6]; ainsi, les schémas de la fig 2 illustrent assez-bien la porosité dans les gels de silice.

- La figure 2-a schématise l'espace résiduel que présente les pores fermés dans le cas d'un ensemble de particules d'agglomérats denses.
- La figure 2-b schématise un réseau de particules à pores ouverts où la texture constitue un réseau régulier.

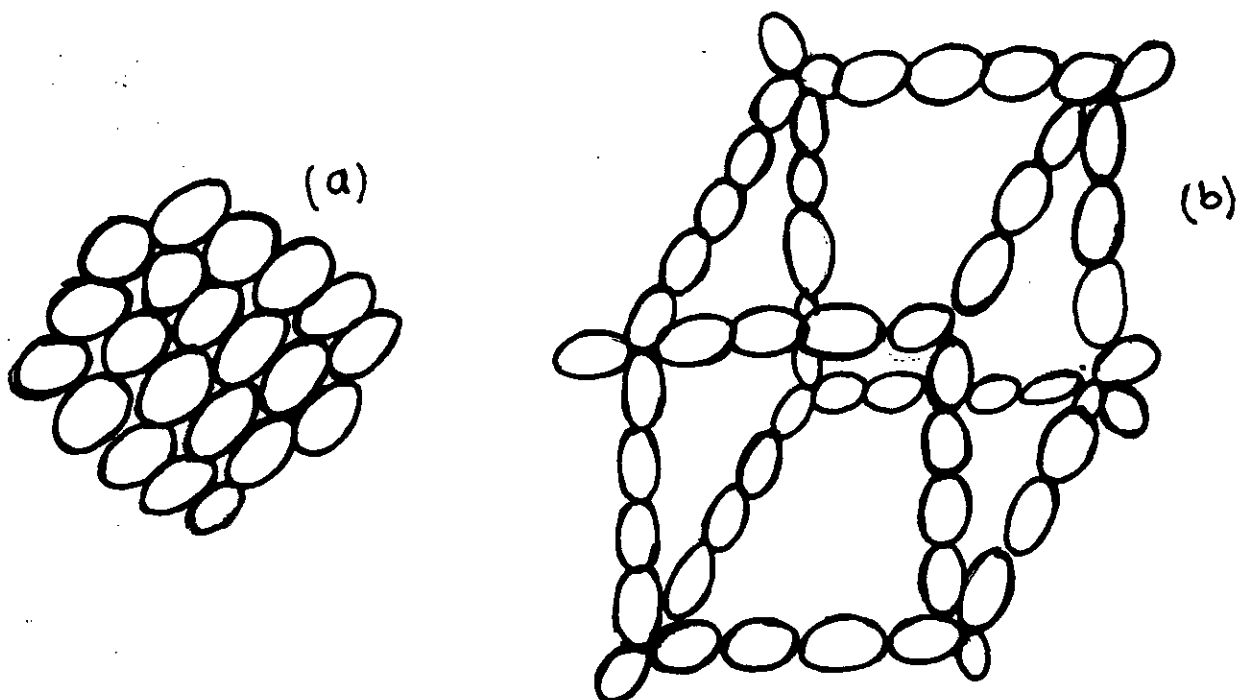


Fig 2: Texture des gels [4].

- (a)- Agglomérat dense de particule, à pores fermés.**
- (b)- Réseau de particule avec pores ouverts**

II-2-1- Structure d'un gel de silice:

On peut se représenter la structure d'un *gel* de silice comme étant formé par un réseau tridimensionnel désordonné de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ reliés par des oxygènes formant ponts: De place en place un silicium est lié à un hydroxyle OH. Il peut se former des liaisons hydrogène entre les hydroxyles OH et les oxygènes du réseau et c'est généralement ce qui apporte des perturbations à l'état vibratoire de l'ensemble [7]. La théorie de Scholze inspire que l'existence de ces ponts hydrogénés permettent de rendre compte de ces perturbations dues aux deux phénomènes suivants:

(a)- Action de la température:

L'action de la température implique le départ d'eau qui se fait avec la fermeture des ponts si-o-si et conduisant à une compaction générale de la structure. La distance moyenne d'un hydroxyle OH avec un oxygène voisin formant pont (fig 3.a) va donc diminuer, ce qui accroît les possibilités d'une liaison hydrogène plus forte.

(b)- Introduction de cations:

L'introduction de cations peut se faire en ajoutant de la soude par exemple au cours de la préparation d'un gel de silice. Il y a simultanément rupture des liaisons avec fixation d'un hydroxyle OH et apparition d'un oxygène non ponté, stabilisé par la présence du cation Na^+ (fig 3.b).

Types de gel de silice

De nombreux gels ont été obtenus par le traitement d'un colloïde de silice par un réactif qui agit sur les groupes silanol. Les gels obtenus sont caractérisés par leur structure et leur composition chimique.

Fig. 3: Schéma de structure de gel de silice en présence de sodium (a)

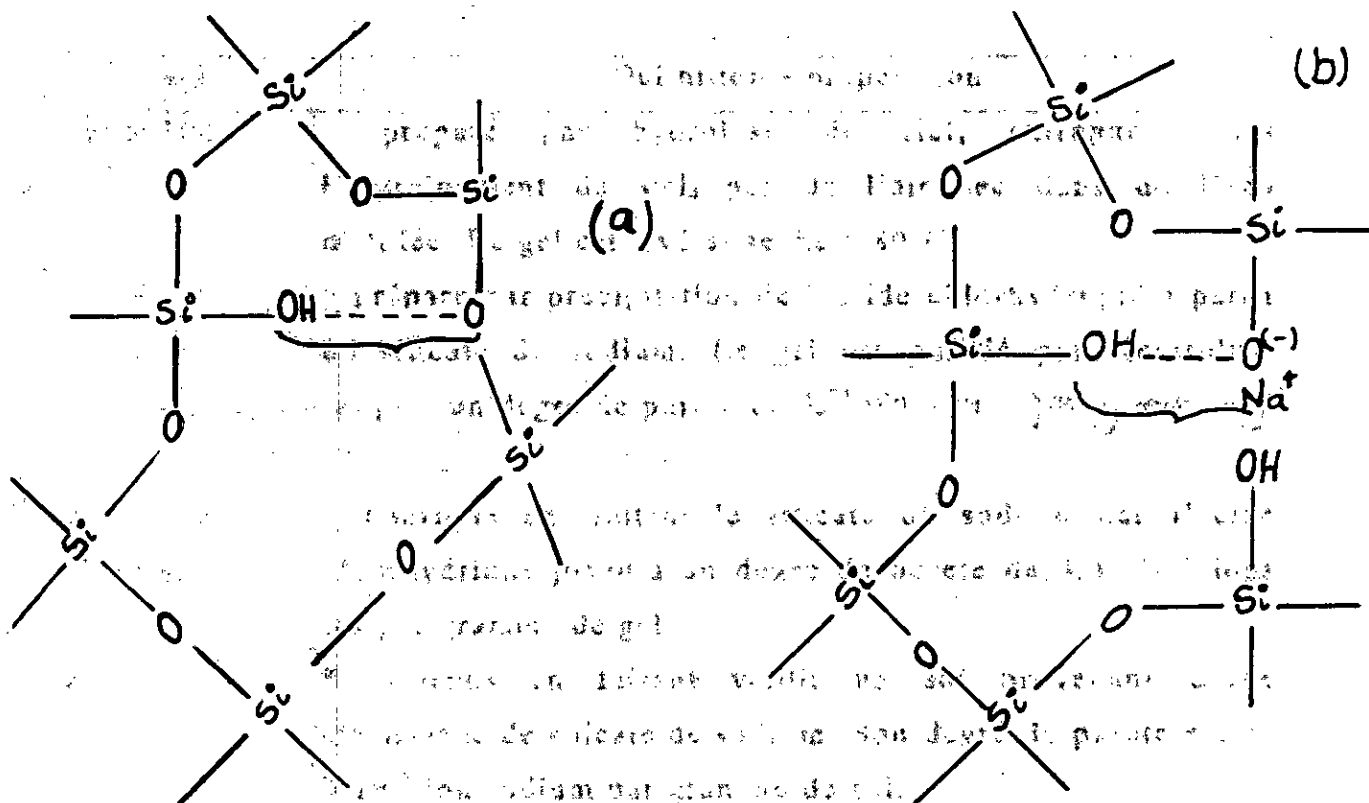


Fig. 3: Schéma de structure d'un réseau de gel de silice [5].

On a constaté que la porosité est réduite au maximum lorsque les groupes silanol sont non répartis dans le réseau. Lorsque les groupes silanol sont répartis dans le réseau, la porosité est augmentée.

II-2-3 Formation de gel à base de silice:

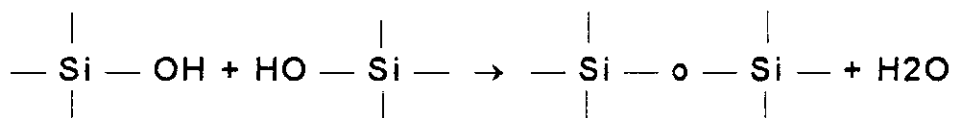
Un gel à base de silice représente l'ensemble de substances que l'on obtient directement ou indirectement par gélification. Ces substances sont donc essentiellement composées de silice plus ou moins hydratée et présentant un système poreux très développé.

La formation d'un gel de silice peut évoquer un mécanisme de polymérisation dans lequel trois étapes essentielles sont à distinguer (figure 4) [8]:

(a) polymérisation des monomères pour former des particules préliminaires.

(b) croissance de ces particules pour former des chaînes siloxanes et par la suite un réseau tridimensionnel.

La réaction de polymérisation est fondée sur la condensation des groupements silanols:



Cette réaction intervient aussi bien lors de la formation des particules primaires que dans leur croissance et association subséquentes [7]. Le mécanisme de maturation d'OSTWALD représenté par la figure (4.a) explique d'une manière très simple que de petites particules avec une haute solubilité se dissolvent, la silice se redépose en d'autres particules plus larges et dans ce cas là le nombre de particules diminue. Le processus de floculation (ou gélification) est représenté par la figure (4.b) où des agrégats séparés sont formés.

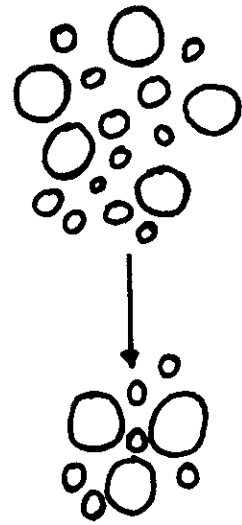
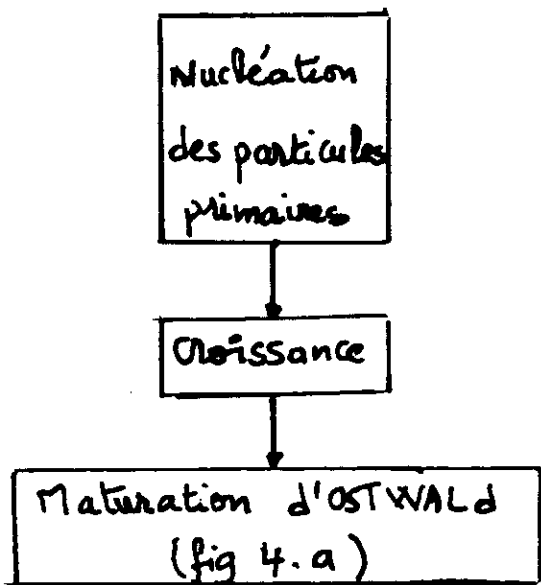


Fig 4.a: Maturation d'OSWALD.

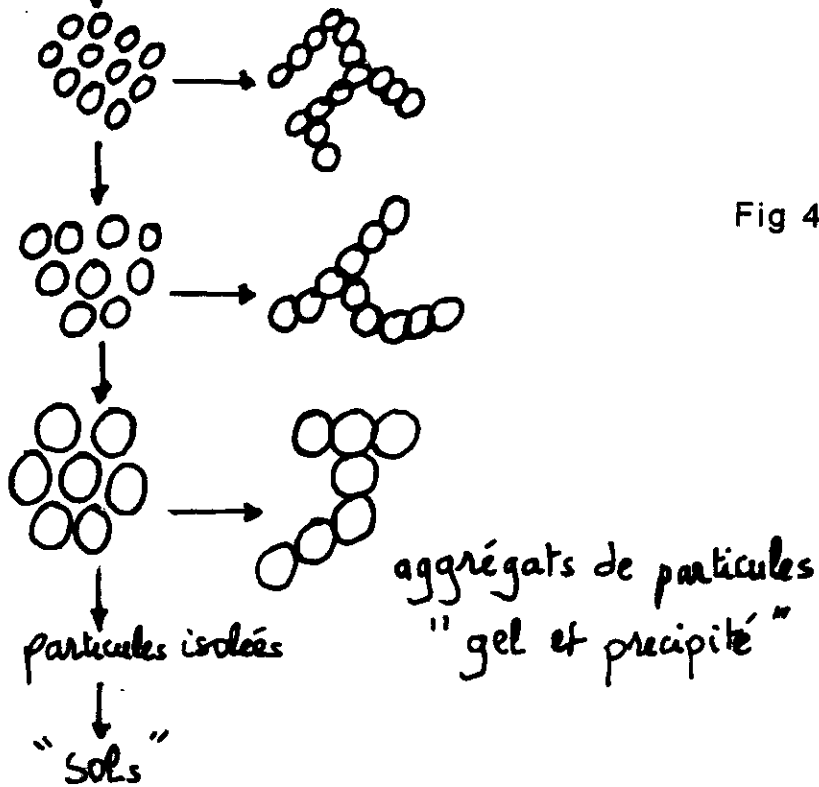


Fig 4: Etapes de polymérisation conduisant à la formation des sols et gels [6].

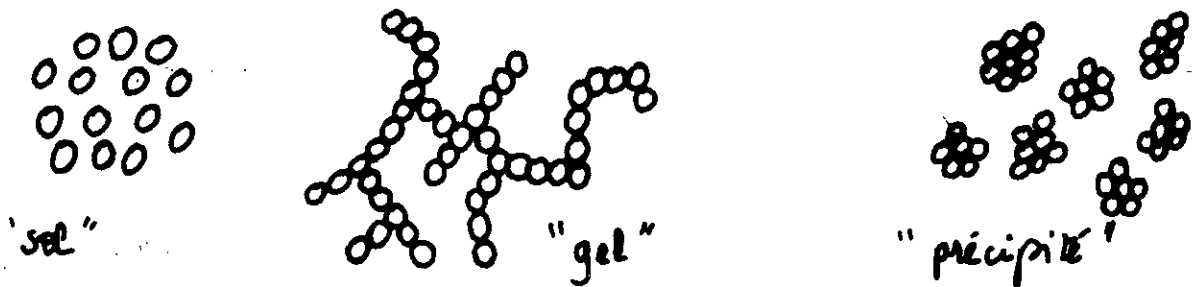


Fig 4-b: Sol-gel et précipité.

II- 3- Méthodes de préparation de gel à base de silice:

Les deux méthodes classiques d'obtention de gel par le procédé sol - gel sont [6]:

- 1- Déstabilisation d'un sol de silice pur ou contenant d'autres ions métalliques sous forme de solution aqueuse de sels.
- 2- Hydrolyse et polycondensation de composés organométalliques ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) en présence d'une quantité limitée d'eau.

II-3-1- Déstabilisation d'un sol de silice pur ou contenant d'autres ions métalliques sous forme de solutions aqueuses de sels:

C'est le traitement en général, du silicate de soude de commerce en présence d'un excès d'HCl et l'on fait une dialyse pour enlever à la fois cet excès et le chlorure de sodium formé.

On obtient dans la plupart des cas un liquide qui est au départ parfaitement transparent mais qui subit une évolution assez rapide. Au bout de quelques instants il devient opaléscent, et se transforme en une gelée translucide [8]. Cette gelée une fois séchée, constitue un produit connu dans le commerce sous le nom de "Silica-gel."

II-3-2- Hydrolyse et polycondensation de composés organométalliques:

C'est le cas notamment des réactions de précipitation et coprécipitation; ces réactions représentent l'hydrolyse et la polycondensation de certains produits qui conduisent à des gels. C'est ainsi

II -4-2- Influence de la force d'un acide:

L'effet de la force d'un acide influe considérablement sur le temps de gélification comme nous le voyons sur la figure N°6.

En utilisant les sels $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et H_2SO_4 , on constate une diminution nette du temps de gélification avec H_2SO_4 . Pour un pourcentage de SiO_2 de 2 %, le temps de gélification passe de 1000 mn à 40 mn, quand on passe de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ à H_2SO_4 [8].

II-4-3- Influence des substances étrangères:

L'effet dit de sel a été étudié en particulier par Hind et collaborateurs qui ont constatés le raccourcissement rapide de la durée de gélification sous l'action de doses croissantes de sels d'alcalis à $\text{pH} = 5.09$ [9].

A titre d'exemple l'ammoniaque et les sels d'ammonium méritent une mention spéciale, leur addition provoque une gélification rapide, surtout le premier réactif.

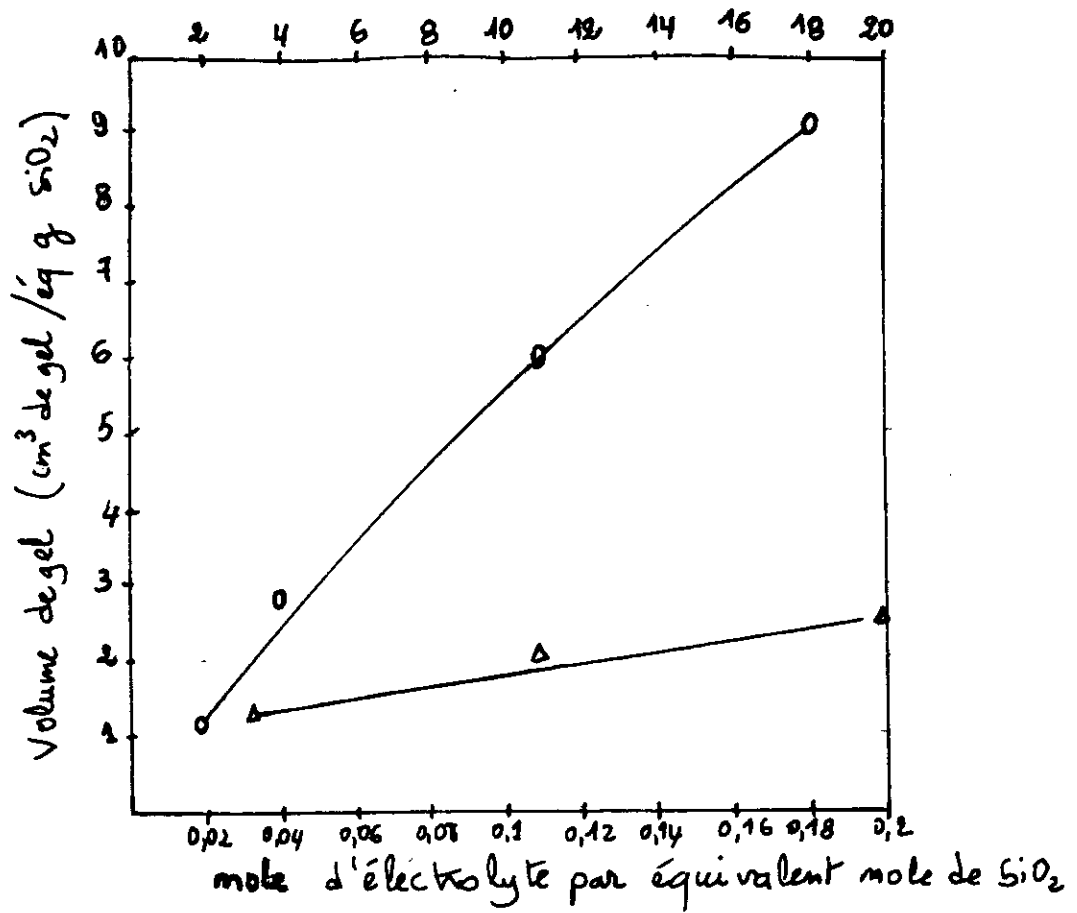


Fig 5: Comparaison de l'influence de la concentration en électrolyte et de la concentration en eau d'hydrolyse sur le volume de gel [2].

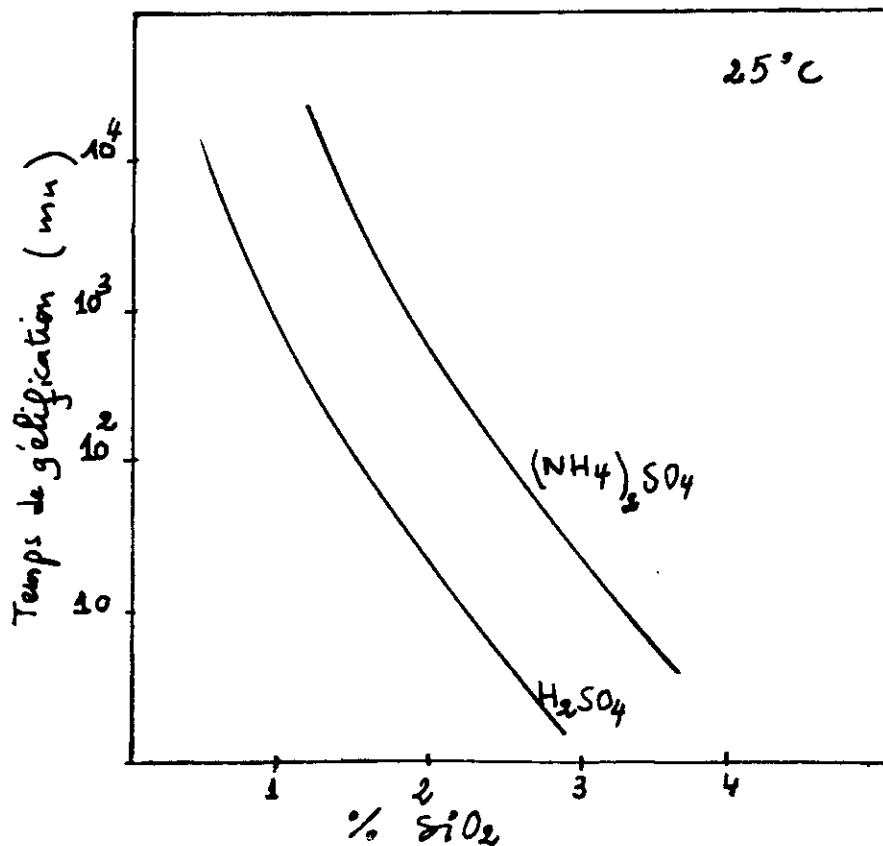


Fig 6: Temps de gélification en fonction du % SiO₂ en utilisant différents acides [2].

II-4-4- Influence du pH:

On sait que la formation d'un gel est la collision de deux particules de silice très faiblement chargées leur contact forment les chaînes siloxanes qui les maintiennent irréversiblement ensemble. La formation de ces liaisons montre justement l'action catalytique des ions hydroxyles.

Le pH d'un sol de silice est généralement compris entre 6 - 8, c'est pratiquement un sel, dès que l'on a ajout d'un acide la vitesse de gélification augmente tout en étant à un pH acide. Lorsqu'on en est en pH faible ($\text{pH} < 1.5$), nous obtenons très facilement un gel mais faut il aussi parler de l'aspect de gel obtenu, car dans cette région de pH, on pense que les gels obtenus ne sont pas homogène et durcissent très rapidement [4]. Lorsqu'on passe à un pH compris entre 8 - 10, dans ce cas on a formation de gel mais en un temps long. L'idéal serait de préparer des gels dans un intervalle de pH compris entre 3 et 4,5.

II- 4-5- Influence de la température:

L'effet de l'association des particules de silice est appelé aggrégation. Ce phénomène entraîne à son tour un phénomène cinétique et la vitesse de gélification augmente avec la température, l'aspect du gel diffère lorsqu'on travail à température élevée ou au contraire basse. Telque, généralement lorsque la température est trop élevée, la transition sol-gel est incomplète, le sol durcit rapidement en

donnant une espèce de paraffine solide, ainsi le gel n'as pas eu le temps de bien se former, ceci est observé généralement pour des température au delà de 60 - 65°C [5].

II-5- Séchage des gels:

Le procédé de séchage consiste comme nous le savons tous en l'élimination de la phase liquide interstitielle. Quand un gel humide est séché, les phénomènes suivants sont généralement observés à l'échelle macroscopique [8]:

- (a)- Rétrécissement et durcissement progressive.
- (b)- Développement d'une certaine tension.
- (c)- Fragmentation.

Ces trois phénomènes sont eux même causés par d'autres encore plus antérieurs à savoir:

II-5-1- Les forces capillaires:

Lorsqu'il y a évaporation de la phase liquide à travers les pores d'un matériaux, la phase solide est alors soumise à des forces capillaires à l'interface liquide- solide - gaz [6]. Durant le séchage du gel, le liquide tend à occuper les positions assurant le minimum d'énergie, la grandeur de ces forces capillaires dépend de la taille des particules dans le système [8].

II-5-2- Structure des gels séchés:

Les caractéristiques finales d'un gel séché sont déterminées par les conditions physico - chimiques à chaque étape de préparation.

- 1- Taille des particules primaires au moment de la densification.
- 2- La concentration des particules en solution.
- 3- Le pH, concentration du sel, température et le temps de réaction ou autre traitement à l'état humide.
- 4- Condition de température, pH, pression et forces de tensions superficielles du milieu liquide durant le séchage.

II-5-3- La monolithicité:

La littérature offre de nombreuses indications sur le mode d'obtention de gels monolithiques, la majorité concerne les gels à base de silice pure. Yaman et ses collaborateurs obtiennent par hydrolyse et polycondensation du tétraméthoxysilane (TMOS), en plus du séchage long de deux semaines, des gels avec une densité apparente de 1 à 1.5g/cm^3 et un diamètre de pore d'environ 2 à 5 nm.

Noyami et Moriya, obtiennent des monolithes de faibles dimensions de densité apparente de 1.8 et 0.6g/cm^3 et des diamètres de pores entre 2 et 5 nm [8].

Yoldas obtient un gel transparent monolithique d'aluminium en trois stades:

- (1)- Hydrolyse d'un alcoxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- (2)- Péptization de l'hydrolyse et formation d'un sol transparent,
- (3)- Gélification du sol.

Selon certains auteurs, la monolithicité est atteinte pour des diamètres de pores excédant 6 nm.

La conservation de la monolithicité du gel durant le traitement thermique est un moyen très intéressant de le convertir en verre sans qu'il y ait cristallisation ou dévitrification [5].

II -6- Processus de densification:

Le processus de transformation de gel en verre a été appliquée à de nombreux systèmes binaires et ternaires en présence de silice.

Les principaux systèmes sont regroupés dans le tableau N°2:

Tableau N°2 : systèmes binaires et ternaires à base de SiO₂ [8]

| Systèmes binaires | Systèmes ternaires |
|---|--|
| SiO ₂ - B ₂ O ₃ | SiO ₂ - Na ₂ O - Al ₂ O ₃ |
| SiO ₂ - Al ₂ O ₃ | SiO ₂ - La ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃ |
| SiO ₂ - TiO ₂ | SiO ₂ - La ₂ O ₃ - ZrO ₂ |
| SiO ₂ - ZrO ₂ | SiO ₂ - Al ₂ O ₃ - Li ₂ O |
| SiO ₂ - SrO | Na ₂ O - B ₂ O ₃ - SiO ₂ |
| SiO ₂ - CaO | Na ₂ O - ZrO ₂ - SiO ₂ |
| SiO ₂ - Na ₂ O | |

La conversion de gel en verre ou "densification du gel" est essentiellement un processus de frittage par lequel les pores du gel séché sont éliminés complètement et le gel est converti en un verre massif et transparent. La force motrice de ce processus provient de l'énergie qui est à la surface des gels poreux. Celle-ci tend à éliminer les pores tout en diminuant les interfaces.

Une pression externe comme dans les techniques de pressage à chaud, peut être appliquée pour accélérer le processus.

Le gel supposé densifié peut simultanément tendre vers une dévitrification. Pour cela, le succès de la conversion de gel en verre dépend de la compétition entre les phénomènes qui conduisent à la vitrification et ceux qui favorisent la cristallisation [8]. Cette densification est basée sur le phénomène d'agglomération: A une température accessible les particules élémentaires se soudent ensemble et les pores qui les séparent deviennent presque sphériques.

Pour cet effet un modèle a été adopté pour représenter la texture d'un solide poreux, pour le cas des gels, deux modèles sont utilisés [4]:

1- Modèle des pores fermés utilisé par Mackenzie et Schuttleworth dans leur théorie sur l'agglomération.

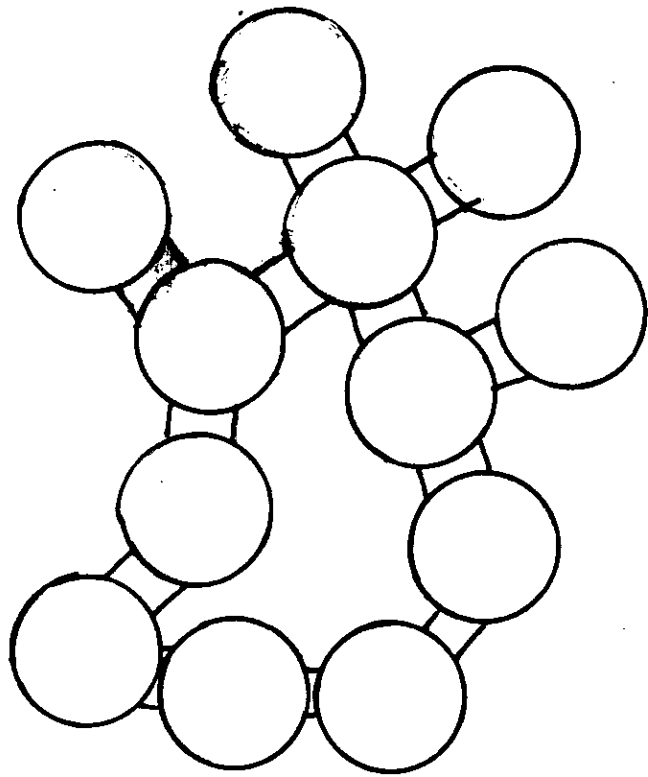
2- Modèle des pores ouverts conçu par Scherrer pour étudier le réseau " Latice - Like " moins dense que la texture rencontrée dans la technologie des fibres optiques.

Ces deux modèles schématisent la texture des gels représentés sur les figures 7.a et 7.b.

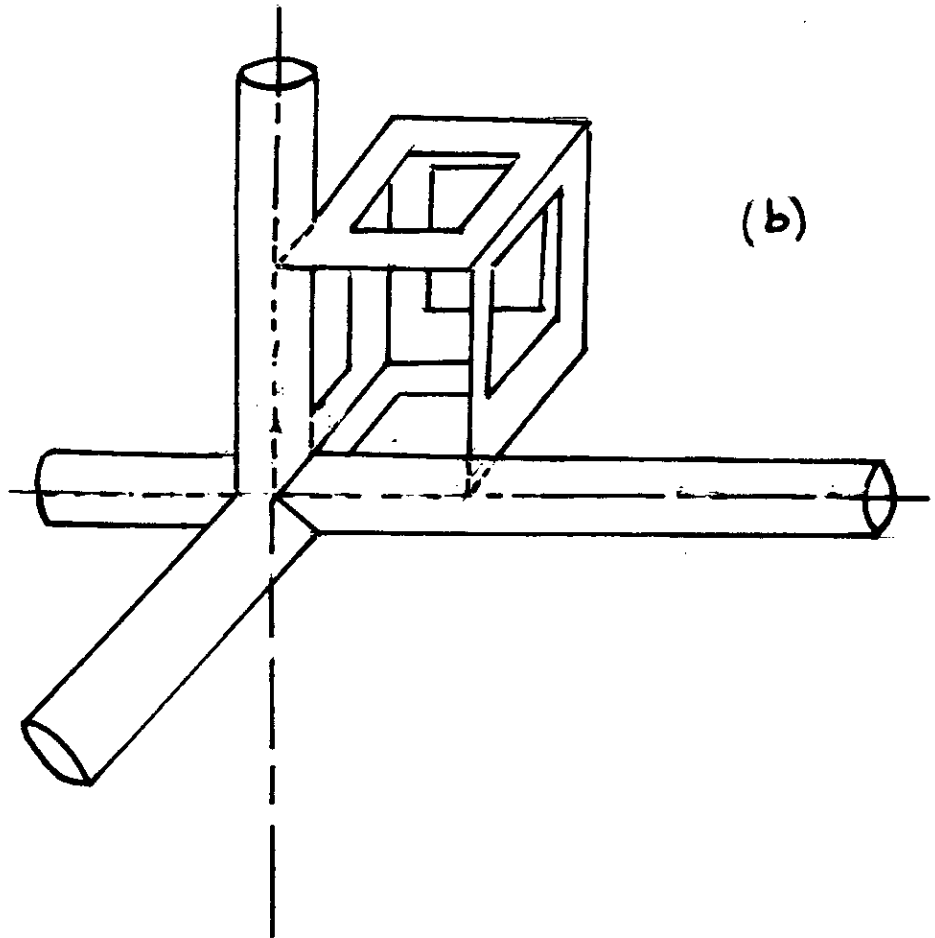
II -7 Gels dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$:

Pour une concentration d'anhydride borique supérieur à 10% molaire le gel obtenu par déstabilisation d'un sol de silice, cristallise difficilement, car l'anhydride borique joue le rôle d'inhibiteur de la cristallisation. On peut citer par exemple deux gels préparés de manière que le rapport $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ supérieur à 0.1 reste constant: $\text{Na}_2\text{O} - 11 \text{B}_2\text{O}_3 - 88 \text{SiO}_2$ et $9.8 \text{Na}_2\text{O} - 10.8 \text{B}_2\text{O}_3 - 86.4 \text{SiO}_2$, ces gels traités à 900°C puis analysés par diffraction aux rayons X montre que le gel contenant 1% molaire de Na_2O cristallise faiblement, alors que ceux contenant plus, cristallisent complètement [9].

Les gels multicomposants et les verres à base de ces gels contenant B_2O_3 ont été préparés par Brinker et Mokherjee. Le but de l'étude a été de préparer un gel multicomposant à base de silice avec une composition en poids: $66\text{SiO}_2 - 18\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - 6\text{Na}_2\text{O} - 3\text{BaO}$, par la suite convertir ces gels en verres monolithique à basse température qui est d'environ 710°C [10].



(a)



(b)

Fig 7: Modèles sur la texture des gels [4]
(a)- pores fermés.
(b)- pores ouverts.

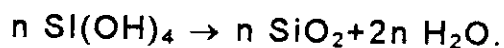
CHAPITRE III
BILAN BIBLIOGRAPHIQUE
SUR LES DIFFERENTES
APPLICATIONS DU
PROCEDE SOL- GEL

La transition sol-gel dans l'hydrolyse des méthoxysilanes $M(OR)_n$ en milieu acide, basique et pH neutre sont étudiés par des mesures de chromatographie en phase gazeuse, diffraction au rayon X dans le but d'élucider l'effet du catalyseur sur le temps de gélification et les propriétés du gel obtenu.

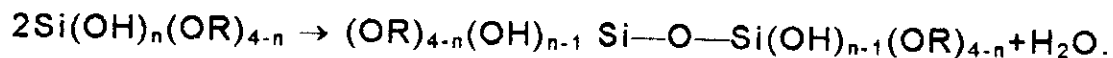
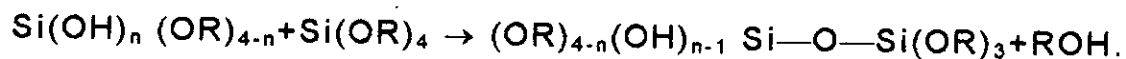
En milieu acide, l'évolution due à l'addition du méthanol est immédiatement observée et seuls des traces de méthoxysilane sont détectés après 30 mn, cependant le temps de gélification reste long il est de 150h [11].

En milieu ammoniacal comme catalyseur, le rendement de la réaction de condensation est élevé, la gélification est atteinte après plusieurs heures.

L'hydrolyse et polycondensation d'un alcoxyde de métal $Si(OR)_4$ où R désigne le radical alkyle sont décrit par les réactions suivantes:



Les réactions se produisant dans l'hydrolyse en solution alcool des alcoxydes de métaux sont considérées très complexes, celles qui ont lieu à la première étape de la transition de sol en gel sont:



Ces réactions sont très sensibles aux conditions de préparation comme la présence de catalyseurs acides ou basiques, température de gélification, la quantité d'eau additionnée ainsi que le type de radical alkyle...

Par exemple: l'hydrolyse d'un méthoxysilane avec l'eau ammoniacale est avantageuse pour préparer des gels de haute porosité, mais la quantité de résidus organiques contenus dans de tels gels est élevée, si l'on utilise pour l'hydrolyse de l'eau distillée [12].

Cependant, il est nécessaire d'étudier tous les phénomènes qui se produisent sous ces différentes conditions dans la but d'obtenir des gels de propriétés désirées.

III-1 Procédures de préparation des gels dans le système

$V_2O_5 - Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ utilisant $Si(OMe)_4$:

- Le gel de silice est préparé par dissolution de $Si(OCH_3)_4$ dans du méthanol en présence d'eau ($4H_2O$ pour 1 mole $Si(OM_2)_4$) avec NH_4OH comme catalyseur.

- Les gels du système $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$ et $Na_2O - B_2O_3 - V_2O_5 - SiO_2$ sont préparés en présence de méthanol avec une quantité minimum d'eau introduite par atmosphère humide et NH_4OH comme catalyseur. La densité du gel correspondant est mesurée par le principe d'Archimède, utilisant de l'éthanol et CCl_4 par immersion [12].

III-2- Autres domaines d'application:

1- Solides poreux et microballons.

2- Fibres de verres et vitrocerams: nous résumons deux cas intéressants [14]:

2-a- Afin d'obtenir des fibres optiques exemptés de bulles dans le système SiO_2 - GeO par le procédé sol - gel, la température nécessaire à l'effondrement des pores dans le gel sec est augmentée par addition d'une solution ammoniacale.

2-b- Des microsphères poreuses de silice sont produites à des températures aussi faible que 500°C et des microsphères densifiées de silice sont fabriquées à 800°C [15]. La dimension de ces microsphères est contrôlée en ajustant la vitesse d'alimentation des matières premières et la fréquence de génération des gouttelettes afin d'obtenir des sphères uniformes.

3- Le procédé sol - gel est amélioré en utilisant l'attrition dans un broyeur à boulets constitué d'un récipient en verre borosilicaté et de cylindres de SiO_2 fondu comme milieu de broyage [16].

4- Les propriétés des gels de silices monolithiques sont nettement influencées par la gélification en autoclave ainsi que le séchage par SiCl_2 ou Cl_2 . Les gels autoclavés sont densifiés à température peu élevée ($1100 - 1200^\circ\text{C}$) que les gels préparés en solution acide à pression normale ($800 - 900^\circ\text{C}$) [17].

PARTIE EXPERIMENTALE

1-1 Produits et matériaux utilisés

1-1-1 Produits

Les produits chimiques utilisés ont été résumés dans le tableau 1-1. N'ont été indiqués que les indicateurs de pureté fournis par les fabricants.

Tableau 1-1. Matériaux utilisés pour les produits chimiques analysés.

| | |
|---|--|
| <h1>CHAPITRE I</h1> | |
| <h2>ANALYSE DES REACTIFS ET ESSAIS PRELIMINAIRES</h2> | |

I-1-2- Solutions préparés:

Tableau N°4: Renseignements sur les solutions préparées

| Solution | Acide chlorhydrique | Acide nitrique | Acide sulfurique | Nitrate d'argent | Acide Borique |
|-----------|------------------------|-------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Normalité | 1N | 1N | 1N | 1N | 1N |

I-1-3- Indicateurs colorés:

Les indicateurs colorés utilisés sont

1- phénolphtaleine - pH = 8.4 - 10

Virage de l'incolore au violet.

2- Méthyle orange - pH = 2.8 - 4.6

Virage du Jaune orangé au rose.

I-1-4- Matériels et appareils utilisés:

- Plaques chauffantes et d'agitation.
- Burettes graduées de 50 ml.
- Barreaux magnétiques.
- Creusets (porcelaine, platine).
- Désiccateurs.
- Etuve de marque HERAEUS.
- Four de marque VOLCA (PROLABO).

I-2-Analyse du verre liquide:

I-2-1- Verre liquide:

Le silicate de sodium ou "Verre liquide" de formule chimique $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ possède un rapport de $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ qui varie

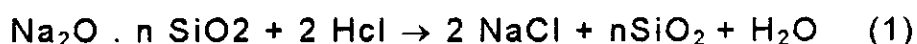
entre 1 et 3. C'est une substance gluante et transparente qui se dilue facilement dans l'eau même aux grandes concentrations, abandonnée à l'air, elle perd son eau et prend l'aspect d'une paraffine.

Ce produit a été récupéré au magasin de l'école polytechnique sous forme déshydraté, pour cela, nous l'avons dilué à l'eau distillée jusqu'à atteindre la densité d'environ $1,36 \text{ g/cm}^3$ du verre liquide donné par la littérature.

1.2.2- Méthodologie

L'analyse est faite dans le but de déterminer la teneur en SiO_2 et Na_2O présents dans le verre liquide. Elle est basée sur le titrage du verre liquide par la solution d'acide chlorhydrique préparée.

. HCl réagit avec le silicate de sodium selon la réaction suivante:



. Le pourcentage en Na_2O est déterminé connaissant le titre d'HCl et le volume nécessaire au titrage

. Le pourcentage en SiO_2 est déterminé après plusieurs étapes:

a- Elimination de NaCl formé suite au dosage par HCl puis par filtration et lavages successifs à l'eau distillée chaude.

b- Séchage du précipité à l'étuve

c- Calcination dans un four réglé à 1000°C ou seul le SiO_2 subsiste.

1.2.3- Mode opératoire

On prélève à l'aide d'une pipette, 10 ml de silicate de sodium qu'on transmet dans un bêcher placé sur agitateur magnétique. Le titrage est assuré par la solution d'acide chlorhydrique (1 N) jusqu'à virage du méthyle orange.

- . Après un certain moment, le gel se forme avant même le virage de l'indicateur coloré, d'où la nécessité de continuer l'agitation manuellement à l'aide d'un agitateur en verre.
- . La solution obtenue est mise dans un bain marie jusqu'à disparition de l'odeur d'HCl par évaporation.
- . Pour enlever toute trace de Na_2O , on mouille la solution par l'acide chlorhydrique concentré (10 ml).
- . On lave d'abord à l'eau distillée chaude acidulée d'HCl 1 N (pH de l'eau acidulé = 1,5), puis on filtre sous vide.
- . Pour éliminer les ions chlorures sous forme de NaCl, on lave le précipité sur le filtre par de l'eau distillée chaude et on examine le filtrat par le nitrate d'argent jusqu'à absence de précipité blanc.
- . Le précipité est pesé, transmit dans un creuset en porcelaine calciné au préalable, pour subir le traitement thermique à 1000°C .

1.2.4- Importance de la vérification de la normalité d'HCl préparé:

Dans le but d'analyser d'une meilleure façon le silicate de sodium, surtout la détermination de la masse (Na_2O) présente dans le verre liquide, nous avons jugé important de vérifier la normalité d'acide chlorhydrique déjà préparé.

La procédure est simple, consiste en un dosage d'HCl préparé par une solution de titrisol KOH (0,1 N). Un volume donné de KOH est mis dans un bēcher placé sur agitateur magnétique telque l'acide chlorhydrique est versé à l'aide d'une burette jusqu'au virage de la phénolphtaléine. On note alors le volume nécessaire pour le titrage, la loi d'oxydo-réduction nous permet alors de calculer la normalité de l'acide chlorhydrique recherchée.

1.2.5- Résultats expérimentaux

Tableau N°5: Résultats de l'analyse du silicate de sodium

| Numéro d'essai | Masse de silicate (g) | Volume de HCl (ml) | Masse de Na ₂ O (g) | Masse de SiO ₂ (g) | % Na ₂ O (poids) | % SiO ₂ (poids) |
|----------------|-----------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| 1 | 13,64 | 29,60 | 0,918 | 2,7718 | 6,73 | 20,32 |
| 2 | 13,64 | 29,60 | 0,918 | 2,7529 | 6,73 | 20,18 |
| 3 | 13,64 | 30,70 | 0,951 | 2,8006 | 6,97 | 20,53 |
| 4 | 13,64 | 30,80 | 0,954 | 2,8233 | 6,99 | 20,69 |

Exemple de calcul

Prenons l'essai N°1

la masse de 10 ml de silicate de sodium = $10 \times 1,364 = 13,64$ g

la masse d'un volume V d'HCl = $\frac{36,46 \times 29,6}{1000} = 1,08$ g

D'après l'équation de la réaction (1), on obtient:

$(2 \times 36,46)$ g d'HCl \rightarrow 61,99 g de Na₂O

1,08 g d'HCl \rightarrow X

$$X = \frac{1,08 \times 61,99}{72,92} = 0,918 \text{ g}$$

X étant la masse de Na₂O contenue dans le silicate de sodium d'où:

$$\% \text{ Na}_2\text{O} = \frac{0,918 \times 100}{13,64} = 6,73 \%$$

Le produit sortant du four pèse 2,7718 g d'où:

$$\% \text{ SiO}_2 = \frac{2,7718 \times 100}{13,64} = 20,32 \%$$

1.2.6- Interprétation des résultats et précaution à prendre:

. Pour avoir un lavage convenable, à savoir ni exagéré ni insuffisant, il est très important de s'assurer de la qualité d'eau distillée utilisée surtout si l'on veut éliminer les ions chlorures comme dans notre cas, ainsi que la qualité du papier filtre puisque nous sommes en présence d'une substance colloïdale qui tend à refermer les pores du filtre et là il y a problème dans la qualité de la filtration.

. Il est aussi important de s'assurer de la stabilité de la masse des creusets vides, il est préférable alors de les calciner dans le même type de four et à la même température pour enlever toute trace d'humidité et éventuellement les impuretés. Les creusets sont refroidis dans un dessiccateur pour éviter l'humidité ambiante et donc l'augmentation de poids.

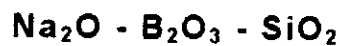
. Nous avons effectué un séchage du précipité à haute température, c'est à dire calcination, afin que seul le SiO_2 subsiste. Le produit sortant du four présente un aspect éffrité et de couleur blanchâtre.

. Malgré toutes les précautions prises, on ne peut éviter les pertes dues aux lavages, filtration et séchage. Cependant, nous avons essayé de les minimiser.

. Enfin, la solution d'acide chlorhydrique (1N) doit être préparée avec haute précision, puisque cette dernière joue un grand rôle dans l'analyse du silicate qui va servir pour les travaux ultérieurs.

1.3- Essais préliminaires sur les gels

1.3.1- Composition des gels dans le système ternaire



. Nous avons retenu pour la suite de notre étude, les valeurs moyennes suivantes calculées à partir du tableau n°5

$$\% \text{SiO}_2 = 20,42$$

$$\% \text{Na}_2\text{O} = 6,85$$

. Des valeurs de rapport $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$ ont été choisies afin de faire varier la composition finale des verres (voir tableau 6)

Tableau N°6: Différents rapports (B_2O_3 / Na_2O) dans la préparation des gels

| Numéro d'essai | Rapport B_2O_3 / Na_2O | Na_2O | B_2O_3 | SiO_2 | % | % | % | Vol (ml) |
|----------------|--------------------------|---------|----------|---------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| | | (g) | (g) | (g) | (poids) Na_2O | (poids) B_2O_3 | (poids) SiO_2 | H_3BO_3 (5 %) |
| 1 | 0,8 | 0,93 | 0,74 | 2,78 | 20,90 | 16,63 | 62,47 | 26,36 |
| 2 | 1,0 | 0,93 | 0,93 | 2,78 | 20,04 | 20,04 | 59,91 | 33,12 |
| 3 | 1,5 | 0,93 | 1,40 | 2,78 | 18,20 | 27,39 | 54,91 | 49,86 |
| 4 | 2,0 | 0,93 | 1,86 | 2,78 | 16,69 | 33,39 | 49,91 | 66,25 |
| 5 | 2,5 | 0,93 | 2,32 | 2,78 | 15,42 | 38,47 | 46,10 | 82,63 |
| 6 | 3,0 | 0,93 | 2,80 | 2,78 | 14,28 | 43,01 | 42,70 | 99,73 |
| 7 | 3,5 | 0,93 | 3,25 | 2,78 | 13,36 | 46,69 | 39,94 | 115,76 |
| 8 | 4,0 | 0,93 | 3,72 | 2,78 | 12,51 | 50,06 | 37,41 | 132,50 |

1.3.2- Méthodes de mesure du temps de gélification:

Plusieurs méthodes existent dans la littérature concernant l'obtention du temps de gélification, nous citerons les suivantes [5]:

1/ On peut situer le temps de gélification comme étant le moment où le gel permet de maintenir une fine baguette de verre qu'on y a enfoncée obliquement de façon à lui faire un angle de 20° environ avec la verticale.

2/ On peut considérer seulement l'aspect du gel, avant la fin complète de gélification, le gel se déforme sous l'inclinaison du moule. Le temps pour lequel le gel "prend" sera défini quand ce dernier ne présentera aucune déformation sous la même inclinaison.

3/ Une méthode qui rattache la prise du gel à la viscosité du système qui est défini par l'espacement dans le temps des gouttes du sol qui s'écoulent par un tube capillaire calibré sous une charge de liquide, d'une dizaine de centimètres.

4/ Une méthode simple, qui a été d'ailleurs adoptée pour nos expériences. Le temps de gélification τ_g est considéré comme étant celui qui s'écoule entre l'instant « zéro » où l'élément déstabilisant (acide borique dans notre cas) est mis en contact avec le silicate de sodium et l'instant « t » où le gel « prend ». Au début, il y a présence d'un tourbillon créé par l'agitateur magnétique, puis celui-ci disparaît subitement, le mélange liquide se fige et le gel est alors formé.

1.3.3- Préparation des gels au laboratoire

Les gels ont été préparés dans des moules rectangulaires de même surface. Afin de réaliser des gels de différentes compositions dans des conditions opératoires favorisant une meilleure gélification, nous nous sommes inspirés des travaux effectués précédemment sur les gels.

. Paramètres maintenus constant durant les expériences:

a) Dimension des moules [18]

Le choix des moules reste important, tel que, si l'on considère par exemple le type circulaire, alors les particules au centre du moule vont s'éloigner de celui-ci et créent à la fin de la gélification un gradient de concentration. Par contre, ce problème ne se pose pas ou du moins se minimise largement pour le type rectangulaire-carré où les particules s'éloignent du centre, cognent contre les faces latérales en créant des remous favorisant une meilleure homogénéité de la solution.

b) Température du bain marie [19]

D'après la littérature concernant ce paramètre, il est préférable d'effectuer les expériences sur les gels à des températures comprises entre 30°C et 45°C et cela dans le but de mieux maîtriser l'instant où le gel « prend ». Pour ce qui concerne nos essais préliminaires sur les gels, nous avons fixé la température à 40°C. Ce paramètre sera étudié en particulier comme étant un facteur influençant le temps de gélification.

c) Vitesse d'agitation du barreau magnétique

On sait que la vitesse d'agitation d'une solution est très liée à l'homogénéité de cette dernière, car une bonne agitation assure généralement un bon déroulement du processus voulu.

Après étalonnage de nos plaques d'agitation, nous avons fixé la vitesse d'agitation à 90 tr/mn, en faisant un essai dans un bain marie, avec le type de moule considéré et évidemment un barreau magnétique.

d) Volume de silicate de sodium

Le volume de la solution de silicate de sodium a été fixé à 10 ml dans le but d'obtenir un volume convenable de gel en fonction du type de moule utilisé ainsi que le volume de H_3BO_3 rajouté.

Pour les solutions en silicate de sodium, nous avons débuté avec des concentrations faibles de 12 % et 15 % en silicate de sodium pour les essais préliminaires, en se référant à ce qui a été fait par mes camarades traitant de la même étude [18].

1.3.4- Mode opératoire

Nos gels ont été préparés par déstabilisation de la solution de silicate de sodium dans laquelle a été introduite la solution d'acide borique à 5% (% poids).

Nous avons pris un volume donné de silicate que nous avons dilué de manière à obtenir la concentration voulue. La solution est mise dans un bain marie placé sur agitateur magnétique à une température constante de 40°C.

Le gel est bien formé quand la solution déstabilisée suit les transitions nécessaires: avant la formation du gel, la solution est d'abord bien limpide, puis progressivement elle devient opalescente.

Cette opalescence évolue et augmentant d'ampleur jusqu'à ce que le liquide commence par s'alourdir, et on a formation d'une gelée.

Les essais préliminaires sur les gels sont resumés dans le tableau N°7.

Tableau N°7: Préparation des gels à 12 % et 15 % en silicate de sodium

| % silicate (poids) | Rapport B ₂ O ₃ /Na ₂ O | τ_g | Aspect du gel |
|--------------------|--|----------|-----------------|
| 12 | 0,8 | / | Pas de gel |
| | 1,0 | 10 | Gel tremblotant |
| | 1,5 | heures | Pas de gel |
| | 2,0 | / | Précipité |
| | 3,0 | / | Pas de gel |
| | / | / | / |
| 15 | 0,8 | 8h | Gel homogène |
| | 1,0 | 10 h | Gel tremblotant |
| | 1,5 | 18 h | Gel translucide |
| | 2,0 | / | Précipité |
| | 3,0 | 24 h | Gel tremblotant |

1.3.5- Interprétation des résultats

Vu que les résultats obtenus pour les concentrations faibles en silicate de sodium sont plus ou moins insuffisants surtout du point de vue temps de gélification ' τ_g ' et aspect du gel, nous avons effectué un changement dans nos essais, à savoir, augmenter la concentration des solutions de silicate.

1.3.6- Acides comme déstabilisants de la solution de silicate de sodium

Le but de cet essai est de montrer qu'il existe différents acides capables de déstabiliser la solution de silicate, notamment les acides forts tels (Acide chlorhydrique, acide nitrique, acide sulfurique). Précisons que nous étudions ici, seulement l'effet de ces acides sur la gélification. Les acides cités plus haut sont à 1N.

a- Mode opératoire:

Un volume de 10 ml d'une solution à 20% en silicate de sodium est mis dans un moule placé sur agitateur magnétique. L'acide choisi est versé à l'aide d'une burette jusqu'à disparition du tourbillon créé par le barreau magnétique, le gel se forme et le volume d'acide versé est noté (voir tableau N°8).

Tableau N°8: Volume d'acide nécessaire à la déstabilisation.

| Acide | Volum (ml) |
|--------------------------------|------------|
| HCl | 32.7 |
| H ₂ SO ₄ | 21.8 |
| HNO ₃ | 38.5 |

b- Interpretation des résultats:

- A première vue, tous les acides choisis ont déstabilisé la solution de silicate de sodium en quelques minutes et le gel formé durcit très rapidement.
- Il faut noter que l'utilisation de ces acides seuls dans la solution de silicate de sodium va donner un système binaire Na₂O : SiO₂, puisque les ions Cl⁻, NO₃⁻ et SO₄²⁻ ne peuvent pas former un système connu avec le silicate de sodium.

Pour ce qui concerne notre étude, on a aussi déstabilisé le silicate de sodium par un acide seulement, notre but c'est de constituer le système Na₂O - B₂O₃ - SiO₂ et de pouvoir préparer un verre dans ce ternaire en étudiant tout ce qui peut influencer la structure du gel donc celle du verre correspondant.

Conclusion: Pour des solutions en silicate de sodium de 25 à 30 %, les gels sont obtenus quelques minutes après. Mais nous constatons que le gel se forme seulement pour des rapports en B₂O₃ / Na₂O ≤ 1,5. Pour des valeurs supérieures, le gel se forme bien avant que la quantité de H₃BO₃ nécessaire soit achevée et donc le gel ne correspond plus à la

composition fixée, et si l'on continue à rajouter le H_3BO_3 nécessaire le gel se dilue à nouveau dans la solution, ce qui n'est pas notre but.

Il peut arriver qu'au lieu d'obtenir du gel, on obtient un précipité et cela pour n'importe quelle concentration en silicate de sodium. Dans ces conditions, il est préférable de revoir le mode opératoire de la préparation du gel, c'est à dire, vérifier la température du bain marie, le goutte à goutte versé par la burette de H_3BO_3 ,...etc.

CHAPITRE II
PREPARATION DES GELS ET
ETUDE DES FACTEURS DE
GELIFICATION

II- Préparation des gels et étude des facteurs de gélification

Nous nous sommes intéressés à certains facteurs influençant le temps de gélification par faute de disponibilité des produits:

- 1- influence de la température
- 2- influence de la concentration de silicate
- 3- influence du type d'acide
- 4- influence des ions fluorures.

Des mesures de pH ont été prises pour une solution à 25% en silicate de sodium pour les différentes compositions du tableau N°6.

Tableau n°9: Valeurs de pH pour les différentes compositions du tableau n°6

| | | | | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| B_2O_3 / NaO_2 | 0.8 | 1 | 1.5 | 2.0 | 2.5 | 3 | 3.5 |
| pH | 6.5 | 5.5 | 5.0 | 4.5 | 4 | 3.5 | 3 |

II.1- Influence de la température

. Paramètres maintenus constant:

- 1- $B_2O_3/Na_2O = 1$
- 2- Vitesse d'agitation du barreau magnétique = 90 tr/mn
- 3- Solution de silicate à 25 %

II.1.1- Mode opératoire

La solution de silicate est mise dans un bain marie placé sur agitateur magnétique. A l'aide d'un thermomètre, on se fixe la température voulue et on s'assure qu'elle ne varie pas au sein de la

solution elle même. Le chronomètre est déclenché au même moment où l'on commence à verser la quantité d'acide borique nécessaire. On note alors le temps correspondant à la formation du gel. (Voir tableau N°10)

Tableau n°10: Influence de la température 't' sur le temps de gélification " τ_g "

| | | | | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|
| t (°C) | 16 | 26 | 30 | 37 | 40 | 45 | 50 | 62 |
| τ_g (mn) | 35,0 | 20,1 | 15,1 | 10,5 | 7,2 | 5,0 | 4,1 | 2,5 |

II-1-2 Interprétation des résultats:

Nous pressentons sur la figure n°8 l'influence de la température sur le temps de gélification.

Nous constatons que l'effet de la température est positif sur la vitesse de gélification vu l'allure de la courbe. Néanmoins, pour des températures supérieures à 60°C, le temps de gélification devient trop court pour pouvoir maîtriser la prise du gel. Ce résultat est attendu puisque un effet de chaleur produit parfois une bonne cinétique dans le sens voulu, de plus nous sommes en présence d'une substance colloïdale et la température favorise l'agglomération des particules du sol.

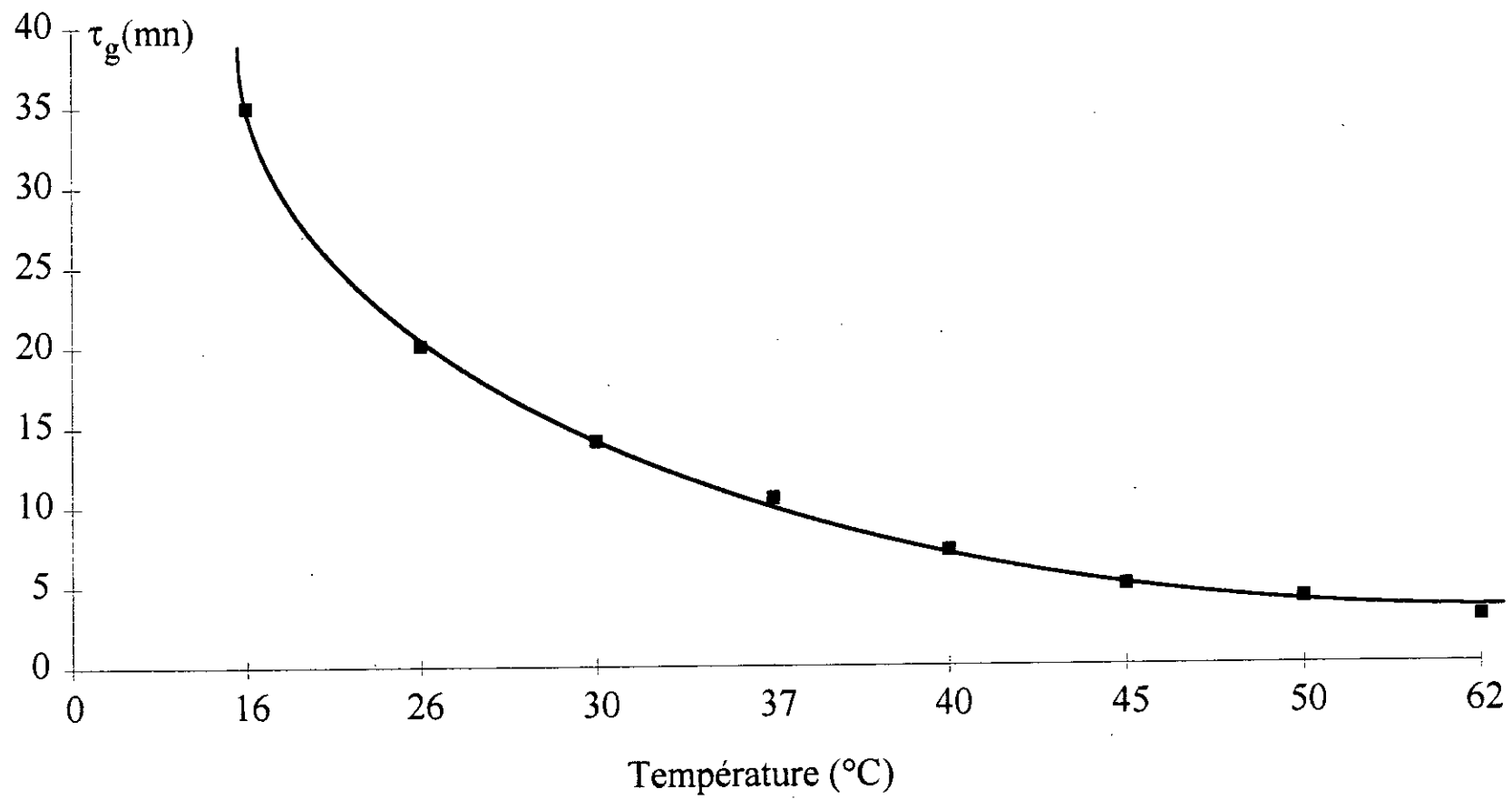


Fig 8 : Influence de la température sur le temps τ_g de gélification.

II-2- Influence de la concentration de silicate de sodium:

Paramètres maintenus constants:

1- Température du bain marie = 40 °C

2- vitesse d'agitation du barreau magnétique = 90 tr/mn

3- Rapport $B_2O_3 / Na_2O = 1$

Le mode opératoire pour cet essai étant le même que celui présenté en I-3-4.

Tableau n°11: Influence de la concentration 'C' du silicate de sodium sur le temps de gélification ' τ_g '.

| C % | 12 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
|----------|----|-----|----|------|-----|-----|-----|
| τ_g | - | 180 | 60 | 10,5 | 5,1 | 3,0 | 1,1 |

II-2-1 Interprétation des résultats:

La courbe donnée sur la figure n°9, présente une branche d'hyperbole présentant un palier vers les concentrations élevées en silicate. De plus pour des concentrations faibles la courbe devient asymptotique à l'axe des temps ' τ_g ' et le temps devient très grand.

Pour une concentration de 12 % et cela même après un temps considérable, il n'y a pas de gélification. Enfin le gel obtenu pour une concentration de 15 % est tremblotant.

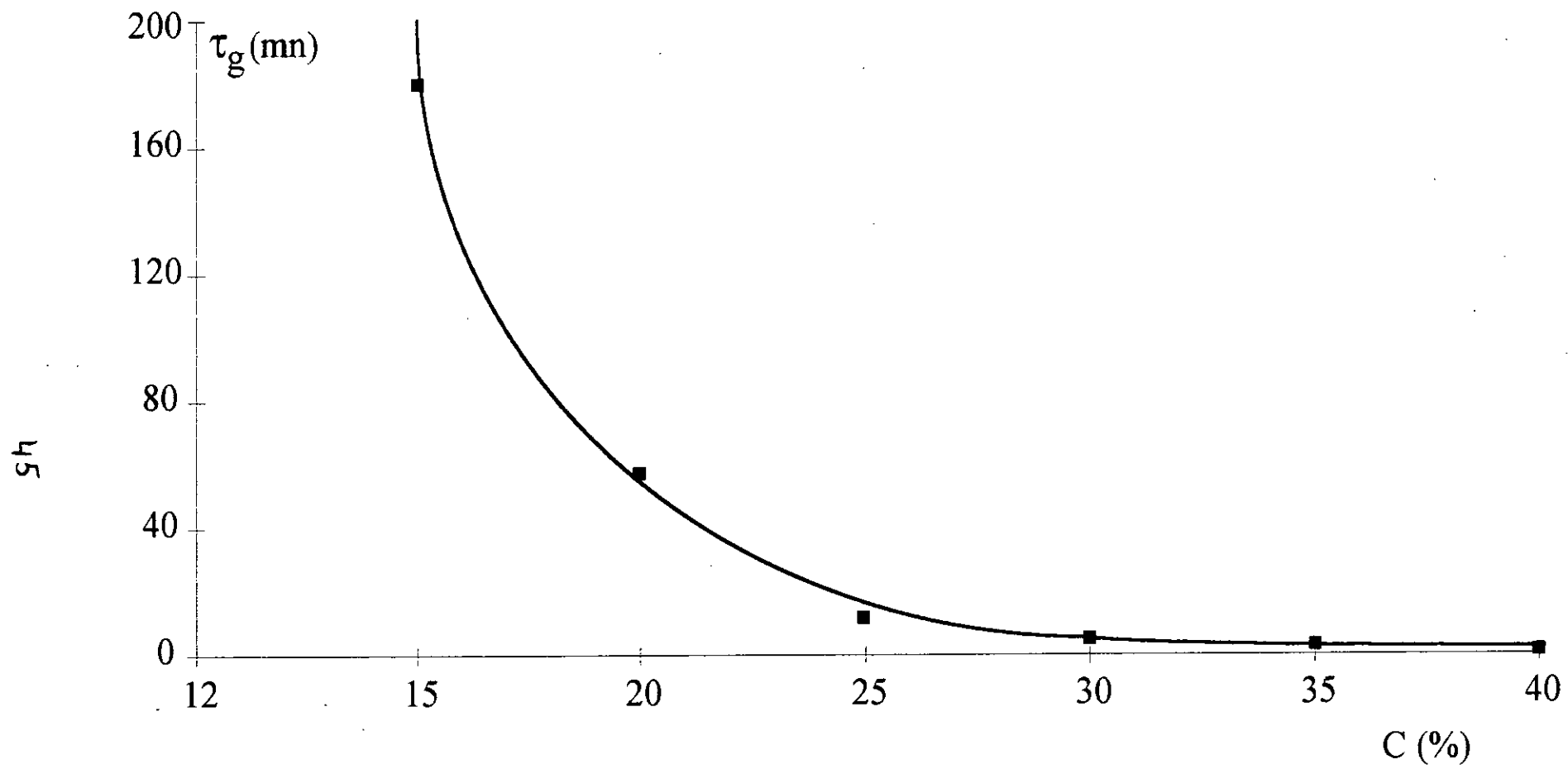


Fig 9 : Influence de la concentration C du silicate de sodium sur le temps τ_g de gélification.

II-3- Influence du type d'acide:

.Paramètres maintenus constants:

- 1- Température du bain marie = 40 °C
- 2- vitesse d'agitation du barreau magnétique = 90 tr/mn
- 3- Rapport $B_2O_3 / Na_2O = 1$
- 4- Solution à 25 % en silicate de sodium.
- 5- Les trois acides sont à 1N.

II-3-1 Mode opératoire:

En plus de l'acide borique comme déstabilisant de la solution de silicate de sodium, nous voulons étudier encore une fois, l'influence de quelques acides forts sur le " temps de gélification " dans le système $Na_2O - B_2O_3 - SiO_2$. Trois acides ont été utilisés à savoir les acides chlorhydrique, sulfurique et nitrique. A la solution de silicate de sodium est rajouté 3 gouttes d'acides forts, à l'aide d'un chronomètre on commence à noter le temps de gélification, depuis que la solution d'acide borique (5%) nécessaire au rapport considéré est versée, jusqu'à ce que le gel 'prend'. Les résultats sont résumés dans le tableau N° 12.

Tableau N°12: Influence du type d'acide sur le temps de gélification dans le système $\text{Na}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

| Solution d'acide | $\tau_g(\text{mn})$ |
|-------------------------|---------------------|
| HCl | 2,5 |
| H_2SO_4 | 2,1 |
| HNO_3 | 2,0 |

II-3-2- Interprétation des résultats:

Nous constatons que le temps de gélification varie peu d'un acide à l'autre, tout en diminuant comparativement à l'acide borique seul.

II-4- Influence des ions fluorures:

Paramètres maintenus constants:

- 1- Température du bain marie = 40 °C
- 2- Vitesse d'agitation du barreau magnétique = 90 tr/mn
- 3- Rapport $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} = 1$
- 4- Solution de bifluorure d'ammonium ($\text{NH}_4 \text{F} \cdot \text{HF}$) à 0,1 g/l.

II-4-1 Mode opératoire

Nous avons effectué les expériences avec des solutions de silicate de sodium à 12%, 15% et 30% en rajoutant des quantités variables en ions fluorures (par nombre de gouttes). Le temps de

II-5 Séchage des gels:

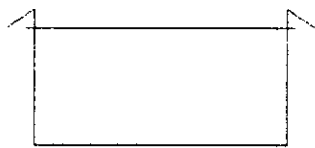
Nos gels ont été séchés de la même manière étalés sur du papier filtre, en suivant trois étapes [12]:

1^{ère} étape: Nous laissons les gels à température ambiante pendant plus de 48 heures, les gels gagnent en maturité et durcissent.

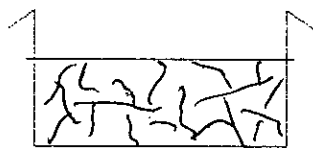
2^{ème} étape: Les gels sont ensuite séchés dans une étuve à une température de 50°C durant 48 heures. Les gels diminuent de volume, se rétrécissent et deviennent plus durs

3^{ème} étape: La température de l'étuve est réglée à 90 °C durant 48 heures, les gels se fragmentent alors en plusieurs morceaux secs.

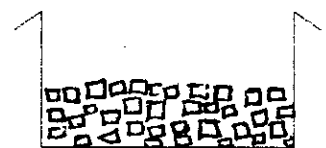
Le schéma ci-dessous illustre les trois étapes étudiées:



Gel juste après
formation



Fissure dans le
gel



Fragmentation
du gel

Interprétation

Après le séchage final des gels, on distingue deux formes de gels secs, l'un est transparent et présente un aspect brillant, l'autre blanc et opaque. Pourtant au cours de la formation du gel, celui-ci prenait une seule consistance et une couleur allant du translucide au blanc. On dira alors que l'homogénéité du gel a évolué durant l'étape de maturation et séchage.

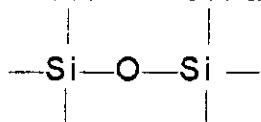
II.6- Etude de la déshydratation des gels

II.6.1- Introduction

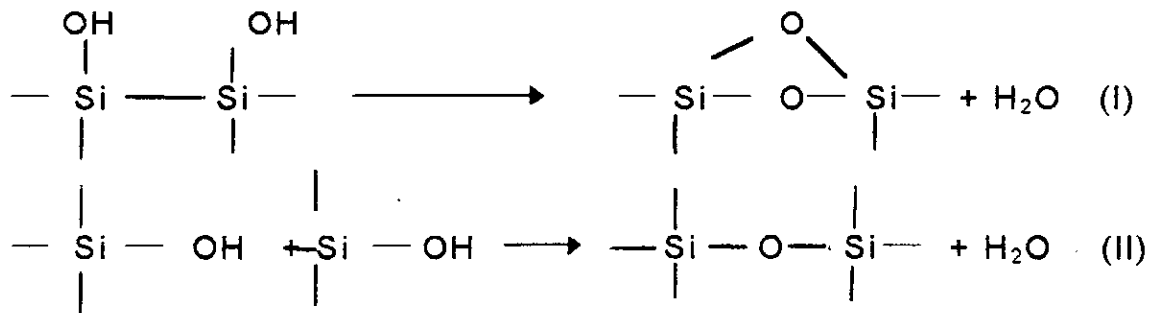
Jusqu'à ces dernières années, le phénomène de déshydratation paraissait résulter d'un processus de séchage à la surface du gel. Il constituait le moyen le plus direct pour aborder l'étude de la nature des groupements superficiels de ces corps.

Notre étude consiste en la mesure des quantités d'eau que libère le gel, en augmentant la température. Certains auteurs considèrent que jusqu'à une température de 150-200°C, la déshydratation est due au départ de l'eau physiquement adsorbée, alors que d'autres comme Beer et ses collaborateurs considèrent que dans cet intervalle de température, il ne subsiste que des

groupements OH OH à l'exclusion de toute eau moléculaire.



A plus haute température, la déshydratation résulterait alors de la condensation des hydroxyles avec formation de ponts siloxanes. Cette condensation pouvant s'effectuer entre deux groupements situés soit sur une même particule (I), soit sur deux particules voisines (II)



II.6.2- Mode opératoire

La méthodologie consiste à traiter comme il a été cité précédemment, les gels déjà séchés, de différentes compositions en silicates de sodium et de rapport en $B_2O_3/Na_2O = 1$ constant, dans un four réglée simultanément à 200, 400, 600 et 800°C. On introduit des échantillons de gel séchés et pesés dans différents creusets en porcelaines numérotés selon la composition considérée et surtout traiter vides au préalable pour une stabilité de poids. Les gels sortant du four sont introduits directement dans un dessiccateur afin de se refroidir convenablement.

Nous avons étudié la deshydratation pour différentes compositions de gels, dans le but d'essayer d'expliquer l'effet de cette deshydratation sur la quantité d'eau contenue dans les gels.

Tableau N°14: Résultats de la deshydratation des gels à 15 % en silicate, $B_2O_3/Na_2O=1$

| t°(C) | 200 | 400 | 600 | 800 |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| mi (g) | 0,3406 | 0,2496 | 0,1987 | 0,3564 |
| mf (g) | 0,3289 | 0,2335 | 0,1780 | 0,3174 |
| m = mi - mf (g) | 0,0117 | 0,0161 | 0,0207 | 0,0390 |
| %H ₂ O = m/mi x 100 | 3,43 | 6,45 | 10,41 | 10,94 |

Tableau N°15: Résultats de la déshydratation des gels à 20 % en silicate, $B_2O_3/Na_2O=1$

| $t^\circ(C)$ | 200 | 400 | 600 | 800 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| m_i (g) | 1,6129 | 1,0820 | 1,4485 | 1,1591 |
| m_f (g) | 1,5114 | 0,9688 | 1,2920 | 1,0320 |
| $m = m_i - m_f$ (g) | 0,0415 | 0,1132 | 0,1565 | 0,1271 |
| $\%H_2O = m/m_i \times 100$ | 2,57 | 10,46 | 10,80 | 10,96 |

Tableau N°16: Résultats de la déshydratation des gels à 25 % en silicate, $B_2O_3/Na_2O=1$

| $t^\circ(C)$ | 200 | 400 | 600 | 800 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| m_i (g) | 0,9067 | 1,1538 | 1,9644 | 2,4984 |
| m_f (g) | 0,8847 | 1,0678 | 1,7567 | 2,2315 |
| $m = m_i - m_f$ (g) | 0,0220 | 0,086 | 0,2077 | 0,2669 |
| $\%H_2O = m/m_i \times 100$ | 2,42 | 7,45 | 10,57 | 10,68 |

II.6.3- Interprétation des résultats

On peut interpréter nos résultats expérimentaux en s'appuyant sur les résultats trouvés par les chercheurs [20]. Toutefois, nous remarquons trois zones distinctes sur la figure n°10 pour les trois gels à 15 %, 20 % et 25% en silicate.

Il n'existe pas une grande différence concernant ce phénomène de déshydratation lorsqu'on fait varier la concentration du silicate de sodium, du moins c'est ce qu'on a constaté.

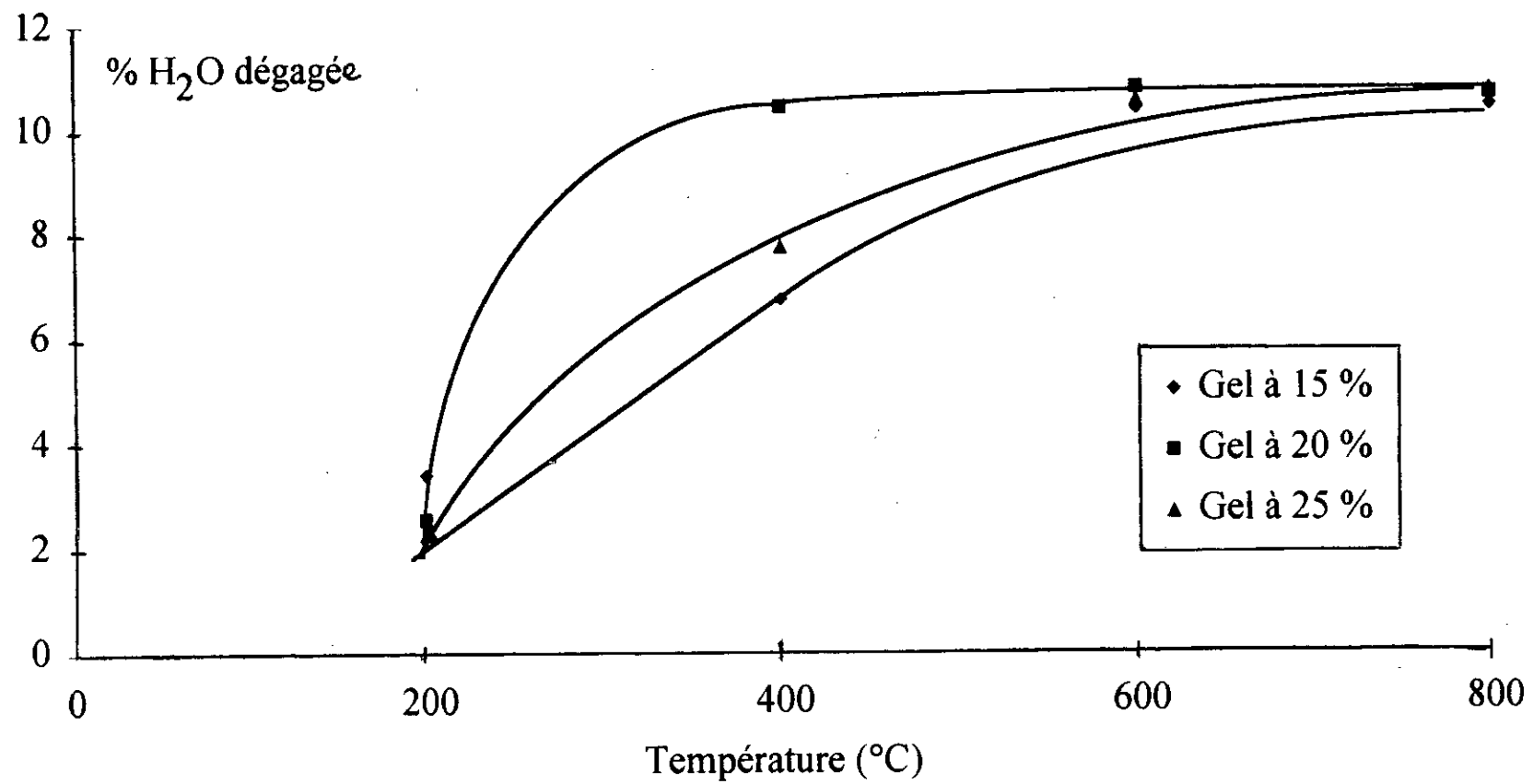


Fig 10 : Déshydratation des gels traités à différentes températures.

1^{ère} zone:

Jusqu'à 200°C, le départ d'eau s'effectue d'une façon continue. La perte d'eau correspond donc au départ d'eau physiquement adsorbée à la surface du gel. Néanmoins, à cette température, la perte d'eau est relativement importante pour le gel à 15 %, ceci est normal puisque la quantité d'eau qu'il contient est plus élevée.

2^{ème} zone:

Jusqu'à 600°C, la perte d'eau est remarquable. Ceci peut correspondre au départ des groupements hydroxyles liés entre eux par des liaisons hydrogènes puis ceux qui sont liés à des groupements silanols.

3^{ème} zone:

Cette zone est caractérisée par un palier puisque l'augmentation de la température ne produit aucun effet sur la perte de masse.

Nous constatons aussi qu'il y a déjà ramollissement de la masse traitée à 600°C et formation d'une phase fondue mais non homogène à 800°C. La perte de masse dans les deux derniers cas (20 % et 25 %) est tout de même importante pour une température allant de 600°C à 800°C, ceci est sûrement dû à l'échappement de la masse de gel hors des creusets, vu l'air circulant dans le four à haute température.

Sachant que cette méthode de déshydratation n'est pas très rigoureuse du fait qu'il y a toujours des erreurs dues à la manipulation puisqu'on ne peut pas éviter la prise de poids des creusets sortant du four par l'humidité ambiante. Pour cette raison nous avons pensé à l'analyse thermogravimétrique, méthode plus fine et plus sûre pour étudier la perte de poids d'un solide.

CHAPITRE III

**ANALYSE DES GELS PAR
THERMOGRAVIMETRIE, PAR
SPECTROSCOPIE I.R ET PAR
DIFFRACTION AUX RAYONS-X**

III.1 - Analyse des gels par thermogravimétrie

But:

On pense que la thermogravimétrie est un moyen plus rigoureux et plus sûr pour étudier la déshydratation de nos gels. Cette méthode permet à ces substances de perdre du poids progressivement et de façon continue au cours du temps suite à une augmentation de température contrairement aux méthodes classiques.

III.1.1 - Introduction à la thermogravimétrie (T.G)

Parmi les phénomènes physiques qui résultent d'une réaction chimique, la variation de poids est l'un des plus fréquents. La variation de température est mise à profit pour produire la variation de masse.

La thermogravimétrie est l'association de la pesée continue de substances participant à une réaction donnée avec une variation linéaire de température [21].

Dans cette méthode d'analyse, l'élévation de température imposée aux substances soumises à la pesée continue peut être de plusieurs centaines de degrés Celsius, il est alors indispensable que les substances ainsi échauffées ne se volatilisent pas de façon appréciable, on comprend pourquoi cette méthode est surtout employée pour étudier les réactions des solides considérés moins volatils que les liquides. Les réactions sans dégagement ni absorption de gaz ne peuvent être détectées par cette méthode, pour pallier à cet inconvénient, il est fréquent que les appareils de pesée continue soient couplés avec une cellule d'analyse thermique différentielle (A.T.D), un diffractomètre à rayons X, ...etc.

III.1.2- Technique utilisée et mode opératoire

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée à l'aide d'une thermobalance SETARAM type mtb.10⁸, constituée principalement de deux fours en matériau réfractaire fonctionnant à une température maximale de 1700°C. Un enregistreur du type potentiomètre électronique à diagramme déroulant permet d'enregistrer simultanément:

- la thermogravimétrie T.G
- La thermogravimétrie dérivée D.T.G
- La température T

L'échantillon de gel est finement broyé, pesé en très faible quantité à savoir 0,05 g et est introduit dans un creuset en alumine. Dans un autre creuset du même type, est placé l'échantillon de référence qui est l'alumine, choisie de manière à ne présenter aucune modification physico-chimique dans l'intervalle de température considéré.

La vitesse de chauffe est fixée à 10 deg/mn pour une programmation en température jusqu'à 1200°C.

III.1.3- Interprétation des résultats

Les figures 11 et 12 représentent les thermogrammes d'un gel à 20 % en silicate de sodium respectivement pour les rapports B₂O₃ / Na₂O de 1 et 1,5.

Sur les deux courbes de T.G respectives (voir figures 11 et 12), on constate la présence d'un pic intense dont le maximum est aux environs des 100°C, qu'on peut expliquer par une perte de masse maximum correspondante au séchage du gel.

Dans cette région de température, nous avons départ de toute eau d'inbibition et d'eau superficielle que le gel a pu adsorbé durant la pesée avant l'analyse et son introduction dans un creuset qui n'a pas été séché au préalable [22].

Au delà des 100°C, nous avons toujours une perte de masse mais plus faible que lors du séchage. Dans ce cas, les gels de silice mettent généralement en évidence deux formes d'eau dégagées suite à l'augmentation linéaire de température: la première eau s'évapore entre 150 et 200°C et qui consiste en une couche d'eau moléculaire dans les pores ouverts formés lors du séchage; la seconde eau s'évapore entre 200 et 700°C (voir figures 11 et 12 respectivement) et qui consiste en l'évaporation des molécules d'eau liées par ponts d'hydrogène à des groupes silanols, c'est ce qu'on appelle "eau de combinaison" [23].

Au delà de 700°C, la perte d'eau est liée avec le début de fusion. jusqu'à 900°C-1050°C, l'augmentation de température ne produit aucun effet sur la perte de masse qui est représentée sur les figures 11 et 12 par une courbe qui tend à s'aplatir puisque dans cet intervalle on a nécessairement la conversion de gel en verre et là, il est supposé qu'aucune trace d'eau ne subsiste. De plus, le résidu recueilli en fin d'analyse se présentait sous forme d'une masse vitreuse transparente et très homogène.

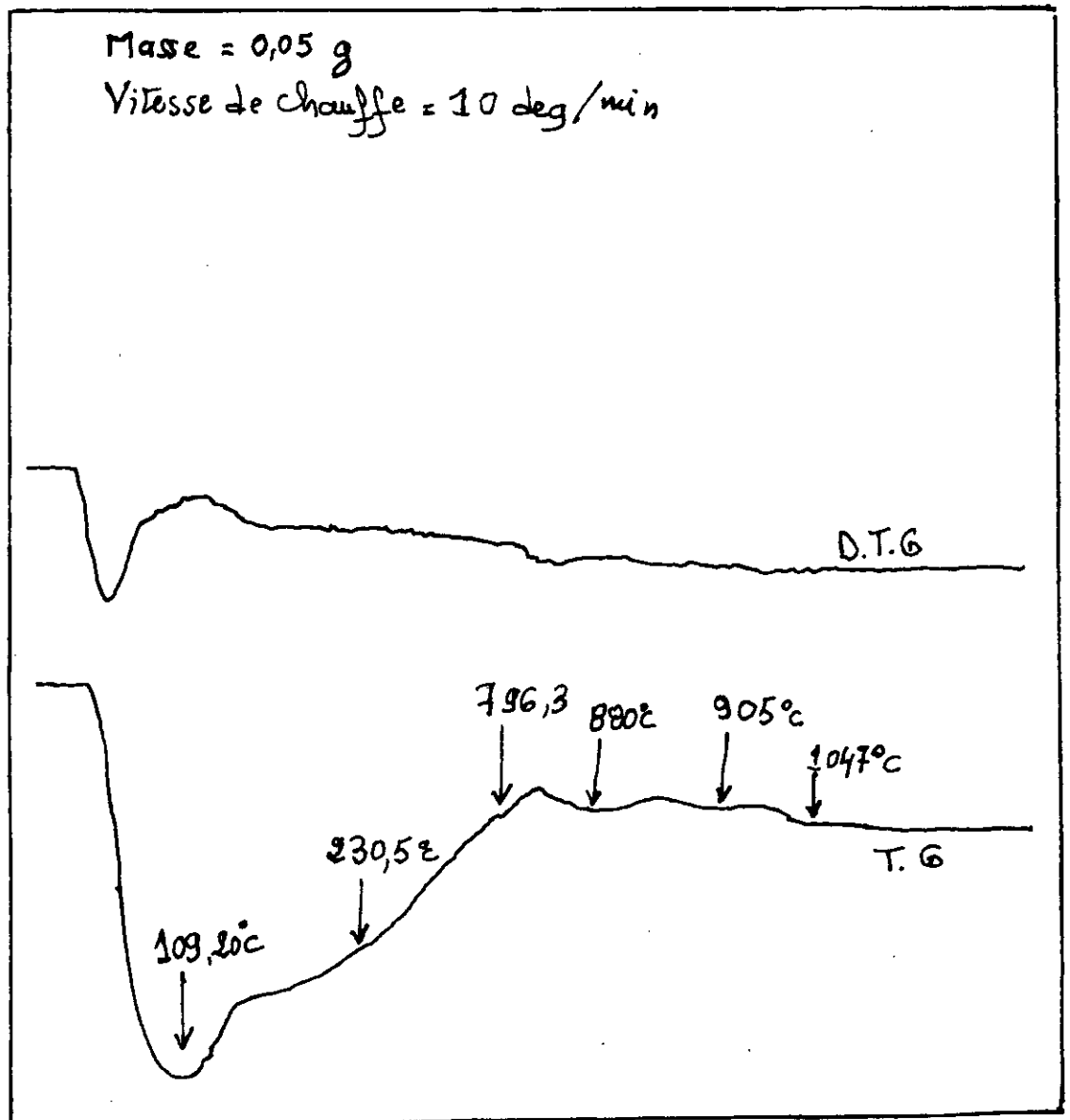


Fig 11: Thermogramme d'un gel à 20% en silicate et ($B_2O_3/Na_2O = 1$).

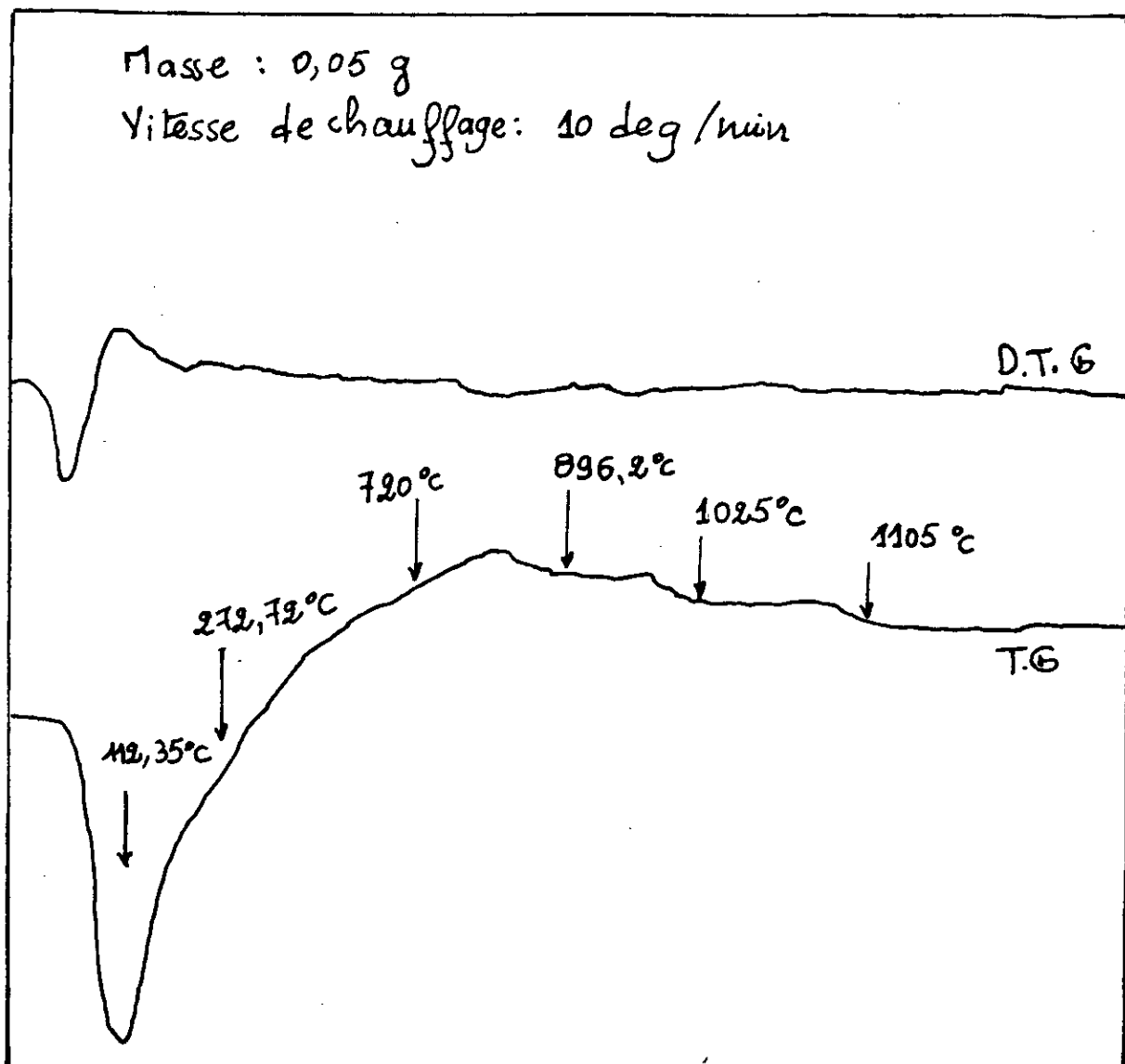


Fig 12: Thermogramme d'un gel à 20% en silicate et
($B_2O_3/Na_2O = 1.5$).

On remarque clairement sur les deux courbes de T.G des figures 11 et 12 respectivement, que l'intensité du pic aux environs des 100°C, diffère, tel que le pic sur la courbe de T.G du gel à 20 % et $B_2O_3 / Na_2O = 1$ (figure 11) est plus intense que celui du gel à 2 % et $B_2O_3 / Na_2O = 1,5$ (voir fig 12).

Ceci peut être expliqué par l'importance en volume de la phase borique par rapport à la phase silicique. Si la quantité de bore est plus importante (pour un rapport $B_2O_3 / Na_2O = 1,5$), alors la phase borique serait plus importante et la structure devient plus compact, d'où le pic moins intense sur la courbe T.G de la figure 12, comparativement, moins on a de bore (sous un rapport $B_2O_3 / Na_2O = 1$) et plus la phase borique tend à devenir moins compact et permettra donc une plus grande quantité d'eau évaporée, ceci est relative seulement du point de vue intensité des pics en début d'analyse thermogravimétrique.

III.2- Analyse des gels par spectroscopie infrarouge

III.2.1- Principe

Le principe est basé sur un faisceau de lumière infrarouge (le domaine spectral de l'infrarouge s'étend de 10^4 à $1,5 \cdot 10^5$ \AA) qui traverse l'échantillon à étudier. La lumière transmise par la cellule contenant l'échantillon est dispersée par un prisme ou un réseau qui est l'élément principal du monochromateur. Un détecteur qui est lui-même un thermocouple transforme le rayonnement en un signal électrique proportionnel à l'intensité du rayonnement [24].

Le signal est amplifié électroniquement et enfin, un dispositif permet d'enregistrer le spectre d'absorption sur un papier

qui se déroule. Le déroulement du papier est synchronisé avec le changement de la longueur d'onde à la sortie du monochromateur.

III.2.2- Mode opératoire

Nous avons utilisé un appareil de fabrication "Perkin ELMER" 983 "infra-red spectrophotometer", la gamme de fréquence s'étend de 4000 à 180 cm^{-1} avec changement de longueur d'onde automatique. Des pastilles KBr - produit ont été préparées de la manière suivante: 0,1 g de gel finement broyé mélangé à 10 g de KBr sec de haute pureté. A l'aide d'une presse hydraulique reliée à une pompe à vide, on comprime le mélange sous une pression de 10 tonnes/ cm^2 pendant 3 mn pour en tirer une pastille exploitable.

. Paramètres de travail de l'appareil

- * Résolution : 3,0
- * Ordinate mode % T
- * Noise filter : 1
- * Scan mode 4

III.1.3- Interprétation du spectre KBr pur

Le spectre I.R KBr pur a été enregistré et représenté sur la fig n°13. Le KBr a été séché jusqu'à 200°C, mais nous avons tout de même enregistré des bandes d'absorption de l'eau sous formes bien connues qui sont les suivantes: vers 3500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} .

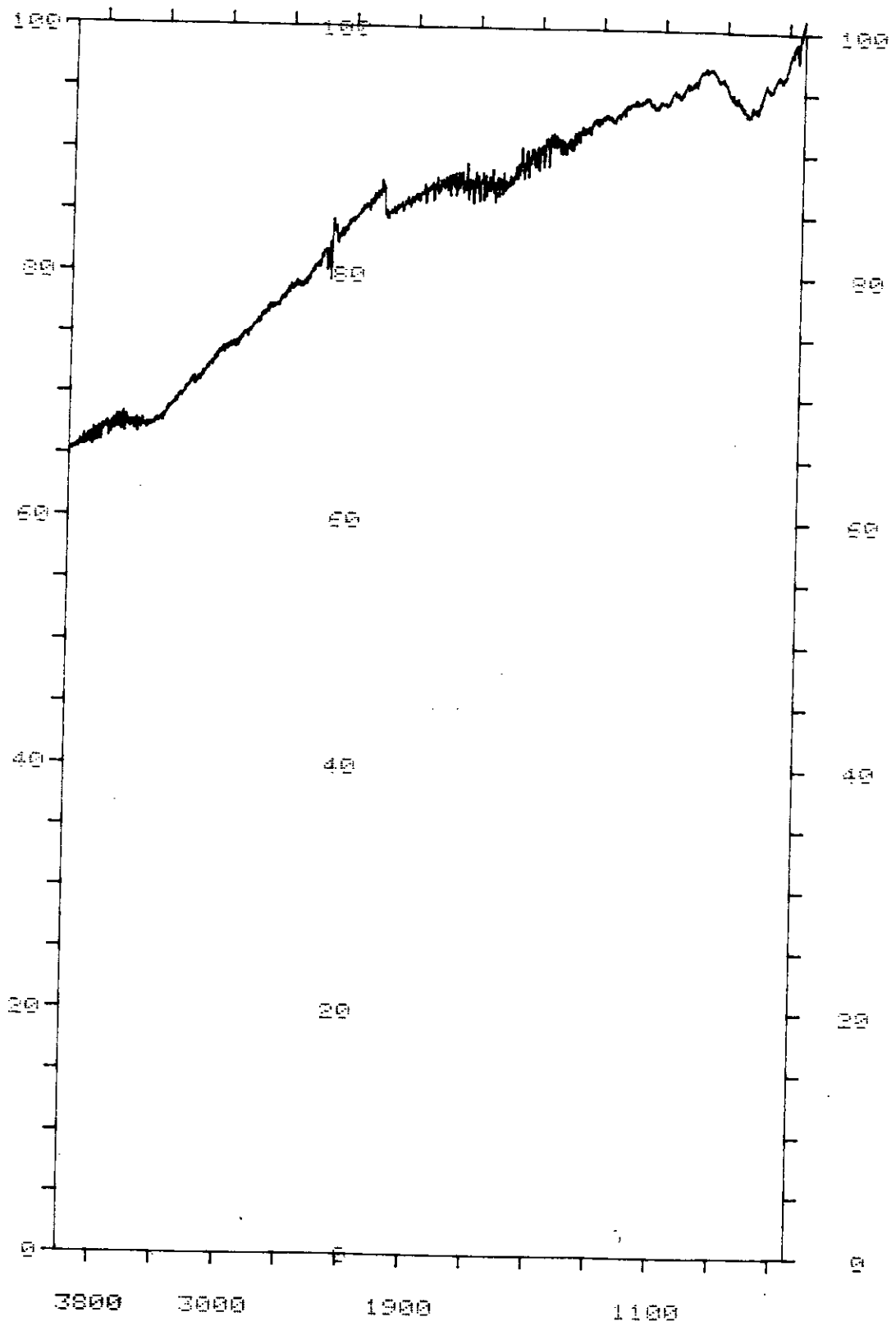


Fig 13: Spectre I.R du KBr pur.

Si on examine le spectre du KBr, on remarque que dans la région 800 cm^{-1} jusqu'à 1700 cm^{-1} , ce dernier ne présente aucune bande d'absorption. C'est justement dans cette région que seront probablement représentées les bandes d'absorption caractéristiques du gel, donc le KBr ne peut en aucun cas influencer l'étude infrarouge du gel sauf au niveau des bandes d'absorption de l'eau.

III.1.4- Etude du spectre de silice pure

Le spectre a été enregistré dans la région $4000 - 300\text{ cm}^{-1}$ où sont localisées les bandes principales d'absorption caractérisant la structure de la silice (voir figure n°14). Les plus importantes sont situées vers 1100 cm^{-1} , 800 cm^{-1} et 400 cm^{-1} .

. La bande assez intense aux environs de 1100 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'allongement asymétrique des liaisons Si-O. Cette dernière se déplace vers les courtes fréquences avec diminution du taux de silice, dans le cas contraire, le déplacement est vers les hautes fréquences où les liaisons Si-O dans les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ sont renforcées [13]

. La bande vers 800 cm^{-1} est liée à la structure en anneaux des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$, qui diminue d'intensité puis disparaît avec diminution du contenu de silice.

. La bande vers 470 cm^{-1} est due à la vibration de déformation de la liaison Si-O, qui s'élargit par contre avec diminution du taux de silice [24].

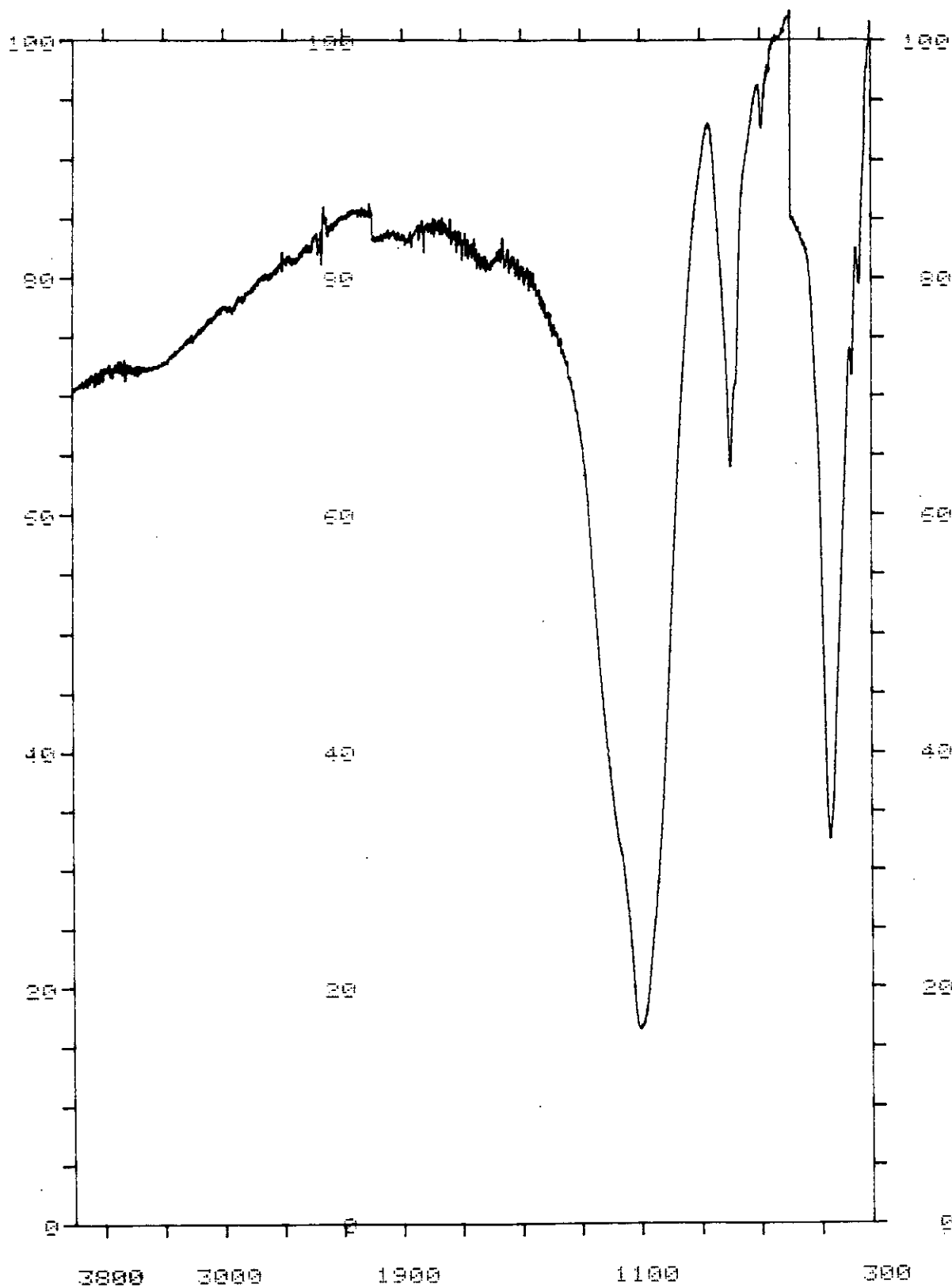


Fig 14: Spectre I.R de la silice pure .

III.1.5- Etude des spectres I.R des gels non traités de différentes compositions

On a enregistré des spectres I.R pour différentes compositions types de gels en faisant varier la concentration en silicate de sodium ainsi que le rapport B_2O_3/Na_2O de 0,8 et 1 puisque c'est les rapports pour lesquels nous avons eu de bon gels.

a) Nous présentons sur les figures N°15 et 16 les spectres de gels à 30% en silicate de sodium respectivement pour les rapports 0,8 et 1.

On constate sur les deux spectres respectifs, tout d'abord un massif centré vers 3500 cm^{-1} qui n'apparaissait pas sur le spectre de silice pure.

La bande aux environs de 800 cm^{-1} qui était visible sur le spectre de silice, diminue d'intensité et disparaît enfin en allant d'un rapport $B_2O_3/Na_2O = 0,8$ à un rapport 1, ce qui correspond exactement à la diminution de SiO_2 [20].

On remarque également, la naissance de nouvelles bandes vers 1360 et 1640 cm^{-1} et qui tendent à disparaître en allant du rapport $B_2O_3/Na_2O = 0,8$ au rapport 1. Par contre, la bande à 450 cm^{-1} s'élargit pour les mêmes rapports et dans le même ordre.

b) Sur les figures 17 et 18, sont représentées les spectres I.R des gels respectivement à 15% et 20 % en silicate de sodium pour un rapport constant de $B_2O_3/Na_2O = 1$.

Les deux spectres respectifs sont assez complexes mais se ressemblent largement du point de vue bandes d'absorption, c'est à dire que les deux types de gels absorbent dans les mêmes régions de longueurs d'onde. Le spectre représentatif du gel à 20 % (voir figure 18) présente des bandes d'absorption de plus grande intensité

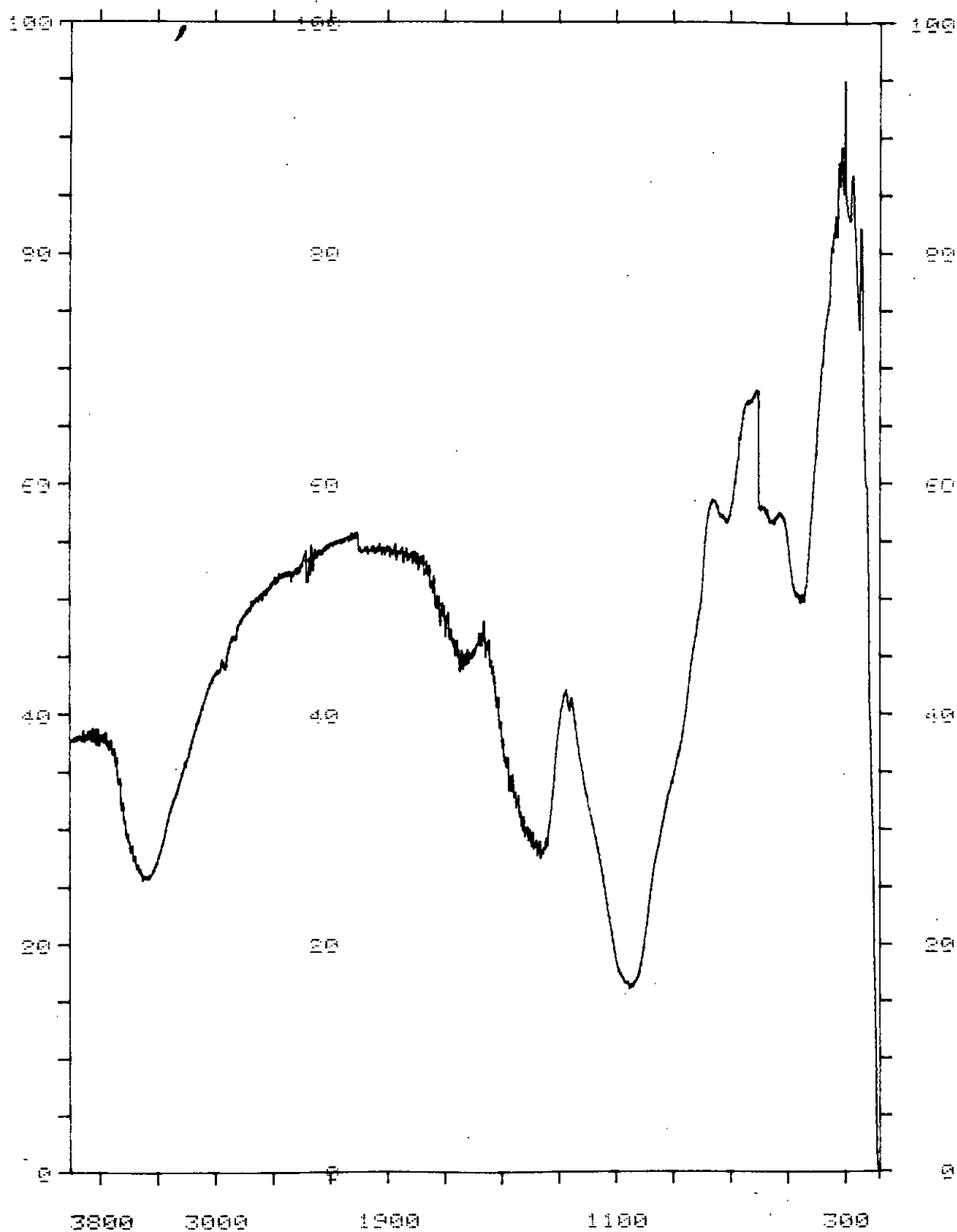


Fig 15: Spectre I.R d'un gel à 30% en silicate avec $(B_2O_3/Na_2O = 0.8)$ non traité.

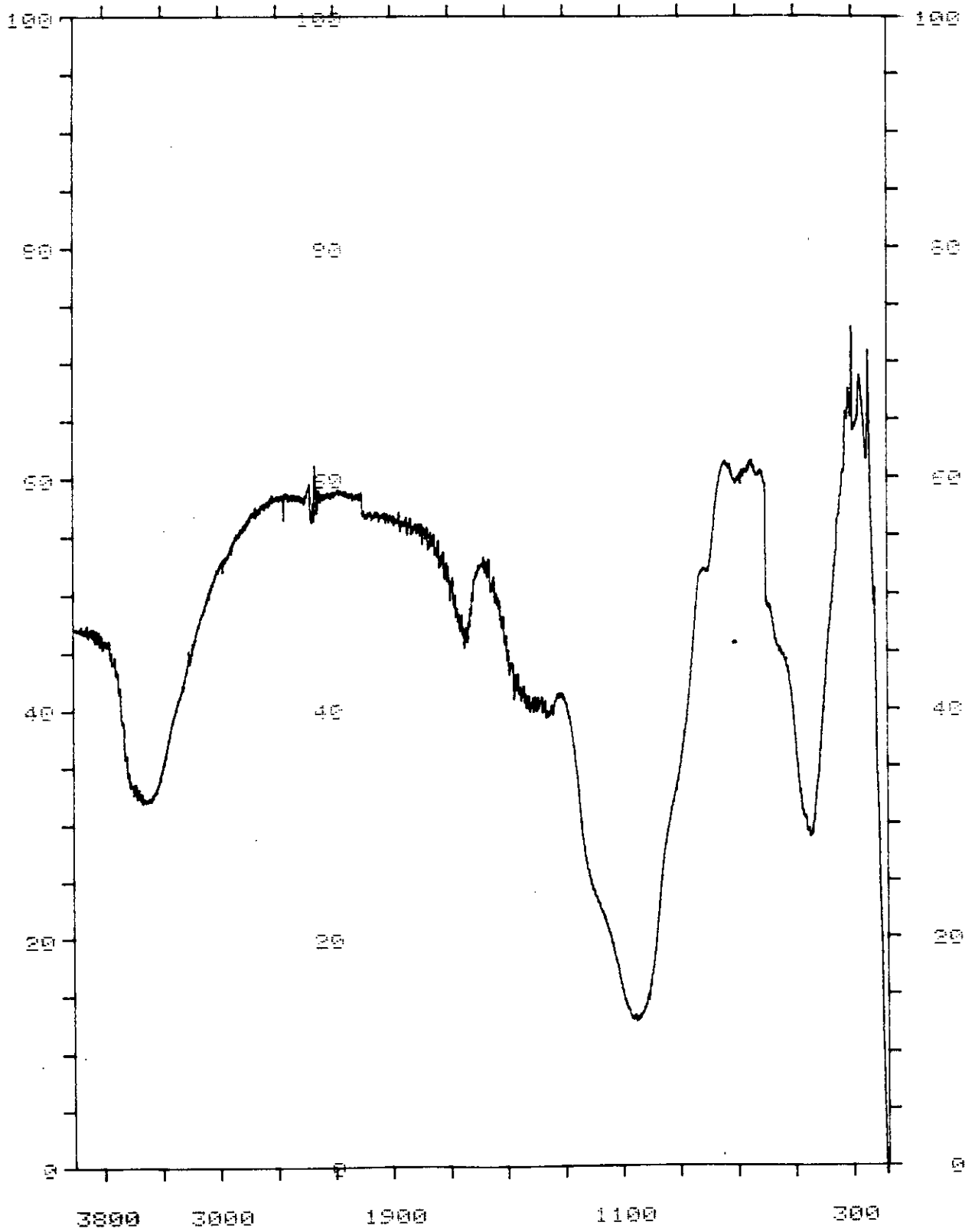


Fig 16: Spectre I.R d'un gel à 30% en silicate avec($B_2O_3/Na_2O = 1$), non traité.

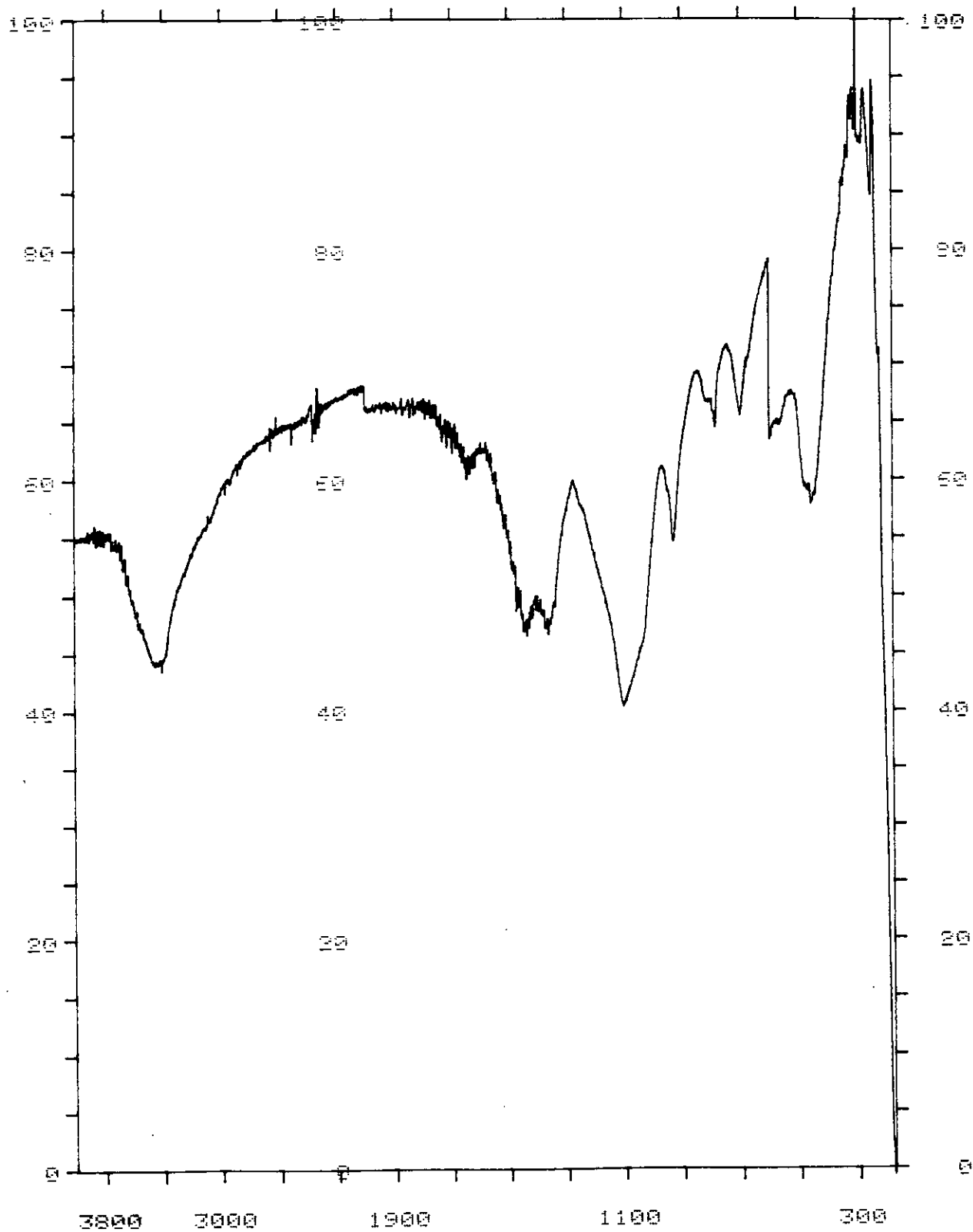


Fig 17: Spectre I.R d'un gel à 15% en silicate avec ($B_2O_3/Na_2O = 1$), non traité.

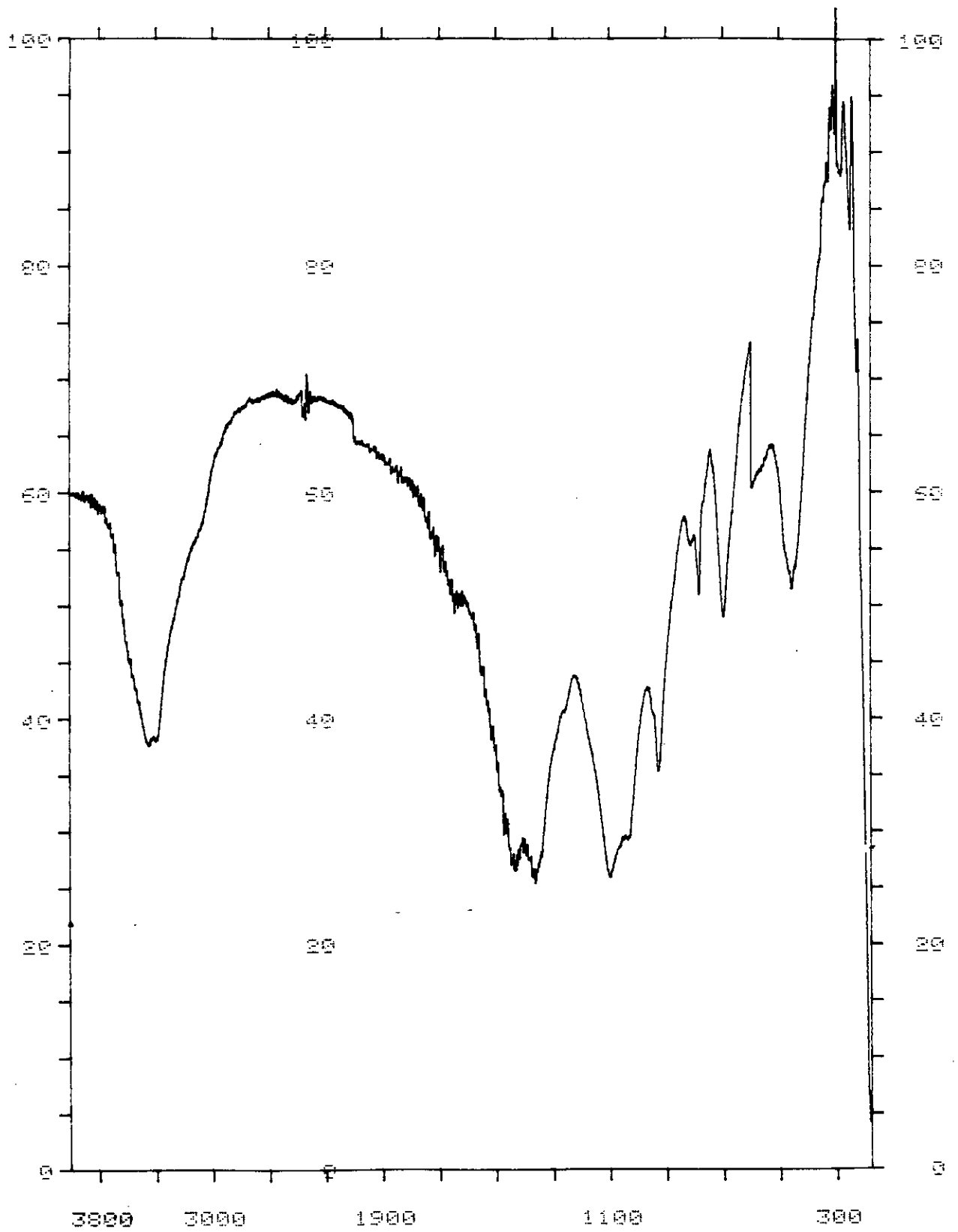


Fig 18: Spectre I.R d'un gel à 20% en silicate avec ($B_2O_3/Na_2O = 1$), non traité.

comparé au spectre du gel à 15% en silicate (voir figure 17), ceci peut être expliqué par le fait que la masse SiO_2 dans le gel à 20% est plus élevée que celle dans le gel à 15 %.

III.2.6- Etude des spectres I.R de gels traités à différentes températures

Les figures 19.a, 19.b, 19.c et 19.d présentent les spectres I.R de gels à 30 % en silicate de sodium avec $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 0,8$, traités respectivement à 200, 400, 600 et 800°C.

La comparaison de ces spectres montre que la bande aux environs de 3500 cm^{-1} , très importante sur la figure 15, diminue progressivement avec l'augmentation de température de traitement mais persiste cependant même pour une température de 800°C. Cette bande est en fait liée à la présence des liaisons Si-OH dans le gel; certains auteurs assignent que dans cette même région de longueur d'onde existe des liaisons B-OH dans le cas où le bore est formateur de réseau du gel. Au cours de la déshydratation, il y a d'abord départ des groupements OH liés au bore [26], et à très haute températures, c'est les groupements OH liés au silicium qui vont s'éliminer par formation de molécules d'eau.

La bande vers 1020 cm^{-1} , se déplace vers les hautes fréquences avec l'augmentation de température, c'est justement le cas du renforcement des liaisons Si-O dans les tétraèdres $[\text{SiO}_4]$.

La bande vers 800 cm^{-1} , ne figure sur aucun des spectres de gels traités qui est liée à la structure en anneaux des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$. Ceci peut être largement acceptable puisque des données dans la

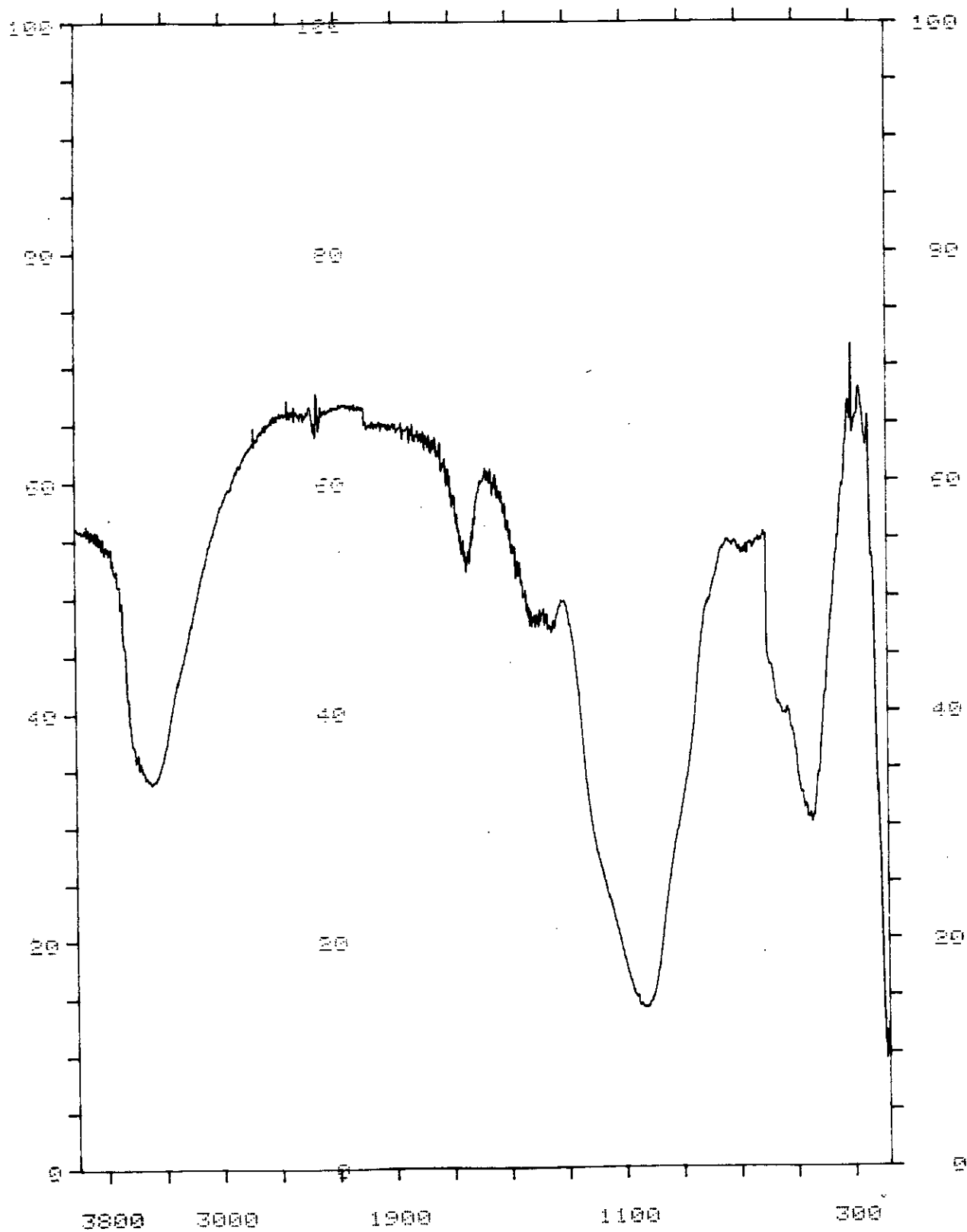


Fig 19.a: Spectre I.R d'un gel à 30% en silicate avec ($B_2O_3/Na_2O = 0.8$), traité à 200°C.

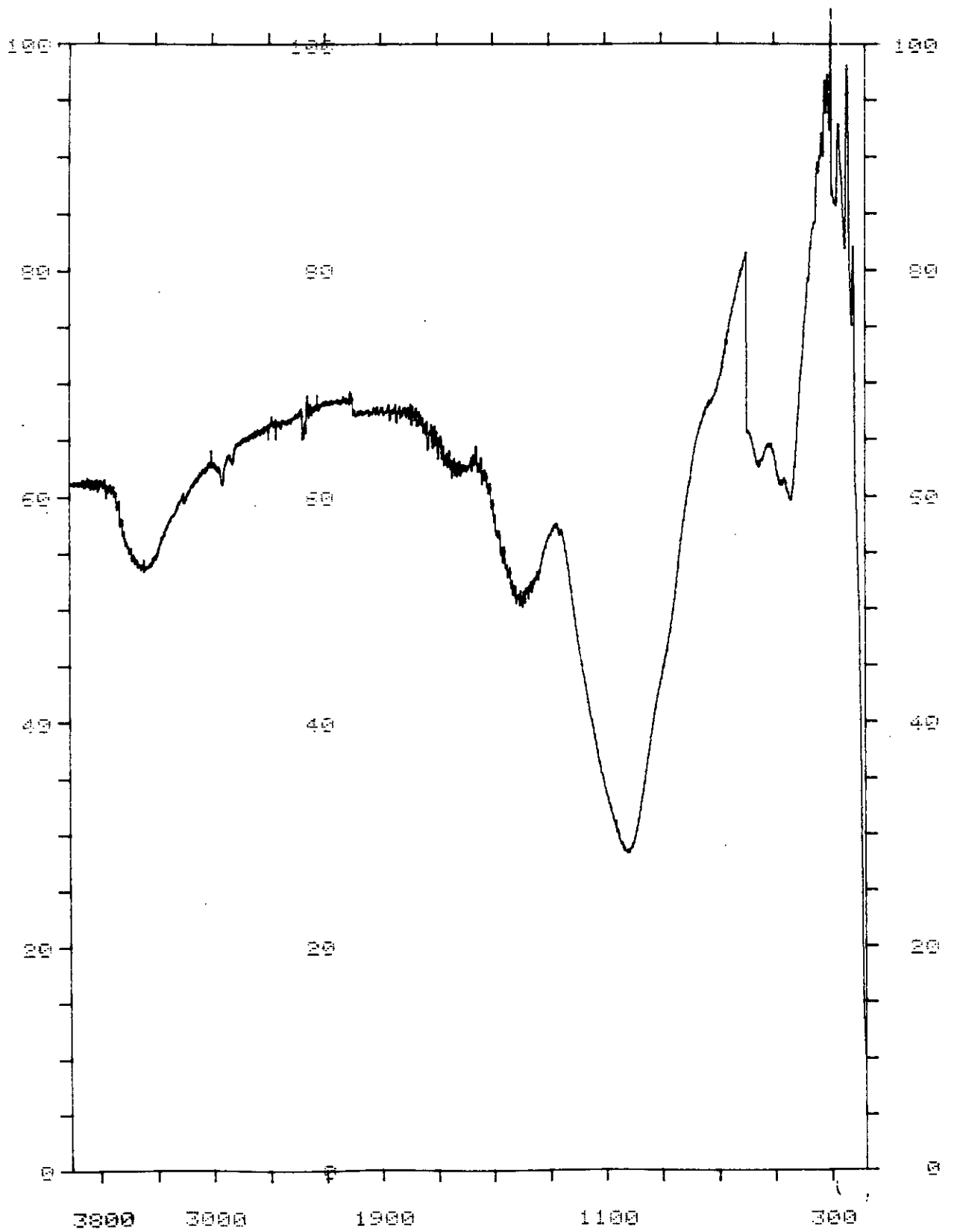


Fig 19.b: Spectre I.R d'un gel à 30% en silicate ($B_2O_3/Na_2O = 0.8$), traité à 400°C.

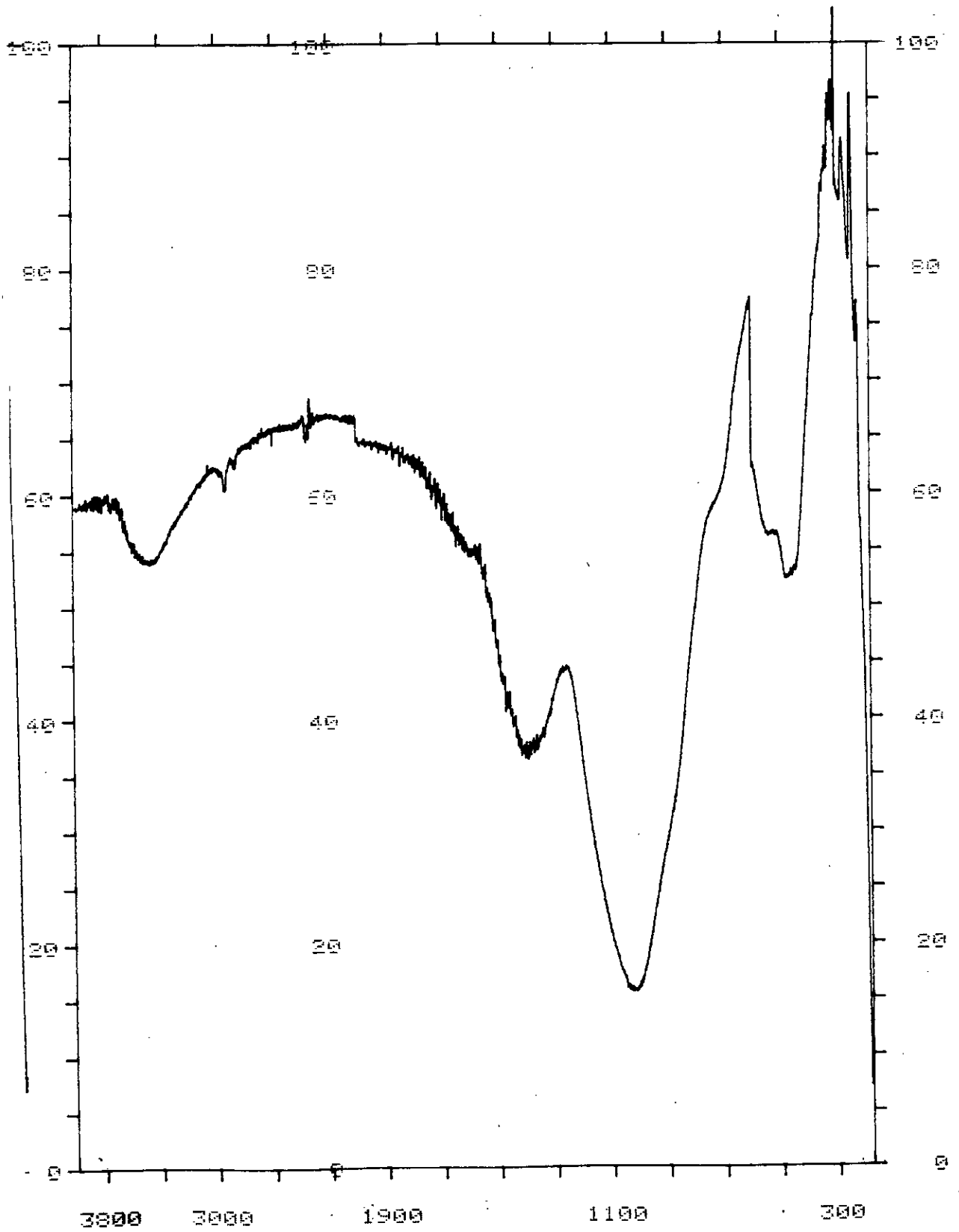


Fig 19.c: Spectre I.R d'un gel à 30% en silicate avec (B₂O₃/Na₂O = 0.8), traité à 600°C.

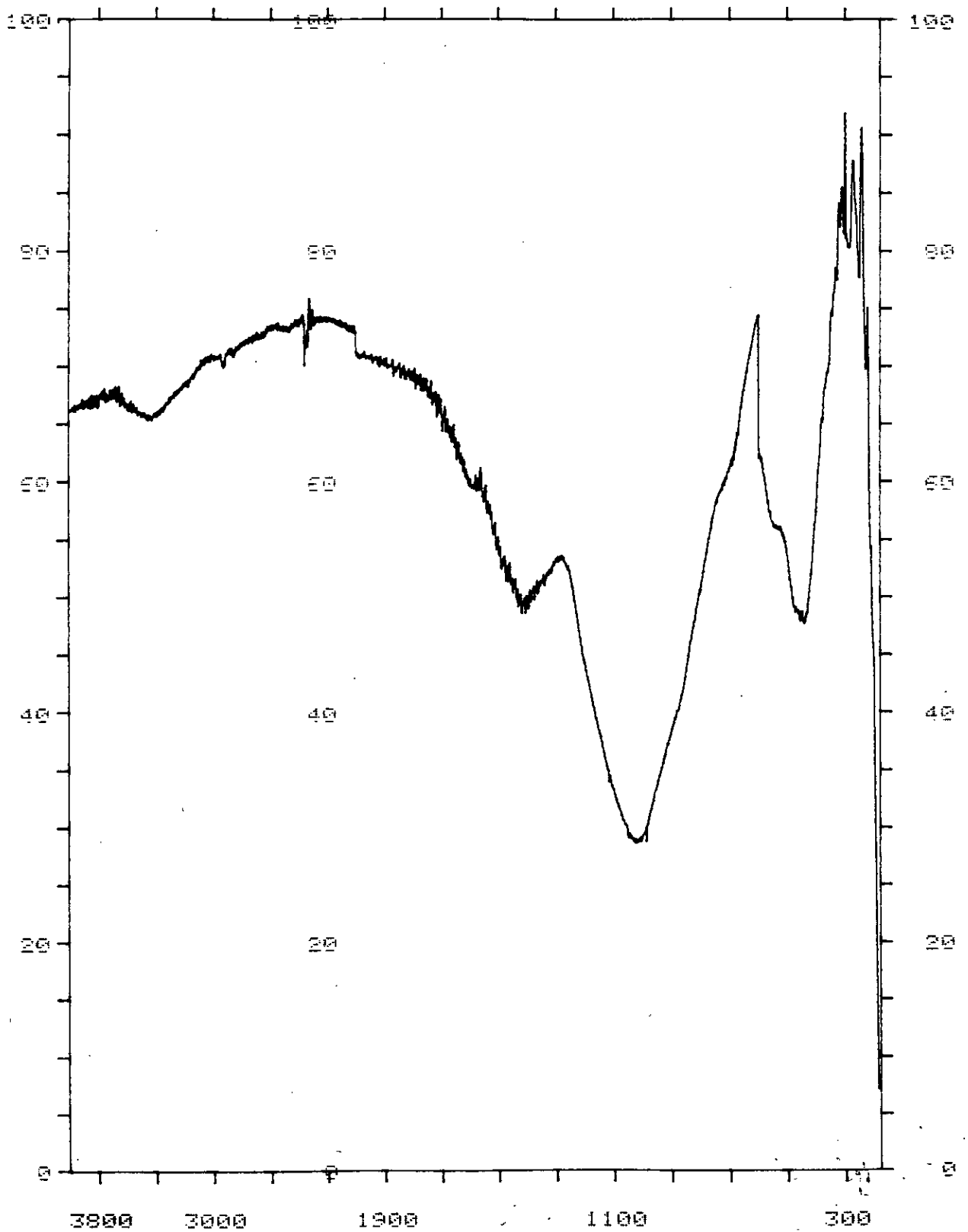


Fig 19.d: Spectre I.R d'un gel à 30% en silicate traité à 800°C.

littérature confirment que cette bande disparaît généralement dans l'intervalle de température 350-400°C [7].

On conclue donc qu'au cours de la déshydratation des gels, il y a eu changement dans la structure de ces derniers du fait qu'il y a eu renforcement des liaisons Si-O en raison de l'augmentation de température. Ceci nous laisse supposer qu'il se passe un arrangement entre les formateurs de réseaux c'est à dire le silicium et le bore (lorsque celui-ci n'est pas modificateur) après le départ d'eau et les gels deviennent donc plus compact et plus durs.

III.3- Analyse des gels par diffraction aux rayons X

But

Nous voulons vérifier l'intrusion de la cristallisation au niveau des échantillons de gels séchés dans l'intervalle de température de 50-90°C et/ou traités à haute température où l'on s'attend à une structure amorphe. On se sert souvent de rayons X pour fin d'identification, il s'agit alors d'enregistrer un spectre de rayons X "diffractogramme".

III.3.1- Principe

Dans un cristal, on peut tracer plusieurs familles de plans réticulaires, séparés l'un de l'autre d'une distance d propre à cette famille. Pour la majorité des composés, cette distance varie de 0,5 à 25 Å.

Lorsqu'on irradie ce cristal avec un faisceau monochromatique de rayons X ($\lambda = 1,5418 \text{ Å}$), ces plans se comportent comme des surfaces réfléchissantes [27]. Les rayons X provoquent une accélération du mouvement des électrons émis par un filament de

tungstène chauffé à haute température. Ces derniers à l'image d'une antenne, émettent un rayonnement incident. Si λ est la longueur d'onde du rayonnement, d la distance interréticulaire des plans; alors les incidences particulières sont celles pour lesquelles l'angle du rayonnement incident avec les plans réticulaires vérifient la relation de BRAGG:

$$2 d \sin \theta = \lambda$$

III.3.2- Technique utilisée

Nous avons utilisé un diffractomètre de marque "PHILIPS", possédant les caractéristiques suivantes:

- * Générateur PW 1830
- * Vitesse de balayage $V = 0,02 \text{ deg/s}$
- * Angle de balayage 2θ entre 5 et 65°
- * type de balayage pas à pas
- * Tube scellé sous vide renferment un filament de tungstène
- * Anode en Cu ; $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$

La technique expérimentale est basée sur une méthode dite "méthode des poudres" ou "méthode de Debye et Scheffer". Le solide est réduit en poudre extrêmement fine, il est alors pulvérisé de façon à obtenir un grand nombre de microcristaux orientés au hasard. Parmi la multitude de microcristaux, il existe un certain nombre qui ont l'orientation voulue pour qu'une famille de plans A, d'espacement d_A , remplissent les conditions de BRAGG.

III.3.3- L'identification d'un composé à partir de son film de rayons X

Une fois le diffractogramme enregistré, on choisit les trois raies les plus intenses par rapport à 100 % d'intensité. On tire alors l'ensemble des d caractéristiques du composé que l'on compare à divers ensembles de d pour des composés déjà connus en consultant l'index du fichier A.S.T.M (Rayons X). Lorsqu'on trouve une série de d qui coïncide parfaitement avec celle qu'on a observée, on peut conclure qu'il s'agit d'une seule et même substance [26].

III.3.4- Interprétation des résultats

Nous avons fait varier de la même manière que dans les analyses précédentes, la concentration en silicate de sodium ainsi que le rapport B_2O_3/Na_2O de 0,8 et 1 afin d'examiner l'évolution des phases cristallines et amorphes des gels préparés, séchés et traités thermiquement.

Un premier bilan satisfaisant a été fait une fois les spectres de rayons X des différents types de gels rassemblés, nous conduit à confirmer que les gels de silice présentent tous une même évolution qu'ils soient séchés, traités ou additionnés d'ions fluorures tel qu'ils se combinent de différentes manières pour donner à un certain degré de température une phase cristalline synthétique et à température plus élevée une phase amorphe.

a) Interprétation du diffractogramme d'un gel de silice à 15 % en silicate avec $B_2O_3/Na_2O = 0,8$

La figure 20.a représente le spectre R.X d'un gel à 15 % en silicate séché dans l'intervalle de température de 50-90°C. La consultation des fichiers A.S.T.M a révélé la présence de deux phases superposées, une phase cristalline présentant des pics et une phase amorphe en dessous sous forme d'une bosse.

La phase cristalline a été identifiée comme étant un minéral connu sous le nom de "SBORGITE synthétique" de formule chimique $NaB_5O_8 \cdot 5H_2O$. On peut tenter d'expliquer ce fait par la combinaison entre les différents composants du gel (bore, sodium et eau) tel que le sodium considéré comme favorisant la cristallisation peut se combiner avec le bore et la quantité d'eau restante dans le gel après séchage pour donner le composé précédent [13].

La silice par contre, est supposée présente en entier dans la phase amorphe puisqu'aucune raie la caractérisant (sous forme de quartz, cristoballite, tridimite,...etc.) n'a été enregistrée dans la phase cristalline.

La figure 20-b représente le spectre R.X du gel à 15% en silicate séché dans l'intervalle de température de 50-90°C mais additionné d'ions fluorures (3 gouttes). Nous avons observé le même type de diffractogramme avec les mêmes valeurs de d et de λ .

Les figures 20.c et 20.d représentent les spectres R.X d'un gel à 15% en silicate séché dans le même intervalle de température que précédemment, puis traité respectivement à 400°C et 800°C. Pour ces derniers (voir figures 20.c et 20.d) aucune phase cristalline n'a été enregistrée, donc l'augmentation de température produit un effet considérable sur la structure du gel du fait qu'on a une phase

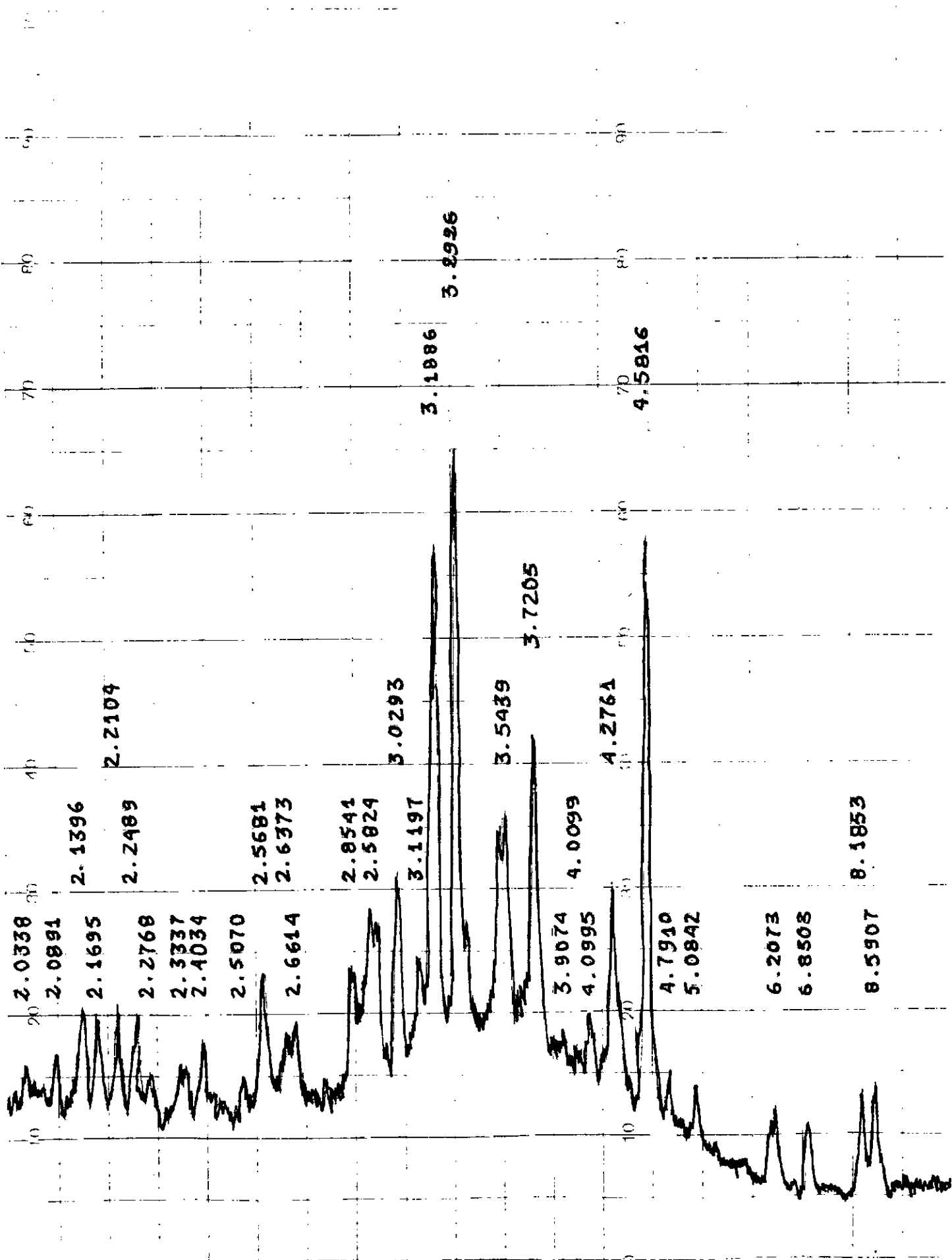


Fig 20.a: Diffractogramme d'un gel à 15% en silicate
($B_2O_3 / Na_2O = 0.8$) séché dans l'intervalle 50 - 90°C.

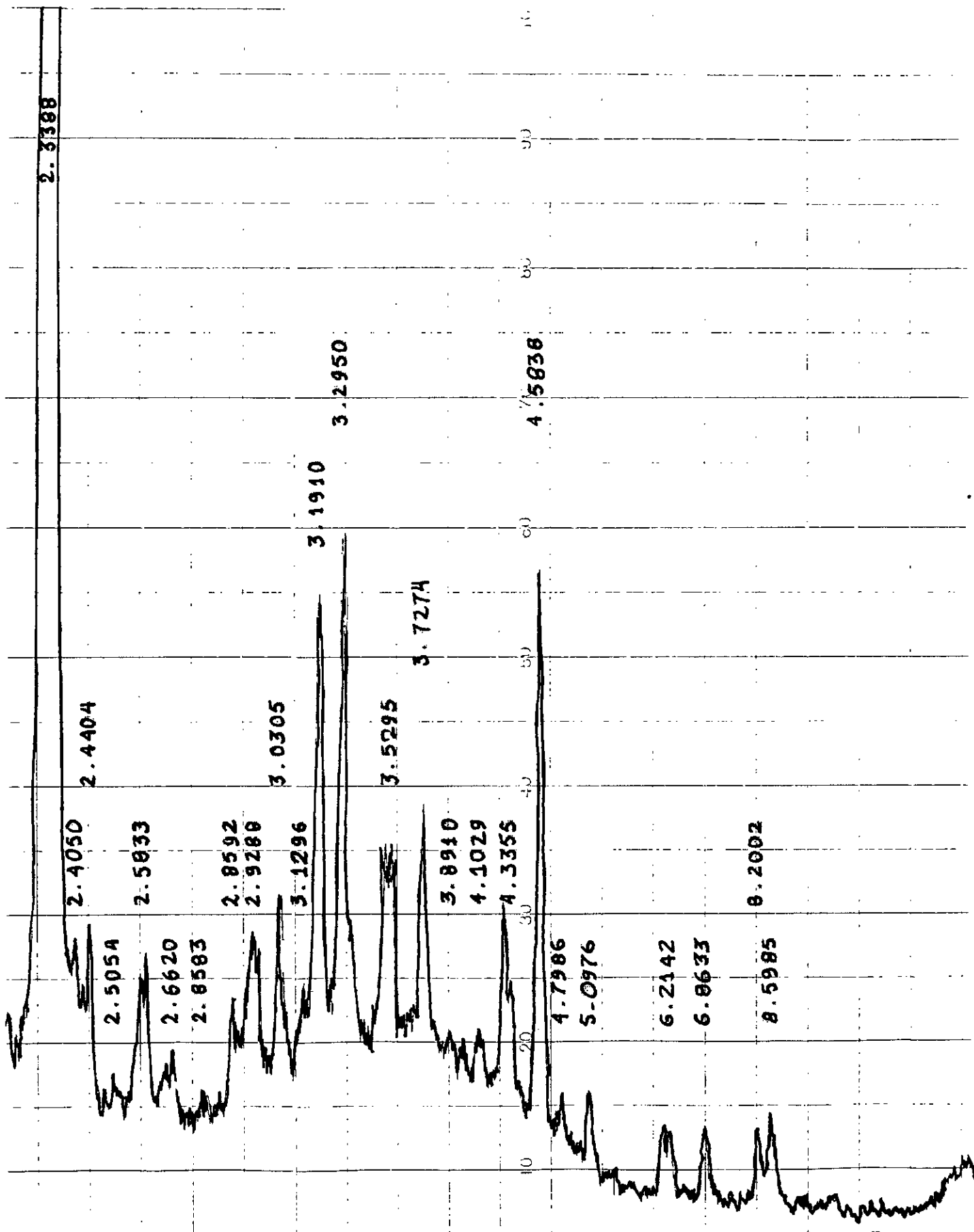


Fig 20.b: Diffractogramme d'un gel à 15% en silicate de sodium
 $B_2O_3 / Na_2O = 0.8$ séché dans l'intervalle 50 - 90°C avec
 ions fluorures.

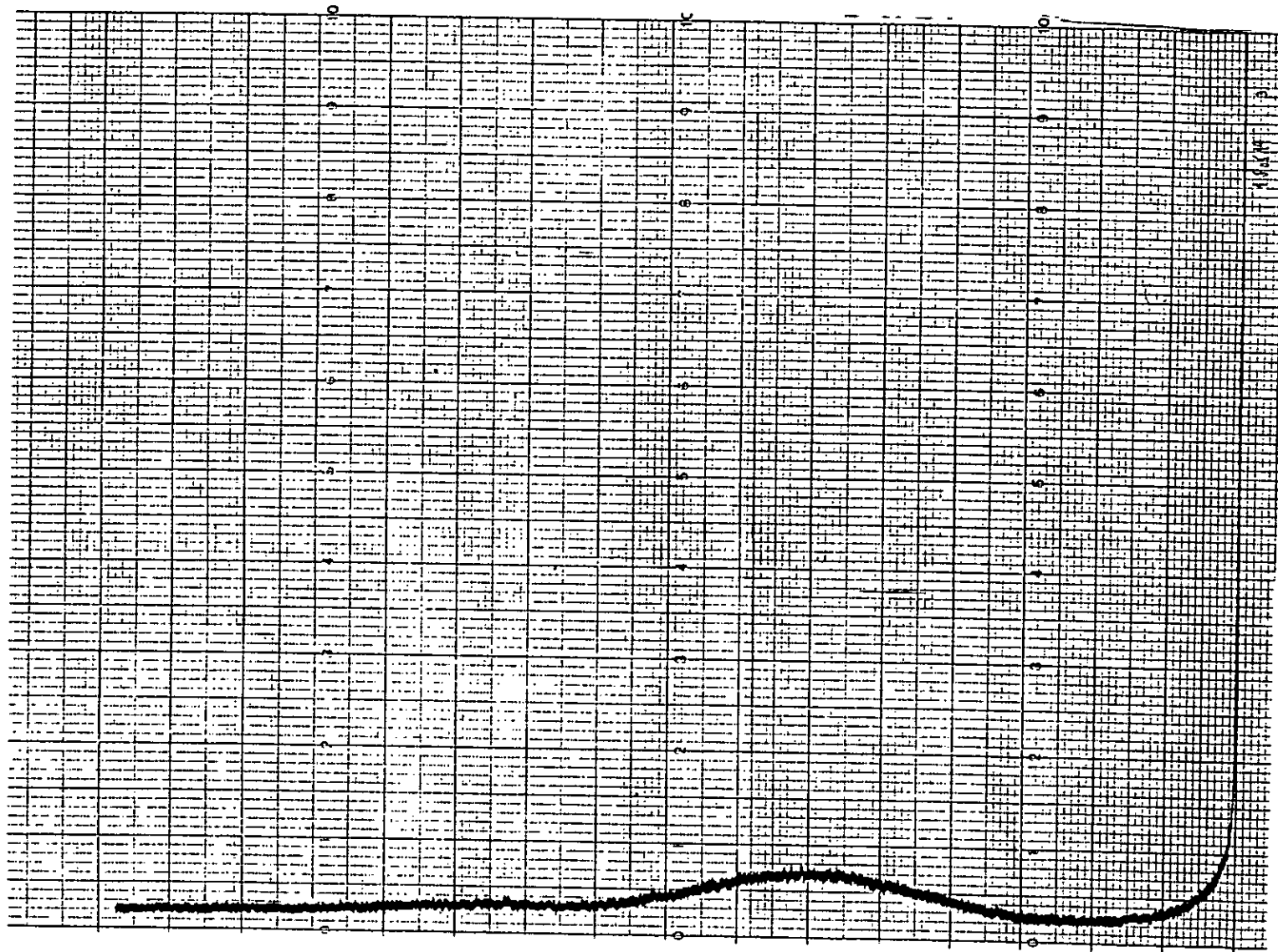


Figure 20.c: Diffractogramme d'un gel à 15 % en silicate B_2O_3 / Na_2O
= 0,8 séché puis traité à $400^\circ C$

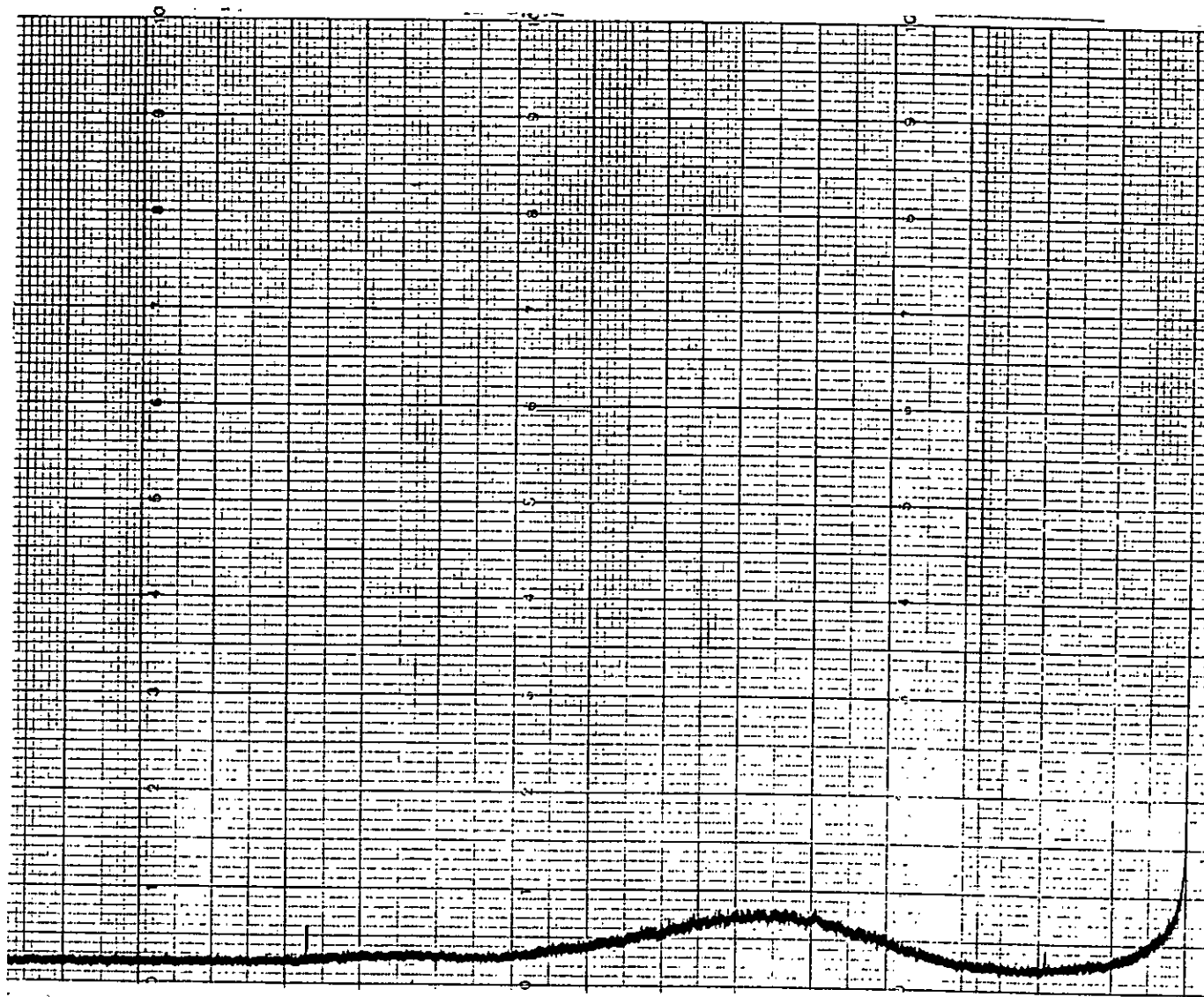


Figure 20.d: Diffractogramme d'un gel à 15 % en silicate B_2O_3 / Na_2O
= 0,8 séché puis traité à $800^\circ C$

amorphe. Ceci explique qu'à partir de la température de 400°C, la structure du gel de silice est amorphe et jusqu'à 800°C, la présence de cette phase confirme l'observation d'une masse vitreuse lors du traitement thermique à cette dernière.

b) Bilan récapitulatif des résultats de diffraction R.X pour les différentes compositions de gels

Nous donnons dans le tableau n°17, le récapitulatif des résultats d'analyse par R.X des différentes compositions de gel.

Q: Quartz

C: Cristobalite

Tableau n°17: Récapitulatif des résultats de rayons X

| Rapport B_2O_3/Na_2O | Echantillon | Traitement préalable | Figure | Forme de la phase cristalline | Forme de la phase amorphe |
|---------------------------|----------------------------|---|--------|--|-----------------------------------|
| 0,8 | 15 % en silicate de sodium | Séché dans l'intervalle 50-90°C | 20-a | $NaB_3O_8 \cdot 5H_2O$ 'Sborgite synthétique' | / |
| | | Séché dans l'intervalle de température de 50-90°C avec ions fluorures | 20-b | $NaB_3O_8 \cdot 5H_2O$ | / |
| | | Séché puis traité à 400°C | 20-c | / | Structure distincte amorphe C - Q |
| | | Séché puis traité à 800°C | 20-d | / | Structure distincte amorphe C |
| 1 | 15 % en silicate de sodium | Séché dans l'intervalle 50-90°C | 21-a | $NaB_3O_8 \cdot 5H_2O$ 'Sborgite' synt | / |
| | | Séché puis traité à 400°C | 21-b | / | Structure 'amorphe' distincte C-Q |

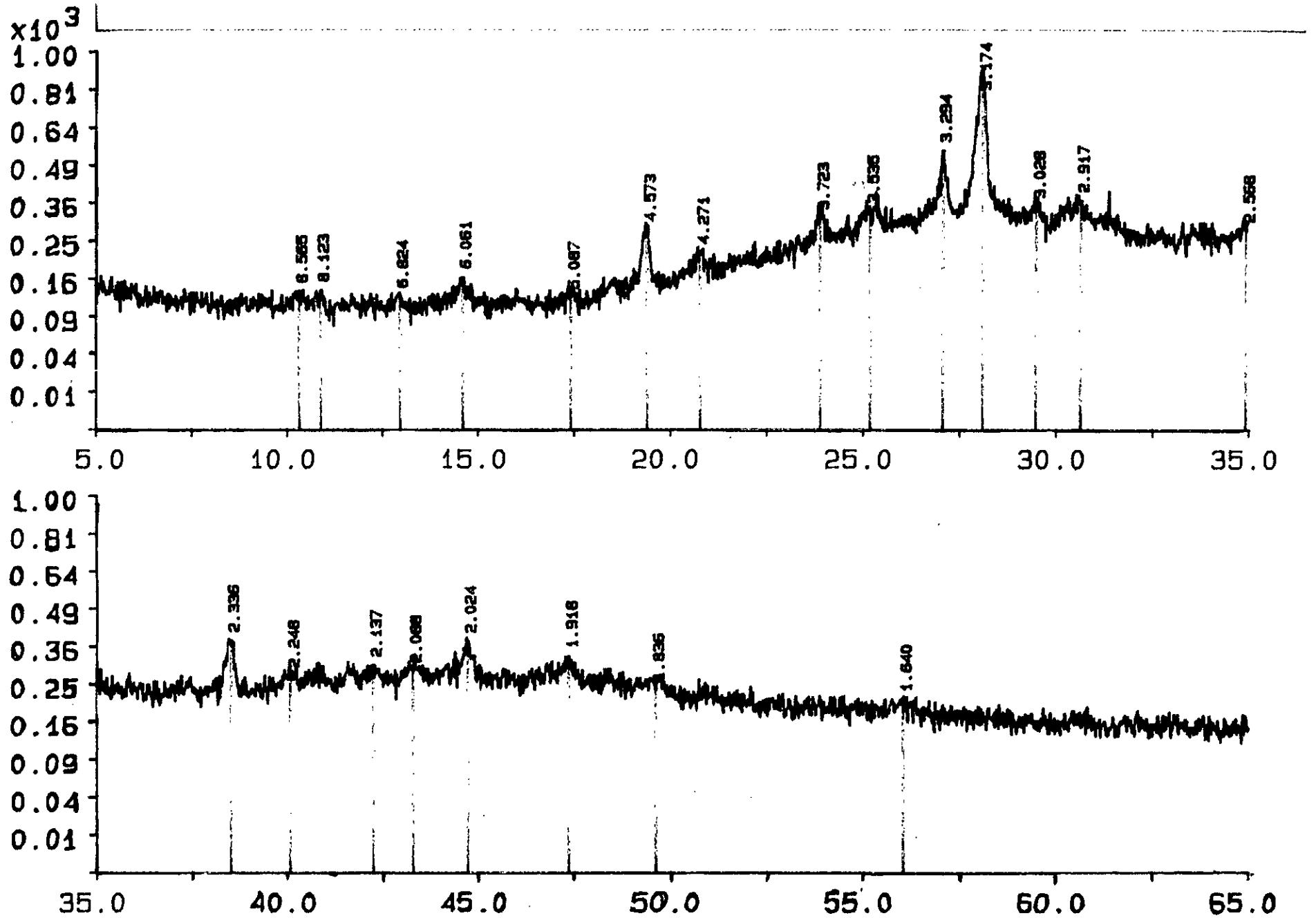


Fig 21.a: Diffractionogramme d'un gel à 15% en silicate ($B_2O_3/Na_2O = 1$) séché à 50-90°C.

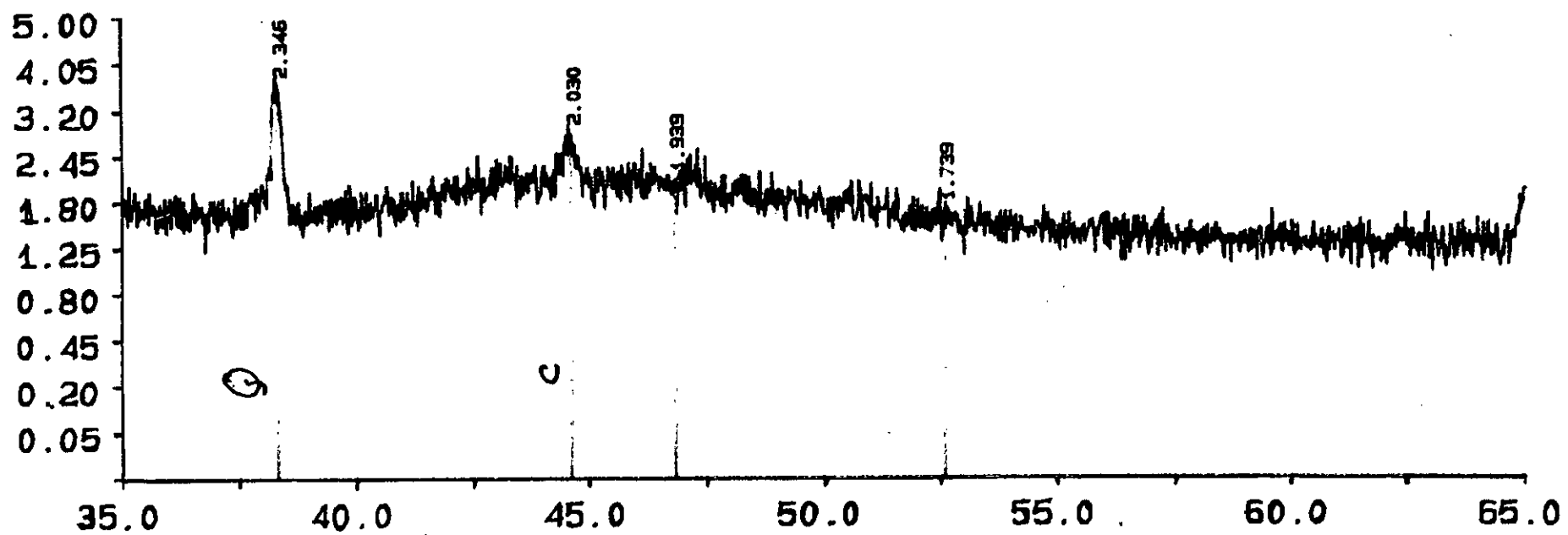
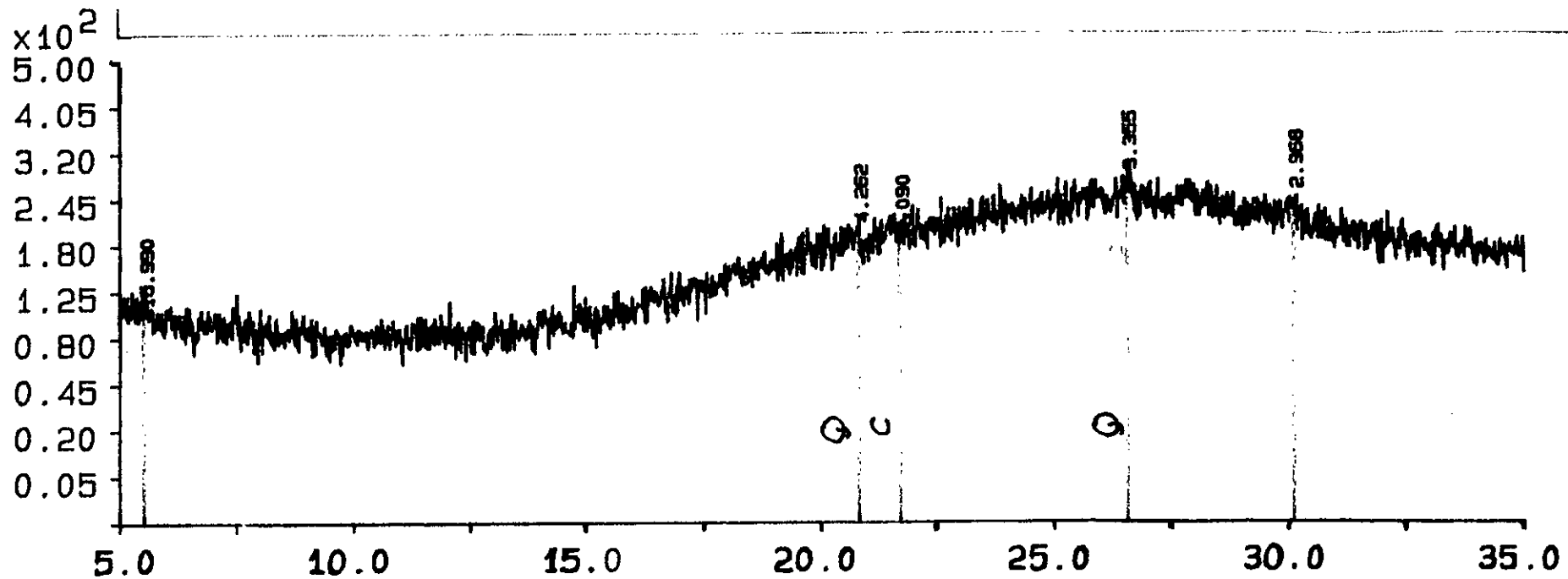


Fig 21.B: Diffractogramme d'un gel à 15% en silicate
 ($B_2O_3/Na_2O = 1$), traité à 400°C.

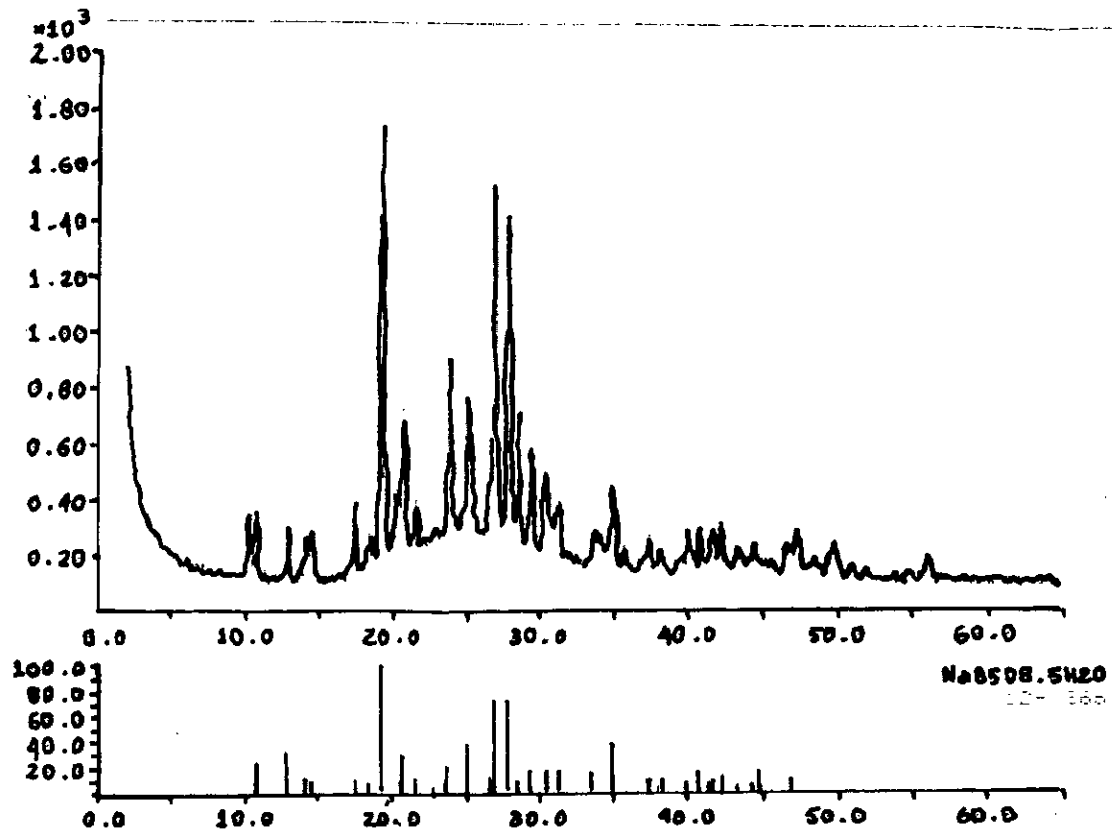


Fig 19.a: Diffractogramme d'un gel à 30% en silicate avec $B_2O_3/Na_2O = 0.8$ séché dans l'intervalle de température de 50 - 90°C.

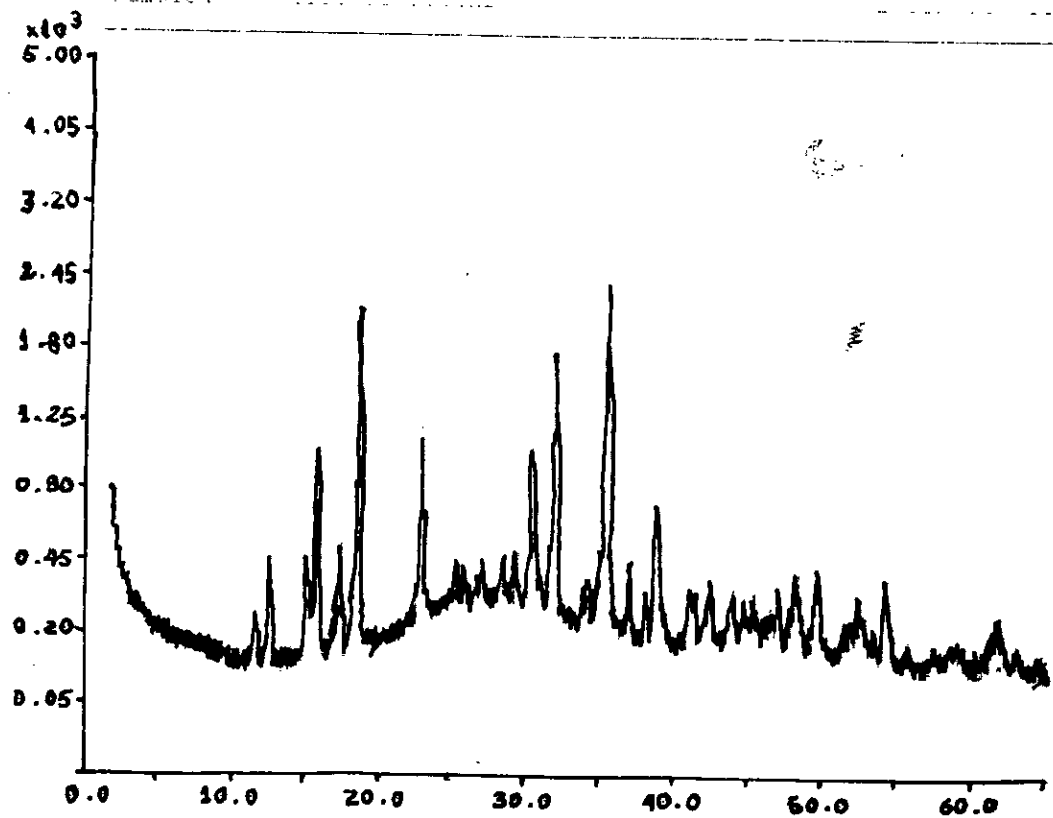


Fig 19.b: Diffractogramme d'un gel à 30% en silicate avec ($B_2O_3/Na_2O = 0.8$), séché dans l'intervalle 80-90°C avec ions fluorures.

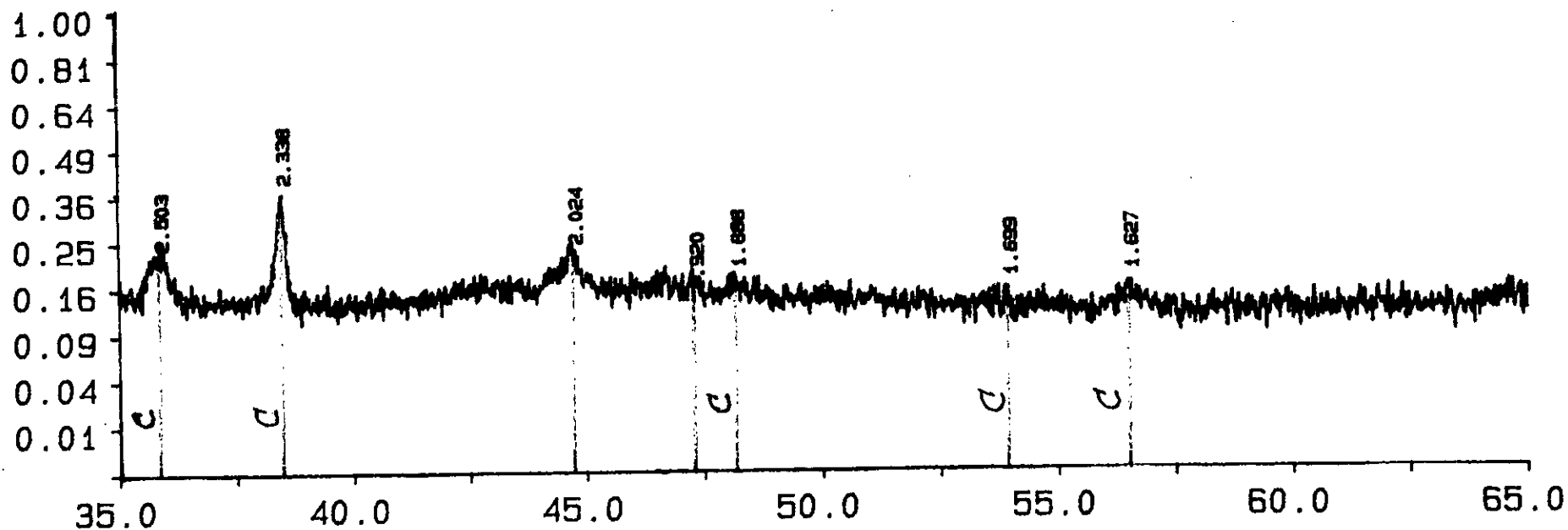
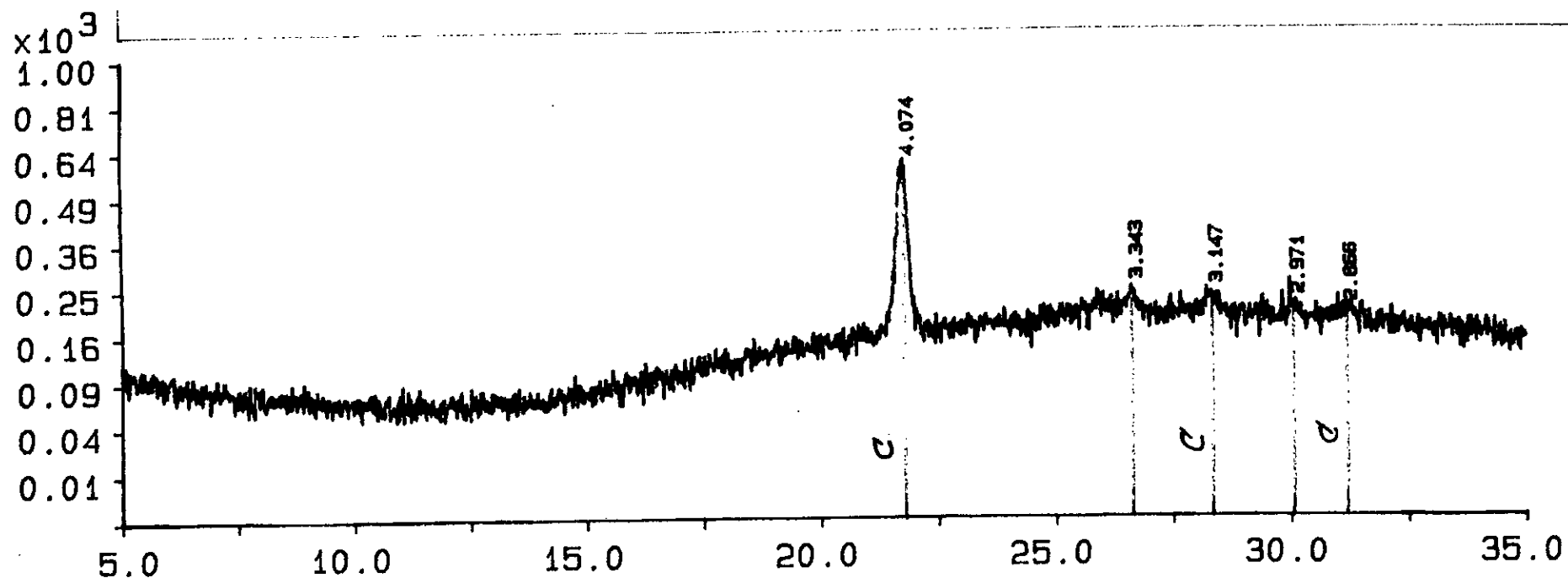


FIG 23.a: Diffractogramme d'un gel à 30% en silicate ($B_2O_3/Na_2O = 1$)
 séché dans l'intervalle de température 50-90°C.

06

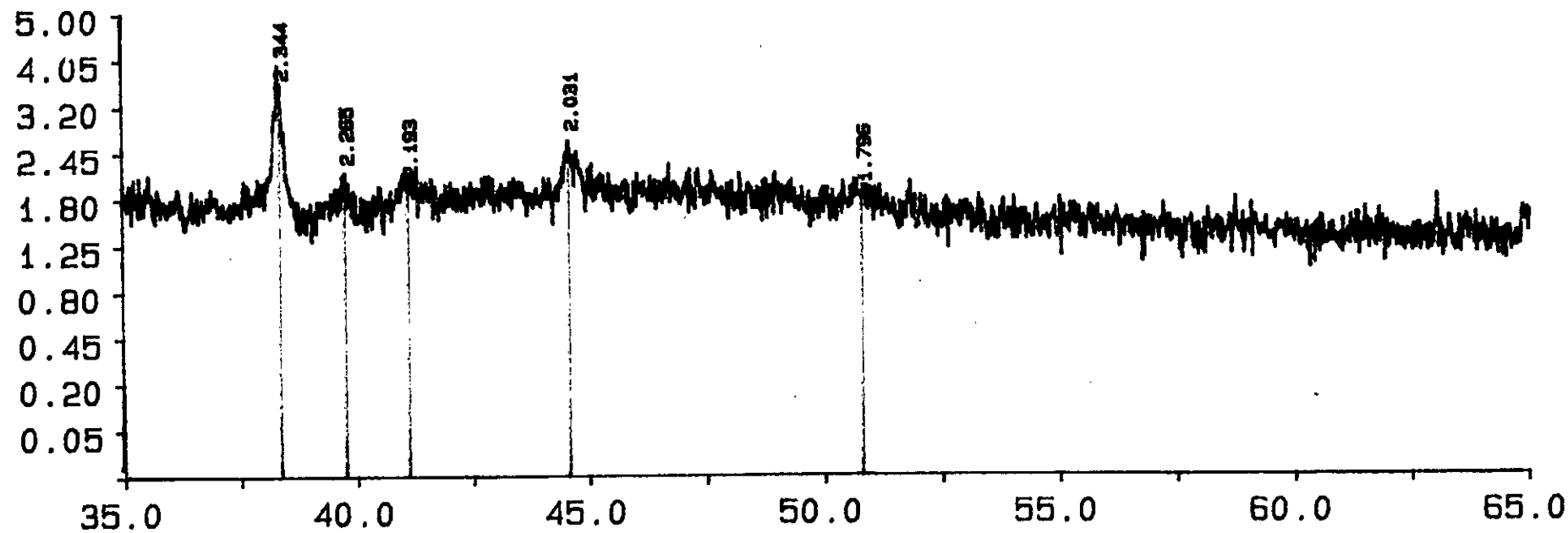
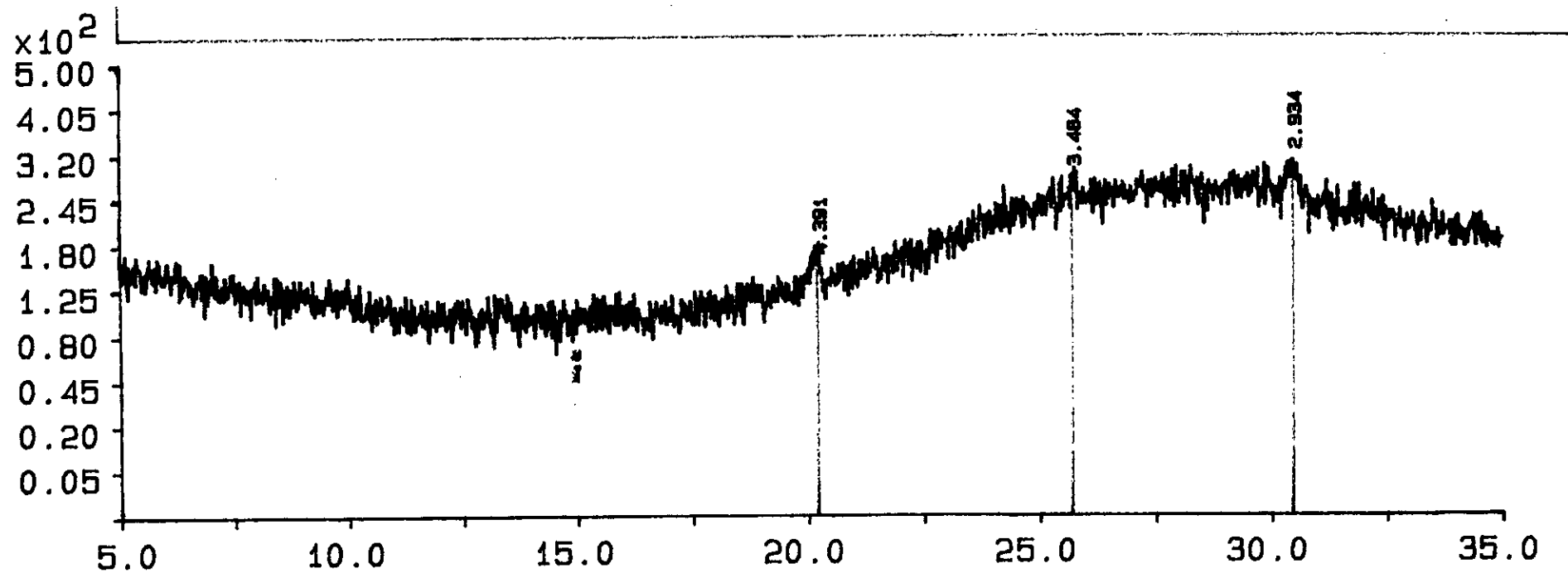


Fig 23.b: Diffractogramme d'un gel à 30% en silicate de sodium

III. - Conclusion concernant les analyses effectuées sur les gels

Toute analyse qu'on a effectué sur les gels préparés a semblé compléter ou confirmer les résultats trouvés par l'une ou par l'autre dans le but de mieux comprendre l'évolution dans la structure des gels de silice.

Par le traitement thermique ou par analyse thermogravimétrique, on a tenté d'expliquer comment est la déshydratation dans les gels jusqu'à leur conversion en verre.

La spectroscopie infrarouge a été bien étudiée en fonction de la bande d'absorption de l'eau aux environs de 3500 cm^{-1} qui disparaissait avec le traitement thermique des gels. Aussi, en fonction de la composition des gels (concentration en silicate et rapport $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$). La diffraction aux rayons X, a permis de distinguer deux phases prépondérantes dans les gels du fait qu'il soit séché et qu'il y a présence d'alcali, tel que le sodium pour donner une structure cristalline, traités à haute température ils constituent une structure amorphe caractérisant la phase vitreuse.

L'introduction des ions fluorures dans certains gels, n'a présenté aucun effet du point de vue modification dans la structure du moins pour ces analyses mais qu'on tentera de poursuivre l'étude par analyse du produit final "le verre" ou le *vitro-cerams*.

IV- Conversion des gels en verres par fusion

IV.1- Technique de fusion

Il s'agit là de convertir les gels préparés au laboratoire et séchés préalablement en verres dans le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Nous avons varié la concentration en silicate de sodium pour un

rapport constant $B_2O_3 / Na_2O = 1$, en vue d'analyser les verres obtenus et comparer la structure.

Le four utilisé pour la fusion est un four à moufle de marque "Carbolite Furnace" de température maximale de 1200°C.

IV.2- Mode opératoire

L'échantillon de gel destiné à la fusion est broyé intimement dans un mortier jusqu'à une poudre homogène, cette dernière est transmise dans un creuset en platine propre. Le four est allumé, réglé à la température de 1000°C, une fois qu'on a atteint la température de fusion du verre, le four est stabilisé à cette température et on compte 2 à 3 heures de temps pour homogénéisation et affinage.

Résultats

Après le temps nécessaire, le verre obtenu est acceptable du point de vue aspect et homogénéité que l'on tentera d'analyser par la suite.

Conclusion générale

Les travaux effectués dans le cadre de ce projet de fin d'études ont été consacrés à synthétiser des gels dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, en déstabilisant le silicate de sodium par une solution d'acide borique.

Nous avons analysé en premier lieu la matière première d'obtention des gels à savoir le silicate de sodium dans le but de déterminer sa composition initiale exacte.

Vu le rapport $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} \approx 3$ obtenu, nous avons fait alors varié les pourcentages en B_2O_3 en considérant plusieurs rapports massiques $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$.

Des essais préliminaires sur les gels ont été effectués de façon à prédire des conditions optimales de préparation des gels. Un gel homogène et consistant est obtenu pour une concentration en silicate de sodium de 30 % et pour des rapports en $\text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O}$ de 0,8, 1 et 1,5.

Les facteurs influençant le temps de gélification ont été les suivants: la température, la concentration en silicate de sodium, le type d'acide ajouté ainsi que la présence d'ions fluorures, les résultats ont donné:

- * La température favorise la formation des gels. Le temps de gélification diminue avec l'augmentation de température.
- * Le domaine de concentration en silicate de sodium est situé entre 20 et 30 %.
- * Les ions fluorures accélèrent la gélification pour les faibles concentrations en silicate notamment à 12 et 15 %.

Les gels séchés ont été traités thermiquement aux températures de 200, 400, 600 et 800°C. L'analyse infrarouge de ces gels traités montre l'évolution de la bande d'absorption de l'eau aux environs de 3500 cm^{-1} qui diminue progressivement avec l'augmentation de la température de traitement.

Cette analyse a été aussi appliquée sur les différentes compositions de gels et a montré l'évolution des bandes Si-O.

L'analyse par diffraction X a donné dans le cas des gels deux formes de structure. A basse température, les gels présentent une structure cristalline que l'on a identifié comme étant un composé minéral de formule chimique $\text{NaB}_5\text{O}_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ "Sborgit synthétique" et une autre phase présente sous forme d'une bosse dans le spectre qui est la phase riche en silice. Par élévation de température, le gel présente une structure amorphe unique caractérisant les verres en général.

Nous avons effectué la fusion du gel à environ 1000°C qui a donné un verre transparent et homogène et une structure vitreuse opaque "vitro-ceram".

Enfin, pour qu'un gel soit couvert en ^{un} verre massif dans les conditions désirées, des précautions, aussi matérielles que techniques doivent être prises, notamment augmenter la température au dessus de la température de fusion et la maintenir dans un intervalle de temps convenable de façon à homogénéiser la phase vitreuse, puis soit effectuer une trempe pour obtenir un verre ou encore un refroidissement progressif pour l'obtention d'un vitro-ceram.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.SCHOLZE "Le verre, nature, structure et propriétés" 2^{ème} édition, Paris (1980).
- [2] J.ZARZYCKI, "Le verre et l'état vitreux", Masson, Paris 1982.
- [3] LARRY-HENCH et DONALD.R, ULRICH, "Ultrastructures, processing of glasses, ceramics and composites", JOHN-WILLY et SONS, INC (1984).
- [4] P.SHYMA, MUKHERJEE, Homogeneity of gels and gel derived glasses, Journal of Non - crystalline solids, 63 (1984), 35 - 43.
- [5] Toshaki MIZUNO, "Procedé sol - gel et genie des matériaux", Montpellier 2 (1984).
- [6] J. ZARZYCKI, Gel \longrightarrow glass transformation Journal of Non - crystalline solids, 48 (1984), 105 - 116.
- [7] J.ZARZYCKI et F. NAUDIN, Gels de silice et verres binaires $\text{SiO}_2 - \text{X}_2\text{O}$ (parallélisme structural établi par spectroscopie infra - rouge), (1961), 831 - 836.
- [8] J.ZARZYCKI, M.PRASSAS, J.RHALIPPOU Synthesis of glasses from gels: The problem of monodisperse gels, Journal of materials sciences, 17 (1982), 3371 - 3379.
- [9] A. KAISER and H.SCHMIDT, génération of SiO_2 - Membrane from alkoxy-silanes on porous supports, Journal of Non-crystalline solids, 63 (1984), p 261-271.

- [10] J. PHALIPPOU, M. PRASSAS and J. ZARZYCKI, Crystallisation of gels and glasses made from hot pressed gels, Journal of Non-crystalline solids, 48 (1982), 17-30.
- [11] C.J. BRINKER, S.P. MUKHERJEE, Conversion of monolithic gels to glasses in a multicomponent silicate glass system, Journal of materials sciences, 16 (1981), 1980-1988.
- [12] Masayuki Yamane, Satoru Inoue and Atsuyasu Sumoki, sol-gel transition in the hydrolysis of silicon Methoxide, Journal of Non-crystalline solids, 63 (1984), 13-21.
- [13] N. TOHGE, G.S. MOORE and J.D. MACKENZIE, Structural developments during the gel to glass transition, Journal of Non-crystalline solids, 63 (1984), 95-103.
- [14] SHIBATA, KITA GAWA.T, HANAWA.F, Fabrication of SiO₂-GeO₂ optical fibers by sol-gel method, (1986), 345-354.
- [15] DING, J.Y.DAYDE, Preparation of silica glasses micro-spheres by sol-gel processing, (1991), vol 6, 168-174.
- [16] D.W. JOHNSON, RABINOVICH, Improvement in colloidal sol-gel SiO₂ glasses by attrition of aggregates in sols, Journal of materials sciences, N.Y (1989), vol 24, 2214-2220.
- [17] KROL, MULDER CAM, VAN. LIEROP, RAMAN investigation of autoclave prepared monolithic silica-gels, Journal of Non-crystalline solids, (1986), 241-250.
- [18] R. AMEUR, Synthèse d'un verre à partir d'un gel de silice, P.F.E, (1984), *EN* Journal of non-crystalline solids, 63 (1984), 13-21.

- [19] Z.H.V. CONGSHEN, HOU LISONG, GANFAXI AND JIANG. Zhonghong, LOW. Temperature synthesis of $ZrO_2-TiO_2-SiO_2$ glasses from $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$, $Si(OC_2H_5)_4$ and $Ti(OC_4H_9)_4$ by the sol-gel method, Journal of Non-crystalline solids, 63 (1984), 105-115.
- [20] M. BAVAREZ, "Contribution à l'étude des groupements superficiels de gel de silice", thèse, ENSIC, (1966).
- [21] P. VALLET, "Thermogravimétrie", collection Monographiques de chimie minérale, Gauthier - VILLARS, PARIS 6^e, (1972).
- [22] G.P. PANASYUK, G.P. BUDOVA and V.B. LAZAREV, Thermogravimetric investigation of the Kinetics and thermodynamics of deshydration of amorphous silica, Journal of thermal analysis, vol 16, (1979), 441-448.
- [23] G.P. BUDOVA, Thermogravimetric investigation of the deshydration thermodynamics of amorphous silica after its hydrothermal and thermovaporous treatment, Journal of thermal analysis, vol 17, (1979), 311-317.
- [24] D.L. WOOD, E.M. RABINOVICH, Preparation of high-silica glasses from colloidal gels: III infra-red spectrophotometric studies, The american ceramic society, vol 66, N°10, (1983), 693-698.
- [25] TAKASHI HAYASHI, HAJIME SAITO, Preparation of $CaO-SiO_2$ glasses by the gel method, Journal of Materials science, 15 (1980), 1971-1977.

- [26] A.L. Beauchamp, "Travaux pratiques, chimie minerale", 228 L,
Janvier (1973), SONAREM.
- [27] G.L. CLARK, M. JORAND, " Les rayons X et leurs applications",
Mc.Graw-Hill, DUNOD, PARIS (1961).