

Chapitre I

Diffraction des rayons X par la poudre

Techniques expérimentales

I.1- Introduction

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

I.2- Diffraction des rayons X

I.2.1- Considérations générales

A la suite de la découverte des rayons X par Röntgen en 1895, les premières applications ont été tournées vers l'étude des cristaux car on espérait mettre en évidence les atomes constitutifs des molécules et confirmer ainsi la justesse du nombre d'Avogadro [1].

En 1912 le physicien Laüe détermine grâce à un réseau cristallin la longueur d'onde de rayons X. Il devint donc possible de faire l'inverse, c'est-à-dire de déterminer les distances entre les atomes grâce à ces mêmes rayons. La plupart des scientifiques du début du siècle dont Pasteur utilisèrent ainsi les rayons X pour étudier les corps cristallisés [1].

Depuis ce temps-là, l'utilisation de la diffraction des rayons X s'est développée, elle est considérée maintenant comme une de la plus puissante et de la plus souple technique analytique pour l'identification et la détermination quantitative des phases cristallines des solides et des échantillons en poudre [2].

Les premières applications de la diffraction des rayons X pour l'analyse des matériaux polycristallins remonte au début du vingtième siècle (Debye et Scherrer, 1916). Cette

technique consiste à éclairer une surface d'analyse par un faisceau monochromatique de rayons X, et récupérer le signal diffracté par les structures de chacune des phases cristallines du matériau à analyser [3].

La diffraction des rayons X constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification de la nature et la structure des produits cristallisés. La diffraction par rayons X permet ainsi de fournir l'identité et la proportion des composants cristallisés d'un échantillon de poudres [3].

1.2.2- Principe de diffraction des rayons X

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{relation de Bragg}$$

où d est la distance des plans réticulaires, λ la longueur d'onde et n l'ordre de la réflexion. Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg (θ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif [3].

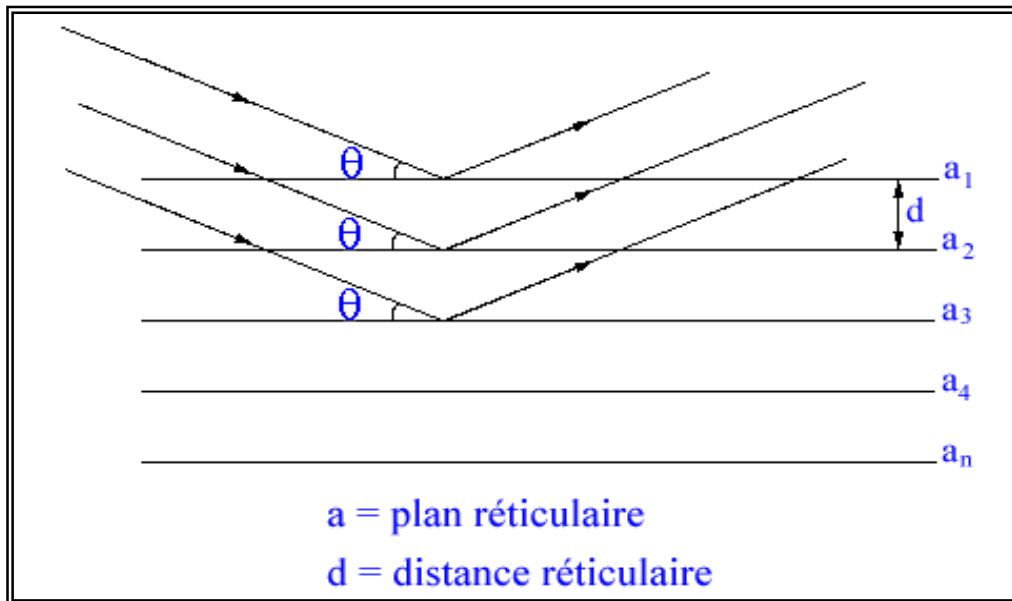


Figure I.1 : Principe de la loi de Wulff-Bragg

1.2.3- Les différentes méthodes de diffraction des rayons X

L'équation de Bragg comporte deux paramètres expérimentalement variables, θ et λ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixe. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

- θ fixe, λ variable : méthode de Laue.
- λ fixe, θ variable : méthode du cristal tournant ou méthode de poudres [4].

1.2.3.1- Méthode de Laue

Elle s'applique aux monocristaux (ou gros grains). L'échantillon est fixe et les plans cristallins ont donc une orientation fixe par rapport au faisceau de rayons X incident. Le faisceau étant polychromatique, chaque plan cristallin (hkl) pouvant donner lieu à diffraction donnera un faisceau diffracté (Figure I-2). Cette méthode sert principalement à l'orientation cristallographique des monocristaux [5].

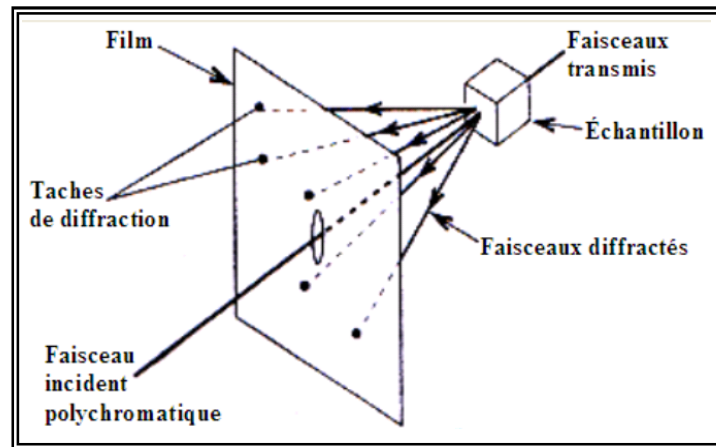


Figure I.2 : Méthode de Laue

I.2.3.2- Méthode des poudres

Elle tire son nom du fait que l'échantillon examiné est réduit en une fine poudre constituée de particules orientées au hasard. Le faisceau de rayons X est monochromatique et il n'y aura diffraction que lorsque ce faisceau fait un angle θ (solution de la loi de Bragg) avec une famille de plans cristallins pouvant donner lieu à diffraction. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans $\{hkl\}$ donnant lieu à diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi angle au sommet 2θ (Figure I-3).

Cette méthode pourra s'appliquer également à un échantillon massif polycristallin formé de petits grains qui sont équivalents aux particules de la poudre [5].

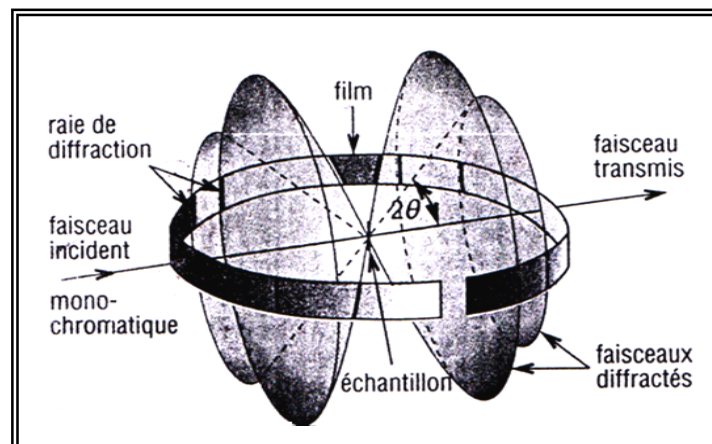


Figure I.3 : Méthode des poudre

I.3- Méthodes d'analyses par diffraction X

I.3.1- Diffraction des rayons X par poudre

La méthode des poudres consiste en l'étude de la diffraction des rayons X par des solides cristallisés à l'état de microcristaux ou poudre, orientées au hasard [5]. Le faisceau de rayons X est monochromatique et il n'y aura diffraction que lorsque ce faisceau fait un angle θ (solution de la loi de Bragg) avec une famille de plans cristallins pouvant donner lieu à diffraction. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans $\{hkl\}$ donnant lieu à diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ [5].

I.3.1.1- Diffractomètre à compteur

L'équipement entièrement automatisé comprend un goniomètre, un détecteur de rayonnement, un dispositif de comptage et des logiciels de traitement et de contrôle. Il permet l'enregistrement quantitatif des spectres de diffraction $I(\theta)$ des échantillons polycristallins. La face plane de l'échantillon contenant l'axe de rotation du goniomètre reçoit un faisceau de rayons X de faible divergence. Il y a pseudo-focalisation sur un cercle de rayon déterminé si l'angle d'incidence moyen est moitié de l'angle de diffraction [5].

On peut utiliser un goniomètre $(\theta-2\theta)$. Le détecteur se déplace le long du cercle de focalisation tandis que l'échantillon tourne à vitesse angulaire moitié [5] (Figure I-4).

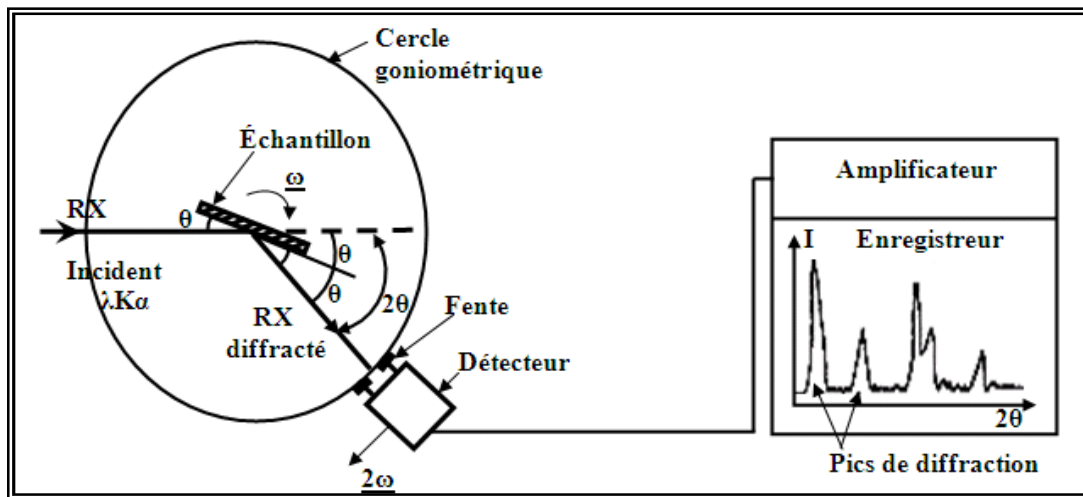


Figure I.4 : Schéma d'un diffractomètre à compteur

I.3.2- Diffraction des rayons X par un monocristal

Monocristal est un objet macroscopique où les atomes sont parfaitement ordonnés dans les trois directions de l'espace. Les propriétés du cristal reflètent donc dans toutes les directions celles de l'édifice cristallin à l'échelle atomique. A la différence d'un poly cristal, il n'est constitué que d'un seul bloc [3].

Dans un cristal les plans réticulaires sont séparés par des distances caractéristiques (d_{hkl}) selon la nature du cristal et la famille de plans considérée. Dans ces plans les atomes sont associés à des nœuds, les quels forment le réseau cristallin [6] (Figure I-5).

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plans (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg [6].

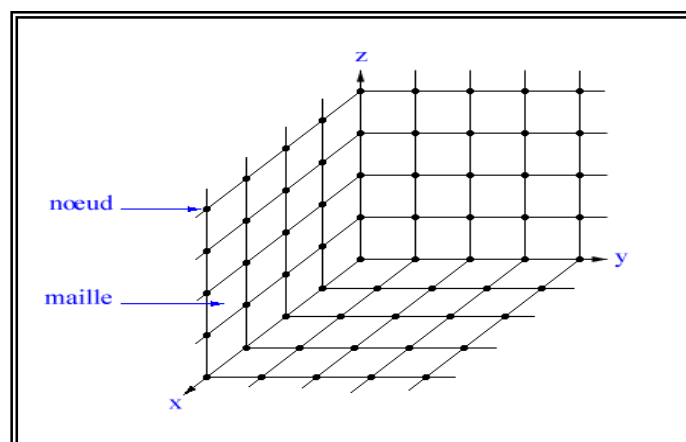


Figure I.5 : Organisation triperiodique d'un cristal

Avec un monocristal, il est possible de mesurer avec précision la position et l'intensité des réflexions (hkl) et, à partir de ces données, de déterminer non seulement le groupe d'espace du cristal mais aussi les positions atomiques [7].

La diffraction des rayons X constitue un très puissant moyen d'analyse de la structure des solides. Le réseau des atomes d'un cristal agit sur les rayons X qui le traversent comme une série d'obstacles et d'ouvertures qui les diffractent. Les rayons déviés forment un schéma d'interférence qui sert à déterminer la distance entre les atomes dans le cristal.

La technique s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de RX incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante [3].

I.3.2.1- Diffractomètre à quatre cercles

Les intensités sont à présent toujours collectées avec un diffractomètre automatique moderne à quatre cercles mesure les intensités de toutes les réflexions en déplaçant le détecteur dans la position de Bragg convenable.

I.3.2.1.a- La géométrie

Le diffractomètre automatique à quatre cercles est montrés schématiquement en (figure I-6). Le terme quatre cercles attribue au nombre des mouvements rationnels disponibles et dans l'instrument montre trois de ces mouvements φ , χ , ω concernant trois axes de rotation permettant la rotation du cristal pour un positionnement dans une direction quelconque de l'espace et un quatrième 2θ au compteur qui peut ainsi former n'importe quel angle de 0° à 180° avec la direction d'incidence [8].

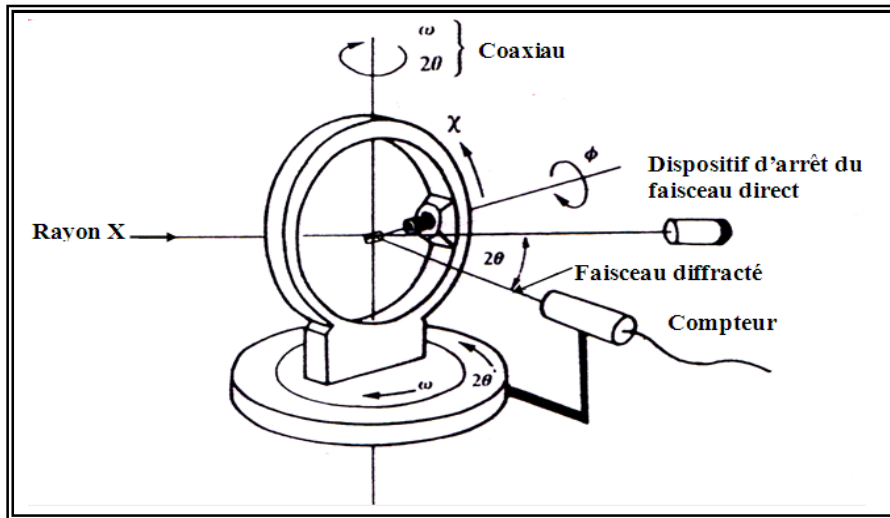


Figure I.6 : Schéma d'un diffractomètre à quatre cercles

I.4- Les méthodes et les techniques expérimentales

I.4.1- Diffractomètre D500-SIEMENS (BRUKER)

L'analyse radiocristallographie des échantillons à température ambiante a été réalisée à l'aide du diffractomètre SIEMENS D500 [9].

I.4.1.1- Principe de fonctionnement

Le diffractomètre SIEMENS D500 est équipé d'un goniomètre à géométrie Bragg Brentano. Dans ce type de diffractomètre, on dirige un faisceau de rayons X sur l'échantillon analysé et on observe ce qui est renvoyé par celui-ci (diffraction).

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

Où

- λ : longueur d'onde de la source RX.
- d : distance interréticulaire.
- θ : angle de diffraction (angle de Bragg).

Comme λ ne varie pas au cours d'une mesure, il suffit de faire varier l'angle θ pour repérer tous les angles de diffraction. A l'aide d'un convertisseur un compteur à scintillations, on observe donc l'intensité de chaque point de la mesure.

Lorsque le faisceau de rayons X est diffracté, sa représentation(x, y où x : θ et y : Intensité) est un pic. Un balayage en θ produit un diagramme de diffraction X.

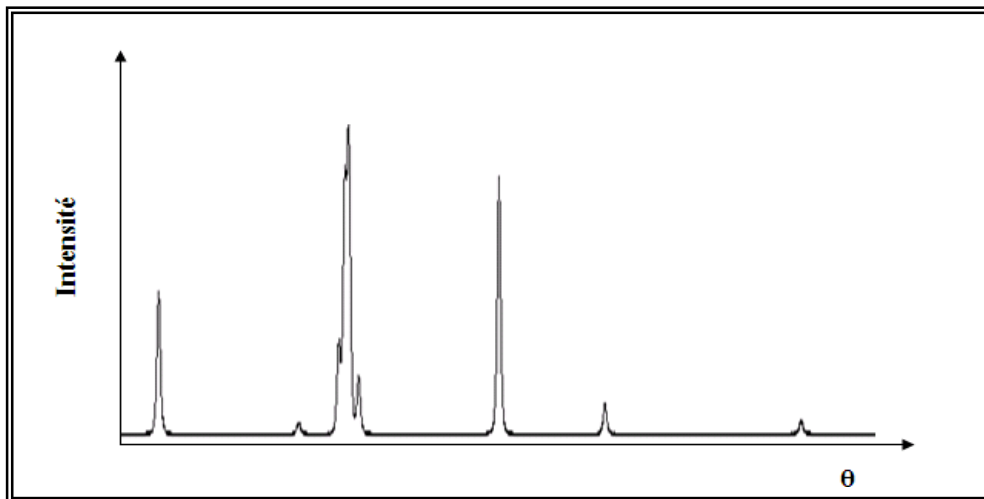


Figure I.7 : diagramme de diffraction

L'intérêt de ce type de mesure est que l'ensemble des pics - positions et intensités relatives, reste toujours le même pour un même composé, ou une même structure cristalline analysé.

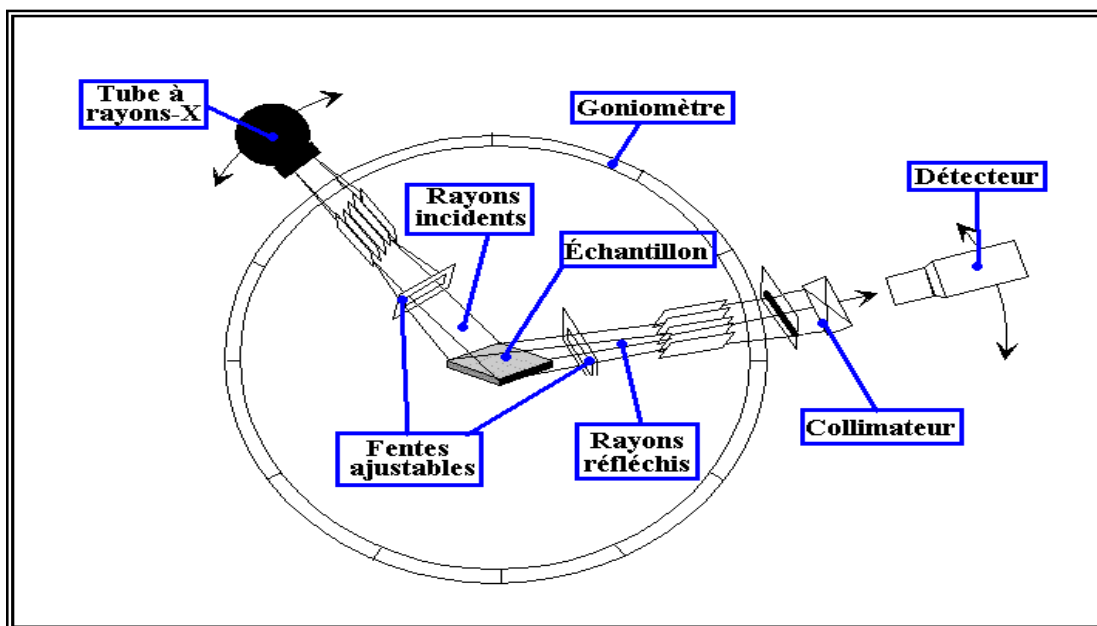


Figure I.8 : Schéma d'un spectromètre (SIEMENS D500) de diffraction des rayons X

1.4.2- Caractéristiques techniques et réglages utilisés

1.4.2.1- Tube à rayon X " Tube céramique "

Source de rayons X produits par une anticathode de cuivre

1.4.2.2- Alimentation du tube

Par générateur fonctionnant sous (40kv et 30mA)

1.4.2.3- Détecteur

Un détecteur ou compteur à scintillations mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence (θ) l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ .

1.4.2.4- Monochromateur arrière

Le matériau est bombardé par un faisceau de RX monochromatique est parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à l'anticathode (Energie du rayonnement : 8047 ev, Longueur d'onde ($k\alpha_1$) = 1.5405\AA)

1.4.2.5- Passeur automatique

Fentes/Collimateur, le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Sollers) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon.

1.4.2.6- Goniométrie

Le goniomètre positionne l'échantillon ainsi que le détecteur et indique les valeurs angulaires θ et 2θ . L'échantillon est étalé sous forme de poudre (15mg) sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique). Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tout les faisceaux susceptibles de diffracté : ces faisceaux forment des cônes de demi angle au sommé et 2θ .

1.4.3- Préparation de l'échantillon

Pour obtenir de beaux diagrammes de diffraction RX, il faut d'abord un bon échantillon, il est préférable de réduire l'échantillon à analyser sous forme de poudre, la quantité nécessaire du poudre conforme à cette technique varie entre 0.2 et 700mg, on préférera travailler avec le maximum de poudre pour avoir moins un millimètre d'épaisseur analysable. Idéalement, les grains doivent avoir un diamètre compris entre 10 et 50 μ m. La mesure sera alors moins sensible aux orientations du matériau.

1.4.4- Traitement et interprétation des données

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des fiches ASTM.

A partir d'un produit inconnu, on devrait pouvoir retrouver, par comparaison, les composés issus de base de données (contenant tout les diagrammes de diffraction X des composés connus ou référencés à ce jour) qui pourraient identifier l'ensemble de ses pics. Cette base a donc été crée, aujourd'hui nommée "Powder Diffraction File"(PDF). Elle est mise à jour annuellement et distribuée par l'International Centre For Diffraction Data (ICDD). Chacune des plus de 120000 fiches actuellement enregistrées contient au moins l'ensemble des couples (d, I) pour chaque pic connu. Elles nous renseignent aussi souvent sur la structure du matériau, les conditions opératoires, les publications, les plans HKL, etc...

I.5- Les analyses thermiques

L'Analyse thermique a pour objet la caractérisation des produits et matériaux par l'étude de leurs propriétés ou changement d'état en fonction de la température et du temps [10]. Elle permet d'étudier le comportement des matériaux en enregistrant les transformations physiques ou chimiques qu'ils peuvent subir lorsqu'ils sont soumis à des variations de température sous divers environnements [11].

1.5.1- Principe de l'analyse thermique

Les différentes techniques d'analyse thermique sont la calorimétrie (ou l'analyse enthalpie différentielle) et la méthode plus simple d'analyse thermique différentielle (ATD) ainsi que la thermogravimétrie (ATG).

1.5.1.1- Calorimétrie (DSC)

L'objet principal de cette méthode est la détermination de la température de fusion, de la température de transition vitreuse, du taux de cristallinité, de la température de début de dégradation, du temps d'oxydation pour tous types de produits (poudre, solide, liquide, film,..). La calorimétrie réalise la mesure directe de la chaleur et donne accès aux énergies de transformation et de combinaison des corps. Les grandeurs thermodynamiques obtenues par mesure directe sont l'enthalpie, la chaleur spécifique et la capacité calorifique qui permettent d'accéder à autres valeurs comme l'entropie et l'énergie interne.

On mesure la différence d'enthalpie entre l'échantillon et une référence inerte pour les maintenir à la même température pendant une montée en température programmée [11].

Les applications de la calorimétrie sont extrêmement variées. Voici quelques exemples:

- la détermination des constantes d'équilibre, des chaleurs d'hydratation, de dilution, de réaction, de combustion
- étude des changements de phase bidimensionnels, caractérisation des micropores, évaluation des aires spécifiques
- mesure des capacités calorifiques, des enthalpies de fusion, de vaporisation
- étude des interactions liquide-solide, gaz-solide, interactions donnant lieu à une transformation de l'échantillon, études d'adsorption [10]

1.5.1.2- L'analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques. L'ATD a également été utilisée pour observer les changements de phases, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur, lors du chauffage de composé de référence [12-13].

L'analyseur thermique différentiel est équipé de deux nacelles porte-échantillon qui sont situées dans un four programmable. Un thermocouple est placé sous chacune des nacelles et

permet la mesure de la température de l'échantillon et de la référence. Par comparaison de ces deux températures, il est possible d'accéder aux phénomènes thermiques, qu'ils soient endothermiques ou exothermiques, en traçant la différence de température «échantillon-référence» en fonction de la température du four [14]. La température différentielle ΔT est enregistrée sous forme d'un pic ou d'une succession de pics en fonction du temps t .

I.5.1.3- Analyse thermogravimétrie (ATG)

La thermogravimétrie est utilisée pour étudier les phénomènes chimiques, physiques ou physico- chimiques qui se traduisent sous l'effet de la température, par une variation de masse. La principale application est l'étude des réactions dans lesquelles un échantillon solide voit sa masse varier par libération ou fixation de gaze [15].

On mesure la variation du poids de l'échantillon en fonction de la température dans un environnement donné (inerte : azote ou oxydatif : oxygène) [11]. La mesure s'effectue à l'aide d'une thermobalance qui comporte deux parties fondamentales, la balance qui assure la pesée en contenance de l'échantillon, un four programmable en température.

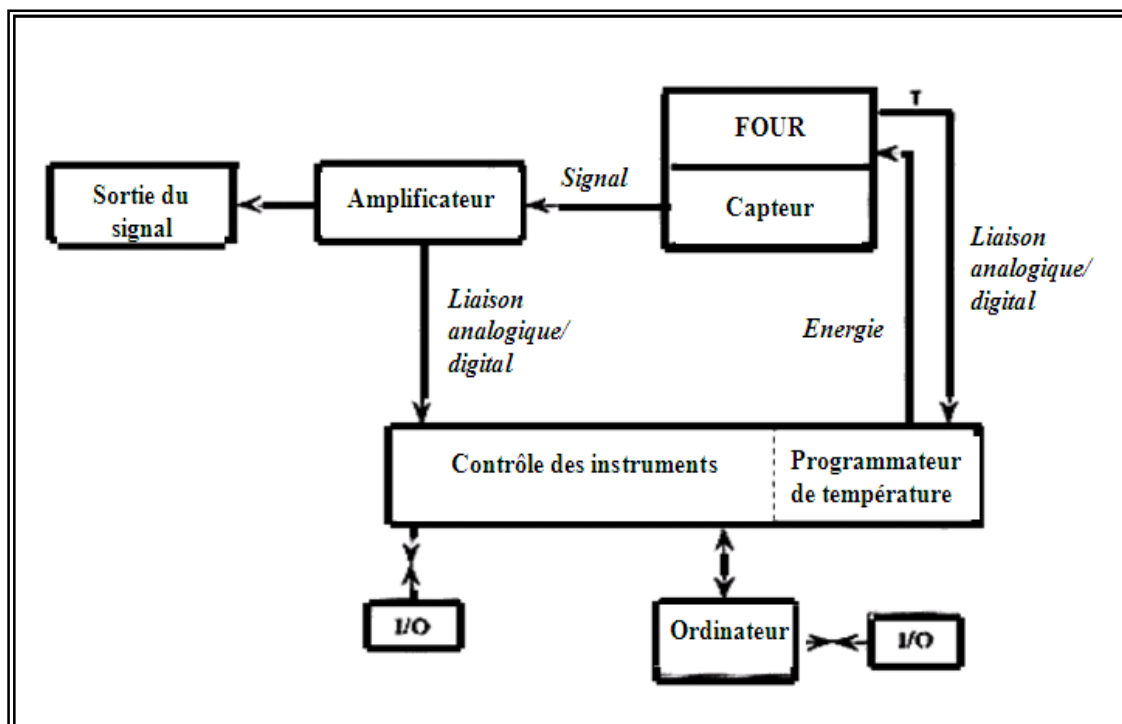


Figure I.9-a : Schéma d'un dispositif d'analyse thermogravimétrie

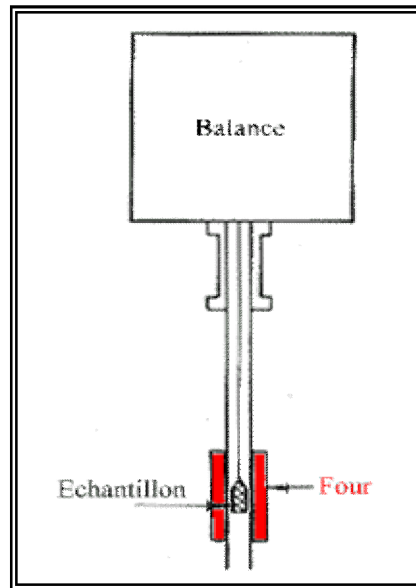


Figure I.9-b : Thermobalance : schéma de principe



Figure I.10 : Appareil d'analyse thermogravimétrique et différentielle (ATG / ATD)
Setaram (sous air ou sous azote, 1600°C max)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Jacques Rousseau, Cristallographie Géométrique et Radiocristallographie, (2000).
- [2] Martijn Fransen, Faster X-ray powder diffraction measurements, (2002) P : 42-49.
- [3] A. Bouhali, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).
- [4] Jean-Pierre Eberhart, Analyse structurale et chimique des matériaux (1997).
- [5] Jean Barralis et Gérard Maeder, Métallurgie ; élaboration, structures propriétés, normalisation, (1999).
- [6] C. Trifa, Thèse de Magistère, Université de Constantine, (2005).
- [7] Lesley Smart ; Elaine Moore, Introduction à la chimie du solide, (1997).
- [8] M.M. Woolfson, An introduction to X ray crystallography, Cambridge University Press, London, (1970).
- [9] C. Boudaren, Thèses de Doctorat, Université de Constantine, (2002).
- [10] B. Imelik; J.C. Védrine, Les techniques physiques d'étude des catalyseurs, Editions Technip, Paris, (1988).
- [11] F. Bollaert-A; Lemascon, Analyse de défaillance, pièces plastiques, élastomères ou composites, Guide pratique ou composites, Guide pratique, Centre technique des industries mécaniques (CETIM), (1999).
- [12] Karfa. TRAORE, Thèse de Doctorat. Université de LIMOGES, (2003).
- [13] Emilie. Chalmin, Thèse de Doctorat, Université Marne-la-Vallée, (2003).
- [14] John Lynch, Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, (2001)
- [15] F.Grasset, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, (1998).