



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



UNIVERSITE ABES LAGHROUR-KHENCHELA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N°:

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme de Mastère (LMD)

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Session : 2017/2018

Intitulé

**Effet de dopage sur la gibbsite et ses
dérivés**

Présentés par :

KRIKROU Imene
KELTOUM Fayssal

Dirigé par : Dr. MALKI Asma

Membres de jurys :

Présidente : ROGUAI Fahima Université Abbes Laghrou –khenchela

Examinatrice : GUERRAB Fahim Université Abbes Laghrou -khenchel

Présenté le 25/ 06/ 2018

DEDICACE

A la mémoire de mon Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A ma très chère mère

honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon encadreuse Malki Asma

Vous avez bien voulu nous confier ce travail riche d'intérêt et nous guider à chaque étape de sa réalisation. Vous nous avez toujours réservé le meilleur accueil, malgré vos obligations professionnelles. Vos encouragements inlassables, votre amabilité, votre gentillesse méritent toute admiration. Nous saisissons cette occasion pour vous exprimer notre profonde gratitude tout en vous témoignant notre respect.

A mes frères

Abdalah, Khalile et Youcef, Veuillez trouvez dans ce travail un modeste témoignage de mon admiration et toute ma gratitude, de mon affection la plus sincère et de mon attachement le plus profond.

A mes tantes et leurs petites familles

Farida, Nadira, Mounira, Latifa, et ses enfants Ayoub, Manel, Ilyes, Amine, Kahina, Redwane, Imrane,

Vous m'avez toujours soutenu et vous continuez à le faire. Je vous considère beaucoup plus comme mes grandes sœurs que comme des tantes et je ne trouverais les mots pour vous exprimer mon affection et mon estime. Je vous souhaite tous bonheur, santé et prospérité.

Imene

A mon très cher oncle Mourad et ses enfant

Sami , Sara,Amir...Vous avez toujours été présents pour les bons conseils.

Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au long de ma vie professionnelle et personnelle. Veuillez trouver dans ce modeste travail ma reconnaissance pour tous vos efforts.

A mes oncles et tantes et leurs petites familles

En témoignage de gratitude et d'attachement

A mes grands parents.

Je vous dédie cette thèse en témoignage de gratitude d'estime et d'attachement. Puisse dieu vous accorder santé, longue vie et prospérité.

A Mes cousins et cousines

Je vous souhaite tous bonheur, santé et prospérité .

A la famille Krikrou

Veillez trouvez dans ce travail un modeste témoignage de mon admiration et toute ma gratitude, de mon affection la plus sincère et de mon remerciement le plus profond pour votre hospitalité et votre générosité.

A Mes ami(e)s

Fayçal,Yassmine,Romaissa,Rayane,Adel,Akram,Amina,Nessrine,Hala,,khadija,Akram Hajer.....je vous souhaite tous un avenir plein de succès et une vie pleine de santé et de bonheur .

A tous ceux que j' ai omis

Je dédie cette Mémoire :

A mes très chers parents

Aucune dédicace, aucun mot ne pourrait exprimer à leur juste valeur la gratitude et l'amour que je vous porte. Je mets entre vos mains, le fruit de longues années d'études, de longs mois de distance de votre amour de votre tendresse, de longs jours d'apprentissage. Loinne de vous, votre soutien et votre encouragement m'ont toujours donné de la force pour persévérer et pour prospérer dans la vie. Chaque ligne de cette thèse chaque mot et chaque lettre vous exprime la reconnaissance, le respect, l'estime et le merci d'être mes parents.

A ma très chère soeur , son mari Houcine et leurs fils Wassime.

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. Je vous remercie pour votre hospitalité sans égal et votre affection si sincère. Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A mon très cher frère Sadame

Mon cher grand frère présent dans tous mes moments d'examens par son soutien moral et ses belles surprises sucrées. Je te souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité. Je t'exprime à travers ce travail mes sentiments de fraternité et d'amour

Fayçal

A mon encadreuse Dr Malki Asma

Pour son aide et sa précieuse attention .

A ma grand mère Rokaya

A la mémoire de la grande dame qui a tant sacrifié pour nous.

A tous les membres de la famille Keltoum

Petits et grands Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection

A mes chères amis

Abd Alli , Ibrahim , Tarek, mossab, Bilel,Aziz,Sofiane,Rida.....

Fayçal

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions le Dieu ,notre créature de nous avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

Ces remerciement vont tous d'abord au corps professoral et administratif de l'Université « Abbes Laghrour » - Khenchela - Institut des Sciences et de Technologie ,pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grande efforts pour assurer à leur étudiants une formation actualisée.

Notre remerciement vont à notre encadreuse **Dr. Malki Asma** , qui a su nous guider et nous aider dans ce travail avec beaucoup de tact et de gentillesse et qui nous a permis de découvrir un domaine très intéressant .

Veillez trouver ici l'expression de notre respectueuse considération et notre profonde admiration pour toutes vos qualités scientifiques et humaines.

Ce travail est pour nous l'occasion de vous témoigner notre profonde gratitude.

Nos remerciements iront également vers tous ceux qui ont accepté avec bienveillance de participer au jury de ce mémoire.

A mes parents, Je n'aurais pu réussir mes études sans eux, et je tiens ici à les remercier. Merci Maman de m'avoir donné tant d'amour et de tendresse, et merci Papa de m'avoir toujours poussé dans mes intérêts. Qu'ils trouvent dans ce travail l'expression de mon grand amour et ma grande gratitude, et que dieu leur préserve bonne santé et longue vie.

Finalement , nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles et nos amis qui nous ont toujours soutenues et à tout ce qui participe de réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui contribué à notre formation.

Sommaire

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	A
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	1
Introduction	2
1. Définition d'un matériau	2
1.1. Origines des matériaux	2
1.2. Familles des matériaux	3
2.Elaboration des céramiques	5
2.1.Classification des céramiques	6
3. Les hydroxydes d'aluminium	7
3.1. Généralités	8
3.2. Les propriétés des hydroxydes d'aluminiums	8
3.3. Relation entre la température déshydratations, les hydroxydes d'aluminiums et la structure cristallographique	11
3.4. La forme cristallographique des hydroxydes d'aluminium	12
3.5. Les caractéristiques des hydroxydes d'aluminium	15
CHAPITRE 2 : DE LA GIBBSITE AUX ALUMINES DE TRANSITIONS	16
Introduction	18
1. Généralités sur la matière brute de la formation de la gibbsite (La Bauxite)	18
1.1. Composition chimique de la bauxite	19
1.2. Les Hydroxydes et oxydes de fer	20
1.3. Les Minéraux du titane	20
1.4. Les Minéraux argileux	20
2. Les étapes de transformations de la bauxite en gibbsite	22
2.1. Le procédé Bayer	22
2.2.Précipitation du précurseur	24
2.3.Calcination du précurseur	24
2.4.Loi (La perte au feu)	25
2.5.But de calcination	26
2.6.Réaction chimique et physiques	27
2.7.Problème de calcination	28
3.L'obtention des alumines de transition à partir de la calcination d'un hydroxyde d'aluminium	28
3.1. Caractéristiques physiques des alumines de transition	30
3.2.Etude de la calcination de la gibbsite à partir d'un hydroxyde d'aluminium	30
3.3. Les applications de l'alumine	32
CHAPITRE 3 : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES	32
1. Les échantillons et les traitements thermiques	34
1.1Caractérisation des échantillons	34
2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	34

3. Analyse par spectrométrie de Photoélectrons par émission des rayons X (XPS)	35
3.1.Préparation de l'échantillon pour l'analyse (XPS)	35
4. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN)	36
4.1.Préparation de l'échantillon pour l'analyse (RMN)	36
5.Analyse par microscopie à balayage (MEB)	37
6.Analyse par microscopie électronique en transmission (TEM)	37
6.1.Préparation de l'échantillon pour l'analyse (TEM)	38
7. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	38
8. Analyse thermique (analyse thermogravimétrique TG)	39
9.les techniques expérimentales	39
CHAPITRE 4 : RESULTAT ET DISSCUSSION	43
1.Gibbsite dopée	44
1.1.Observation MEB et analyse EDX	45
1.2.Observation MET	50
1.3. Observation DRX, XPS, RMN et FTIR	51
2.Gibbsite dopée et calcinée à 600 C° ,900 C° et 1200 C°	52
2.1.Observation MET,MEB ,DRX,FTIR	52
2.2.Observation RMN	58
2.3.Observation XPS	59
3. Calcul du rapport Al/o dans le cas du dopage au Zn	62
Conclusion générale Références bibliographiques Annexe	

Liste des figures

Figure de l'introduction générale	
Fig.1. Production de l'alumine dans le monde en 2010 (a) et production Mondiale d'aluminium depuis 1950 à 2012 (b) .	A
Figures de chapitre.1.	
Fig.2. Microphotographie en MEB d'une céramique .	4
Fig.3. La bayerite	8
Fig.4. La nordstrandite	9
Fig.5. Le diaspore	10
Fig.6. La boehmite	10
Fig.7. L'hydrargillite (gibbsite)	11
Fig.8. Représentation de la structure de la bayerite dans le groupe spatial standard $P2_1/c[4]$	12
Fig.9. Séquence d'empilement des feuillets pour les différents hydroxydes d'aluminium	13
Fig.10. Habitus des hydroxydes d'aluminium	14
Fig.11. Structure en double chaîne des hydroxydes d'aluminium	14
Figures de chapitre.2.	
Fig.12. Image de la bauxite	19
Fig.13. Composition typique de la bauxite	21
Fig.14. Schéma de processus global de raffinage et de fusion de bauxite	22
Fig.15. Procédé Bayer	23
Fig.16. Schéma des cycles de calcination	27
Fig.17. La décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium des différentes alumines de transition	29
Fig.18. Courbe thermogravimétrique (TG) pour la gibbsite à $10\text{C}^\circ/\text{min}$	31
Fig. 19. Pièces en alumines pour Différentes applications	32
Figures de chapitre .3.	
Fig.20. Diffractomètre PANalyticalX'PertProMRD	34
Fig.21. Spectromètre XPSK-alpha	35
Fig.22. Photographie de deux échantillons fixés sur un support de 10 cm et placés dans un sas +d'introduction d'un système K-alpha de Thermo Fisher	35
Fig. 23. Spectromètre RMN BrukerAvance500	36
Fig. 24. Échantillon RMN poudre	36
Fig. 25. Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F	37

Fig. 26. Microscope électronique à transmission TECNAI 10	37
Fig. 27. Image en microscopie optique d'un film continu de carbone sur grille support en cuivre	38
Fig. 28. Spectromètre infra rouge Perkin-Elmer	38
Figures de chapitre .4.	
Fig. 29. Effet des éléments de dopage sur le corindon	45
Fig.30. Gibbsite non dopée(a) et Gibbsite dopée (b)	46
Fig.31. Gibbsite dopée (a), et analyses EDS (b)	47
Fig. 32. Analyses EDX de diverses gibbsite dopées	47
Fig. 33. Eléments de dopage (a), (b), (c) probablement des oxydes de zinc (zinc nanorods) et (d)	50
Fig. 34. Spectres de diffractions des rayons X de la gibbsite brute et gibbsite dopée (a), spectres FTIR de la gibbsite brute et gibbsite dopée(b), spectres XPS de la gibbsite brute et dopée(c), et spectres RMN de la gibbsite brute et dopée(d)	51
Fig. 35. Partie FTIR liée à la présence des acétates de dopage	52
Fig.36. Gibbsite dopée et calcinée à 600°C (a) et (b)	53
Fig.37. Images MEB de la gibbsite dopée et calcinée à 1200°C (a), (b), (c), (d),(e) et (f)	54
Fig.38. Analyses EDX de la gibbsite dopée et calcinée à 1200°C	54
Fig. 39. Spectre de diffraction des rayons X, de la gibbsite dopée et calcinée à 1200°C révélant la présence des oxydes d'alumine alpha+TiO ₂ + ZnAl ₂ O ₄	56
Fig. 40. Spectres FTIR des gibbsites non traitées et traitées thermiquement (a), et celles dopée et traitées thermiquement (b).	57
Fig.41. Spectres ²⁷ Al MAS RMN des gibbsites non traitées et traitées thermiquement (a) et celles dopée et traitées thermiquement (b)	58
Fig.42. Spectres XPS de la gibbsite dopée et traitée thermiquement	59
Fig. 43. Bandes d'énergies Al2p	60
Fig. 44 . Bandes d'énergies O1s	61
Fig.45. Bandes d'énergies correspondantes au Zn2p	62
Fig. 46. Rapport Al/O pour divers composés (Gibbsite dopée au Zn, Gibbsite non dopée au Zn, Al ₂ O ₃ et Al(OH) ₃)	62

**LISTE DES
TABLEAUX**

Tableaux de chapitre.1.	
Tab 01 : Bilan des différents types de défauts susceptibles d'être créés pour chaque étape de l'élaboration [Jora 91].	6
Tab 02 : Les caractéristiques cristallographiques des hydroxydes d'aluminium	15
Tableaux de chapitre.2.	
Tab 03: Composition chimique de la bauxite	20
Tab 04 : Problèmes causés par la calcination	28
Tab 05: Les caractéristiques physiques des alumines de transition	30
Tableaux de chapitre.4.	
Tab 06 : Analyses qualitatives de la gibbsite dopée	48
Tab 07: Analyses qualitatives EDX de la gibbsite dopée et calcinée à 1200°C	55

Introduction générale

L'alumine et aussi l'aluminium sont pratiquement partout sur le plan industriel, de l'outil le plus simple dans la vie courante, et jusqu'à l'aérospatial. La production annuelle, d'alumine en 1987 ainsi qu'en 1990, était de 30 millions de tonnes, elle a atteint 58 millions de tonnes en 2006. La figure ci-dessous présente l'évolution de la production d'alumine entre 1974 et 2004 pour différents continents. Les chiffres témoignent de l'essor de la production de ce produit[2]. La bauxite est une roche sédimentaire principalement composée d'hydroxydes d'aluminium : (Al_2O_3, nH_2O) (Gibbsite, Boehmite, Diaspore) de 40 à 65% en masse[1]. La majeure partie, 90% de la production, est utilisée pour la préparation de l'aluminium. Cette roche, permet l'obtention des divers hydroxydes d'aluminium grâce au procédé Bayer. Le complément est destiné à des applications utilisant certaines propriétés de l'alumine.

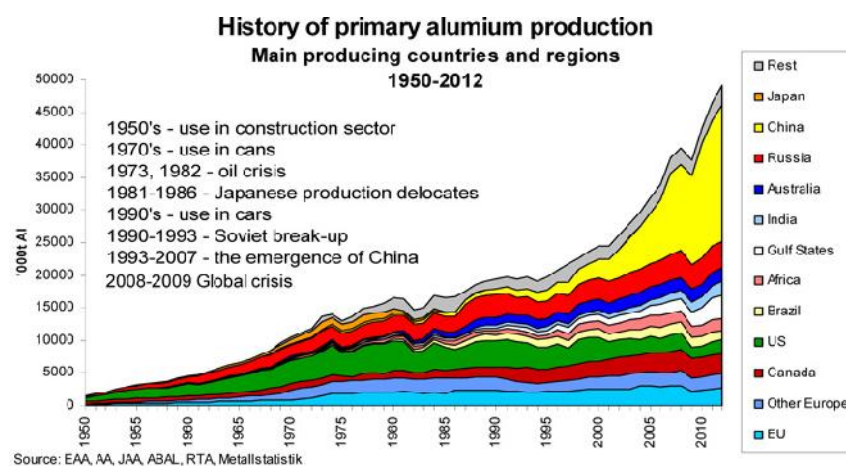
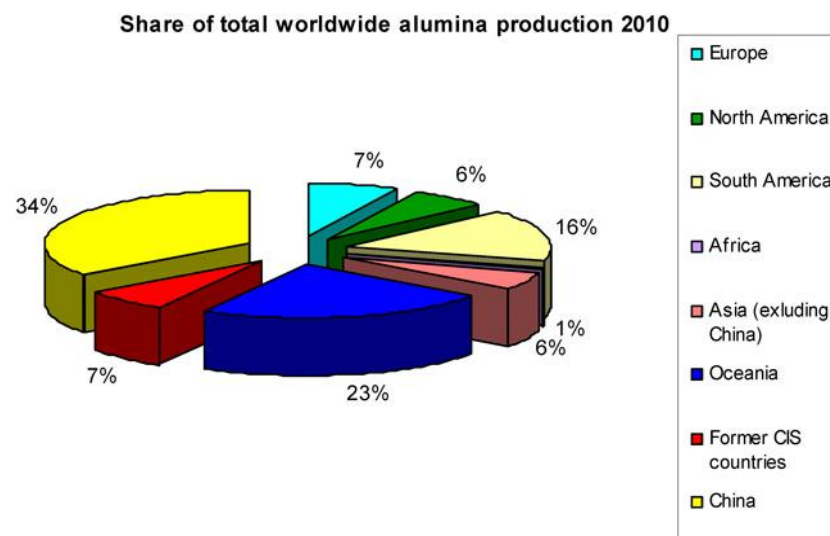


Fig.1. Production de l'alumine dans le monde en 2010 [1], et production mondiale l'aluminium depuis 1950 à 2012[2]

Nous avons choisi d'étudier la caractérisation structurale des systèmes issues de la transformation de la gibbsite $\text{Al}_2(\text{OH})_3$, transformations liées aux changements de températures (calcinations) et aussi transformations liées aux dopages et ensuite traitements thermiques .

Les alumines de transition sont également utilisés dans l'industrie comme des absorbants, des catalyseurs, supports de catalyseurs, des revêtements et des abrasifs doux en raison de leur taille de particules fines, de grande surface et les surfaces catalytiques actifs[3]. L'alumine est utilisée pour la fabrication de matériaux céramiques à haute résistance thermique pour réfractaires, de la microélectronique et des applications structurelles en raison de stabilité et d'autres caractéristiques avantageuses. Un nombre croissant de ces applications nécessitent une compréhension fondamentale des propriétés de ces composés, tels que la structure cristalline, la taille des particules, la surface spécifique, la réactivité des surfaces, coordination des groupes (AlO_4 , AlO_5 et AlO_6), la densité, la constante diélectrique, l'écart de la taille des pores et le degré d'hydratation de la surface.

Le travail de notre mémoire sera articulé comme suite : En une première partie, nous présentons des notions générales sur la classification des matériaux pour montrer l'origine de l'échantillon étudié (la gibbsite) car ce dernier est un matériau céramique de la famille d'hydroxydes d'aluminium.

Dans une seconde partie nous expliquons les diverses étapes de la production de la gibbsite ce que l'on appelle procédé Bayer elle commence avec le broyage de la bauxite, élimination des boues rouge, précipitation, filtration, et finalement calcination de la gibbsite pour l'obtention des différents alumines de transitions jusqu'à l'alumine alpha (corindon).

La troisième partie nous exposons les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des diverses phases obtenues. Ainsi, nous utiliserons les techniques de microscopies électronique à balayage, les analyses EDX, la microscopie électronique à transmission, l'analyse de thermogravimétrie, la caractérisation par diffraction des rayons X, la caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la spectroscopie à photoélectron X, et enfin la résonance magnétique nucléaire à angle magique relative à l'aluminium.

Finalement dans la dernière partie nous réalisons un dopage par mélange d'acétate de zinc avec la gibbsite et puis nous avons appliqué divers traitements de calcination. L'objectif de ce chapitre est de voir de l'effet de dopage au Zinc sur les transformations des alumines de transitions et enfin sur l'alumine alpha [4].



GÉNÉRALITÉ SUR LES MATÉRIAUX

Le chapitre 1 a pour objectifs de donner des informations bibliographiques sur les matériaux céramiques et principalement les hydroxydes d'aluminiums, leurs caractéristiques et leurs applications industrielles. En effet, une vision claire sur l'origine de l'échantillon étudié, la, ainsi que des diverses données sur ce minéral, permet de comprendre certains de leurs caractéristiques.

INTRODUCTION :

Du point de vue de composition chimique et de structure, les céramiques sont des matériaux solides de synthèse, non organique (hors précurseurs carbonés et liants) et non métalliques (ce qui correspond à la meilleure définition des céramiques), et qui peuvent éventuellement englober les verres qui sont essentiellement des oxydes ou halogénures non cristallisés, mais qui ne présentent pas d'ordre à grande distance. La racine grecque du mot céramique est *kéramos* qui signifie argile.

Les céramiques sont parmi les matériaux les plus utilisés par l'homme, et sont obtenus par cuisson à haute température. Les céramiques sont formées d'un ensemble de grains consolidés à la suite d'un traitement thermique approprié. Si, pendant des millénaires, elles ont été réalisées par application des règles et des recettes transmises par la tradition et améliorées peu à peu, elles ont gardé un « rôle passif » (briques réfractaires, récipients ou revêtements) jusqu'à l'apparition de la science des céramiques.

Le phénomène de *céramisation* commence à être compris, et les chercheurs ont entrepris d'analyser et de modéliser les étapes de la fabrication. Grâce aux connaissances scientifiques acquises, il est possible de réaliser des modèles mathématiques permettant de visualiser et de simuler les étapes d'élaboration pour comprendre et maîtriser la fragilité du matériau.

1. Définition d'un matériau

On appelle **matériau** toute matière entrant dans la fabrication d'objets techniques (vélo, trottinette,...) ou dans la construction d'ouvrage (pont, bâtiment, ...)

1.1. Origine des matériaux

On peut classer les matériaux à partir de leur origine, en trois familles :

- * Les **matériaux d'origine végétale** : la sève de l'hévéa donne le caoutchouc,
- * Les **matériaux d'origine animale** : la corne de l'éléphant donne l'ivoire,
- * Les **matériaux d'origine minérale** : le minerai de fer.

Par contre **les composites et les alliages** sont des associations de ces trois familles.

1.2. Familles des matériaux

De façon courante, on classe les matériaux par famille, une famille de matériaux étant un ensemble de matériaux dont les propriétés sont semblables.

a / les organiques :

- **d'origine végétale** : qui proviennent essentiellement des plantes : bois, écorce, laine, fibre. Ce sont des matériaux naturels très utilisés et biodégradables.
- **d'origine animale** : Corne, cuir,.....

b / Les métaux :

les métaux sont des éléments naturels. On les trouve à partir des minéraux, parfois à partir de métal (pépites d'or). Ce sont de très bons conducteurs du courant électrique et de chaleur. Ils s'oxydent. Une fois triés, ils peuvent être facilement recyclés.

Ex : Acier, fonte, cuivre, aluminium, zamack, or, argent, plomb, zinc, ...



Une roue dentée en acier,



Des raccords de plomberie en cuivre



Des boutons en aluminium,

Les alliages de métaux :

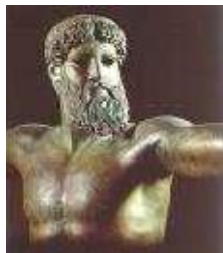
En incorporant à un métal un ou plusieurs autres métaux, ou des éléments non métalliques, on forme des alliages.

Les métaux les plus courants permettent de distinguer 2 familles :

Les alliages ferreux (la fonte) et les alliages non ferreux (le zamac, le laiton, le bronze,...)



Acier (fer + carbone)



Bronze (cuivre + étain)



Zamac (zinc+alu+ magnésium)

c / Les composites**• Les plastiques :**

Les objets relevant du thème des transports comportent souvent certains éléments fabriqués à partir de matières plastiques ; Ce sont des matériaux synthétiques : Ils n'existent pas dans la nature. Ils sont créés à partir de matières dérivées du pétrole.

Ce sont de mauvais conducteurs de chaleur et d'électricité ; nommés : **Isolants**

Les plastiques se classent en deux grandes catégories :

les thermoplastiques :

soumis à l'action de la chaleur, ils arrivent à une phase pâteuse (ou une fusion), puis, lors de la solidification, le matériau retrouve son état initial. Les caractéristiques de ce matériau le rendront fort intéressant pour l'utilisation faite en technologie

les thermodurcissables :

soumis à l'action de la chaleur, ils arrivent à une forme pâteuse, puis ils subissent une transformation chimique interne *irréversible* qui durcit *définitivement* la matière.

d / Les céramiques :

Sont des matériaux inorganiques, composés d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures. Les céramiques présentent des liaisons chimiques fortes de nature ionique ou covalente. A la différence des verres les céramiques, en tous cas dans les matériaux les plus anciens, sont constituée de 2 phases distinctes : une phase vitreuse, la matrice (désordonnée) et une phase cristalline dispersée (ordonnée) (Fig.2).

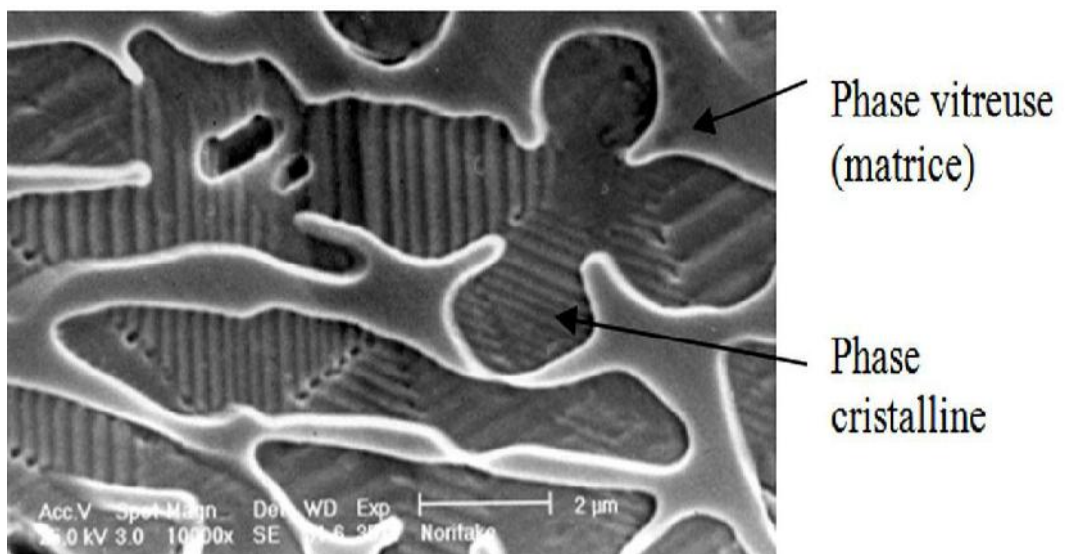


Fig.2. Microphotographie en MEB d'une céramique

L'incorporation de cette phase cristalline dans la matrice vitreuse a permis une amélioration significative de la dureté et de la résistance des céramiques par rapport à celles des verres

2 . Elaboration des céramiques

L'art de céramiste consiste à réaliser dans la même opération le matériau et la pièce, alors que le métallurgiste produit d'abord des lingots qui, dans un second temps, sont mis en forme. En général, le cycle d'élaboration d'un produit céramique comprend trois étapes principales : la préparation de la poudre, la mise en forme puis un traitement thermique appelé frittage. Chacune de ces étapes peut être une source potentielle de défauts.

Il existe plusieurs types de défauts qui sont introduits lors des phases de l'élaboration et qui persistent lors de la densification. Ces défauts microstructuraux pénalisent par la suite les propriétés mécaniques des céramiques. C'est pourquoi il est important de bien maîtriser toutes les phases de l'élaboration.

Un bilan de différents types de défauts susceptibles d'être créés pour chaque étape de l'élaboration est donné au (Tab 01). Les agglomérats et les agrégats qui sont les défauts les plus communs sont définis au (Tab 01). Ces agglomérats et agrégats sont constitués de particules élémentaires (particule dure constituée de cristallites). La voie liquide est indispensable pour réaliser des mélanges homogènes. Elle facilite d'autre part l'élimination des défauts contenus dans les poudres et l'ajout d'adjuvants. Pour obtenir une suspension exempte d'agglomération, la dispersion des poudres doit être réalisée de telle sorte que les particules soient soumises à des forces empêchant leur rapprochement à des distances trop faibles. Cependant ceci ne suffit pas et des broyages sont généralement nécessaires pour éliminer les agglomérats, en particulier les agrégats.

Pour réaliser la mise en forme, le pressage à sec est la méthode mieux adaptée aux grandes séries. Pour favoriser le remplissage des matrices de pressage et limiter les défauts créés à cette occasion, les poudres devront être préalablement granulées : l'atomisation constitue un procédé industriel efficace mais complexe, qui reste limité aux grandes quantités .

Tab .01. Bilan des différents types de défauts susceptibles d’être créés pour chaque étape de l’élaboration.

Phases d’élaboration	Types de défauts
Poudre	Agglomérats, agrégats, Inclusion organiques, Inclusion inorganiques, Impuretés solubles, autres impuretés,...
Traitement des poudres	Agglomérats, agrégats, pollutions diverses (poussières, broyages,...), création des phases liantes (cf. hydroxydes dans alumines), granulats de forme et résistance mal contrôlée, agglomération de phase (composites),...
Mise en forme	Gradients de densité dans les crus, porosité résiduelle de grande taille et/ou inhomogène, fissuration des crus,...
Frittage	Grossissement de grains, frittage différentiel, fissuration (déliantage), création de porosité (de frittage ou production de réactants gazeux), ségrégation,...

2.1. Classification des céramiques

➤ **Classification traditionnelle**

Les céramiques sont classées en fonction de la température de frittage (encore improprement appelée température de “fusion” ou de “cuisson”)

Haute fusion :1289 à 1390°C (dents artificielles des prothèses amovibles)

Moyenne fusion :1090 à 1260°C (Jackets cuites sur platine)

Basse fusion :870 à 1065°C (émaillage couronnes céramo-métalliques)

Très basse fusion 660 à 780°C (depuis 1992)

émaillage du titane, émailage d’alliage à haute teneur en or, réalisation d’éléments entièrement en céramique et de joints céramique-dent.

➤ **Classification actuelle**

Les propriétés finales des prothèses en céramique, résistance mécanique, microstructure, précision d’adaptation et propriétés optiques, résultent de la nature chimique du matériau et du procédé de mise en forme. Un même matériau peut être mis en forme de façons différentes, modifiant ainsi ces propriétés. Un même procédé de mise en forme peut être utilisé pour différents matériaux. Il est donc indispensable d’établir une classification basée sur : (1) **la composition chimique**, (2) **la microstructure** et (3) **les procédés de mise en forme**.

➤ **Classification selon la composition chimique**

Présentation générale des 5 types de matériaux :

I. céramiques feldspathiques :

sont les céramiques traditionnelles destinées à l'émaillage des coiffes céramo-métalliques. De nouvelles céramiques feldspathiques à haute teneur en cristaux de leucite, ont une résistance mécanique améliorée et un coefficient de dilatation thermique augmenté. Elles peuvent être, dans certaines situations cliniques, utilisées sans armature.

II. vitrocéramiques

Ce sont des matériaux mis en forme à l'état de verre puis traité thermiquement pour obtenir une cristallisation contrôlée et partielle.

III. Céramiques ou plutôt verres hydrothermaux

Ce sont des matériaux monophasés, (sans phase cristalline), dans la structure desquels, des ions OH ont été incorporés. Ils possèderaient un comportement de surface (dureté) plus proche de celui de l'émail des dents naturelles.

IV. Céramiques à base d'oxyde de zirconium (zircon)

Apparus plus récemment ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques très élevées.

V. Céramique alumineuses:

leur constituant principal est l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

3. Les hydroxydes d'aluminium

Hydroxyde d'aluminium, $\text{Al}(\text{OH})_3$, est la forme la plus stable d'aluminium en conditions normales. On le trouve en nature comme minerai gibbsite (également connu comme hydrargillite). Étroitement sont liés hydroxyde d'oxyde d'aluminium, $\text{AlO}(\text{OH})$, et oxyde d'aluminium, Al_2O_3 , différant seulement par la perte de l'eau. Ces composés sont ensemble les composants principaux de l'aluminium minerai bauxite [1].

3.1. Généralité

Les hydroxydes d'aluminium représentent la moitié des tonnages d'alumine utilisée dans le monde.

Les formes cristallines de l'alumine trihydratée ou trihydroxyde d'aluminium $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ - sont au nombre de trois :

- Gibbsite ou Hydrargillite : gamma - $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Bayerite : alpha - $\text{Al}(\text{OH})_3$
- Nordstrandite : beta - $\text{Al}(\text{OH})_3$

Les systèmes cristallins d'alumine mono hydratée ou d'oxyhydroxyde $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{AlO}(\text{OH})$ - sont au nombre de deux :

- Boehmite : gamma - $\text{Al}(\text{OOH})$
- Diaspore : alpha - $\text{Al}(\text{OOH})$

3.2. Les propriétés des hydroxydes d'aluminiums

◆ La bayerite

La bayerite est rarement rencontrée à l'état naturel (Fig.3) . La première mise en évidence de bayerite naturelle, confirmée par la diffraction des rayons X, date de 1963. Au laboratoire, elle peut être fabriquée en hydrolysant un alcoolate d'aluminium à une température inférieure à 40 C°. La bayerite produite industriellement est destinée à la préparation de catalyseurs ou à d'autres applications qui nécessitent un trihydroxyde d'aluminium de très haute pureté [3].



Fig.3. La bayerite [3]

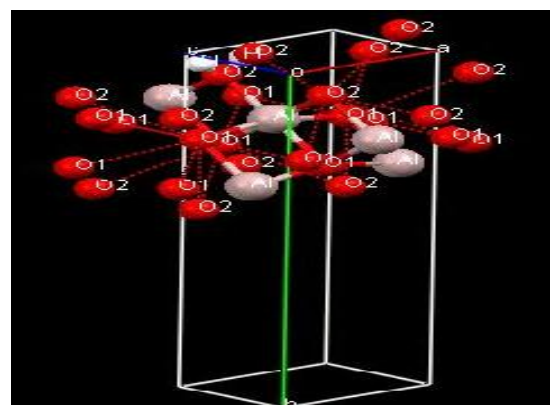


Fig.3. La structure moléculaire de la bayerite à l'aide du logiciel mercury.

◆ La nordstrandite

Elle à été synthétisée pour la première fois par Van Nordstrand, depuis elle a été observée à l'état naturel dans des sols rouges tropicaux (Fig. 4). Hauschilda préparé de la nordstrandite très pure en laissant réagir des composes hydrolysables de l'aluminium avec une solution aqueuse d'éthylène diamine. La nordstrandite n'est pas produite industriellement [3].

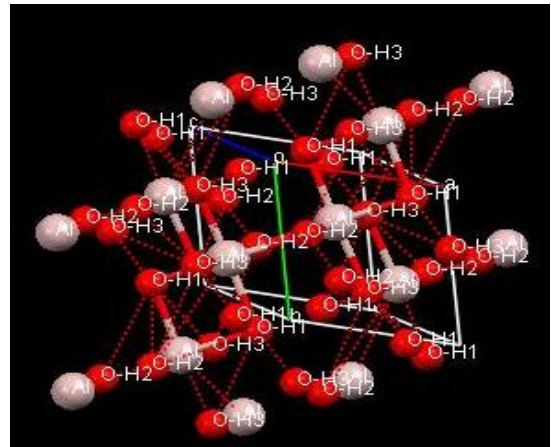


Fig . 4 .
La nordstrandite [3]
Fig . 4 .

L
a

s
t
r
u
c
t
u
r
e

m
o
l
é
c
u
l
a
i
r
e

d
e

l
a

n
o
r
d
s
t
r
a
n
d
i
t
e

à

l
,

◆ Le diaspore

Il est rencontré dans les bauxites grecques, roumaines, russes et chinoises (Fig.5). Longtemps, il a été admis que le diaspore ne pouvait être synthétisé par voie hydrothermale qu'à une température supérieure à 400°C°. Cependant en présence de goethite, c'est -à-dire de -FeOOH , on peut obtenir, par croissance épitaxiale, le diaspore à une température inférieure à 100°C°. En présence de goethite, de même structure cristallographique que le diaspore, l'énergie de nucléation de celui-ci est diminuée. Le diaspore n'est pas synthétisé industriellement [3].

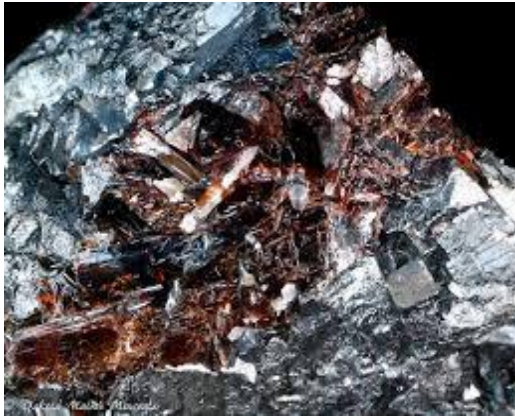


Fig.5. Le diaspore [4]

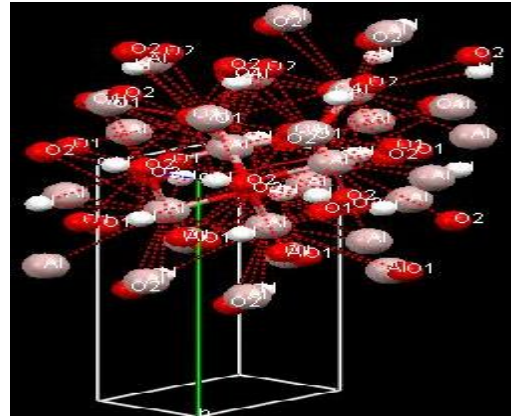


Fig.5. La structure moléculaire de diaspore à l'aide du logiciel mercury.

◆ La boehmite

Elle est le constituant majeur de nombreuses bauxites méditerranéennes (Fig .6).

La boehmite peut être précipitée en neutralisant une solution d'aluminate à une température voisine ou légèrement supérieure à 100 C°. La boehmite de synthèse, fine et cristallisée, est un précurseur pour les alumines de transitions utilisées comme adsorbant [6].



Fig. 6. La boehmite

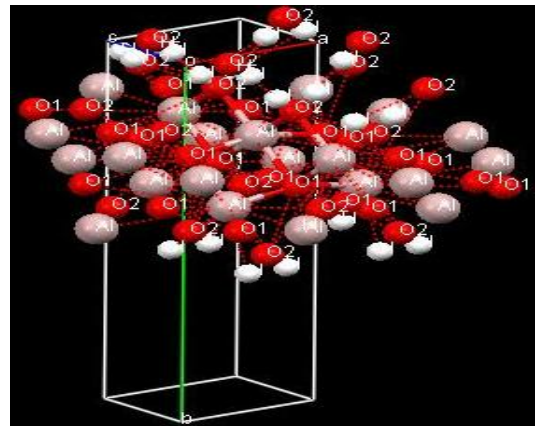


Fig.6. La structure moléculaire de la boehmite à l'aide du logiciel mercury.

◆ L'hydrargillite (gibbsite)

L'hydrargillite est le constituant principal des bauxites des régions tropicales (Fig .7). Les bauxites d'Amérique du Nord et d'Europe en contiennent également. L'hydrargillite est préparée grâce au procédé Bayer qui consiste à attaquer la bauxite à chaud par de la soude qui ne dissout que l'alumine sous forme d'aluminate, puis à déplacer l'équilibre par dissolution et refroidissement conduisant à la cristallisation du trihydroxyde d'aluminium. C'est un produit important qui sert en majeure partie, après sa calcination, dans la fabrication de l'aluminium. L'hydrargillite sert aussi comme charge pour le papier, charge ignifuge et renforçant pour des matières plastiques et des caoutchoucs [7].

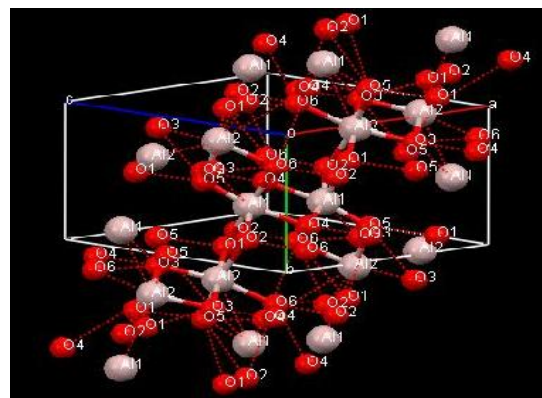


Fig.7. L'hydrargillite [3]

Fig.7. La structure moléculaire de l'hydrargillite à l'aide du logiciel mercury.

3.3 Relation entre la température déshydratation des hydroxydes d'aluminiums et la structure cristallographique

Les températures de déshydratation données aussi bien par la méthode de la thermo balance que par celle de l'analyse thermique différentielle conduisent à mettre en évidence l'action de la structure des minéraux sur leur température de déshydratation. Les températures de déshydratation des hydrates d'alumine s'établissent comme suit :

- Gibbsite (hydrargillite) $Al(OH)_3$240 à 380°C
- Bayérite $Al(OH)_3$240 à 380°C
- Diaspore $AlO(OH)$410 à 570°C
- Boehmite $AlO(OH)$450 à 580°C

3.4. La forme cristallographique des hydroxydes d'aluminium

Les hydroxydes d'aluminium, de formule chimique $Al(OH)_3$, existent sous trois formes cristallisées. La différence entre ces trois polymorphes consiste simplement en des empilements différents de feuillets identiques. Ces derniers sont constitués par deux plans de groupements hydroxyle OR en réseau quasiment compact enserrant un plan d'atomes d'aluminium qui remplissent les cavités octaédriques aux deux tiers (Fig. 8).

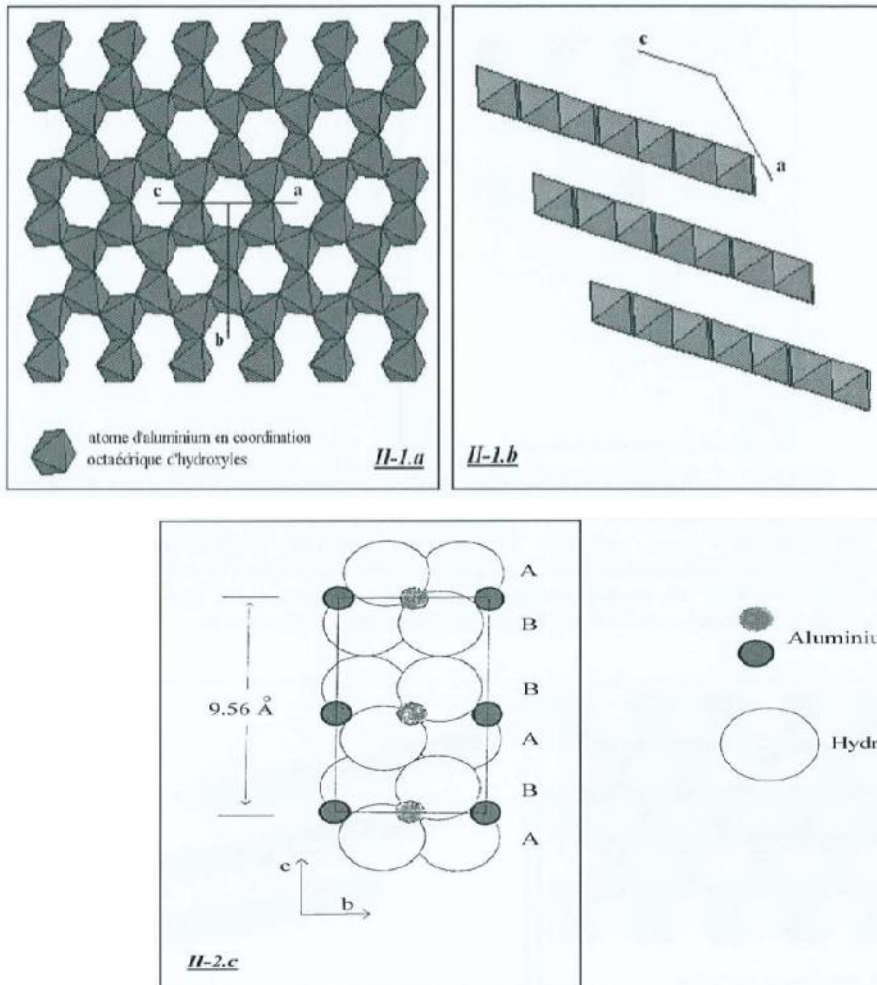


Fig .8 . Représentation de la structure de la bayerite dans le groupe spatial standard $P2_1/c$

1.a : projection parallèle à l'axe [101]

1.b : projection parallèle à l'axe [010]

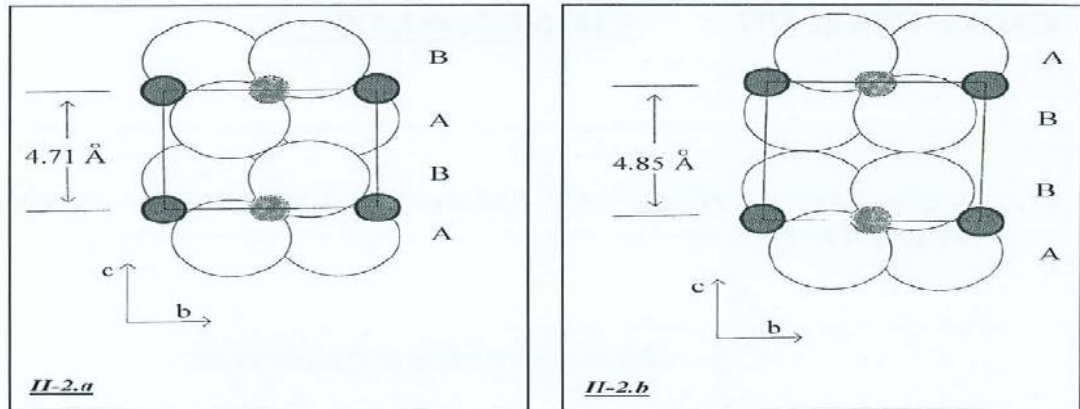


Fig .9. Séquence d'empilement des feuillets pour les différents hydroxydes d'aluminium [4]

2.a : cas de la bayerite

2.b : cas de la gibbsite

2.c : cas de la nordstrandite

Cette succession de trois plans (hydroxyle - aluminium - hydroxyle) forme donc des feuillets non chargés, dont la formulation chimique peut être réduite à $\text{Al}(\text{OH})$. La superposition de ces feuillets fait apparaître des canaux hexagonaux perpendiculaires au plan contenant les atomes d'aluminium. La désignation minéralogique de ces trois hydroxydes d'aluminium est la suivante. La gibbsite, dont la séquence d'empilement des plans d'hydroxydes est de type ABBAABBA... La bayerite, dont la séquence d'empilement des plans d'hydroxydes est de type ABABAB... De ce fait, les liaisons hydrogène qui assurent la cohésion entre les feuillets pour ces deux structures sont différentes.

Et finalement la nordstrandite, dont la structure est une combinaison des deux précédents arrangements avec une séquence d'empilement des plans d'hydroxydes décrite par ABBABAAB... la (Fig.9), il présente les trois types d'empilement). La nomenclature de ces composés est résumée dans le Tableau-1 et les caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le (Tab 02). Le terme alumino-gel est couramment employé pour des composés de composition chimique voisine de ces hydroxydes d'aluminium, pouvant présenter un léger excès en eau et totalement amorphes.

Gibbsite et bayerite présentent des habitus différents. Les cristaux de gibbsite ont la forme de plaquettes hexagonales plus ou moins épaisses. En revanche, les cristaux de bayerite apparaissent généralement sous la forme de pyramides à base triangulaire allongées dans la direction perpendiculaire aux plans de base (Fig .10)[9].

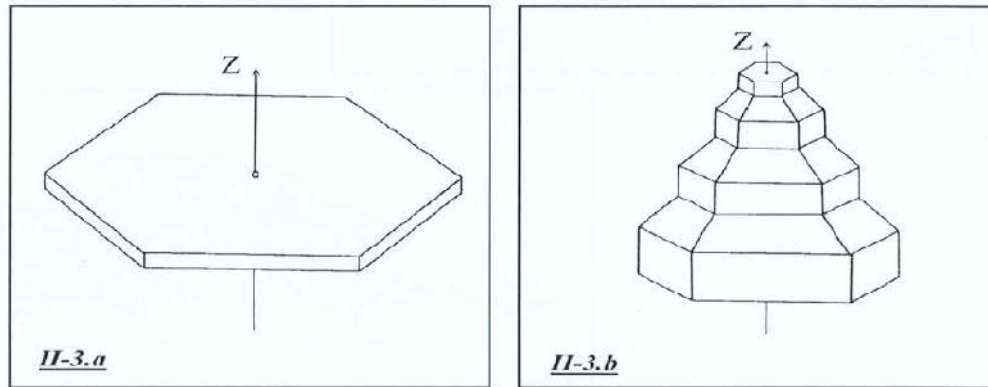


Fig .10. Habitus des hydroxydes d'aluminium [10]

3.a : cristal de gibbsite

3.a : cristal de bayerite

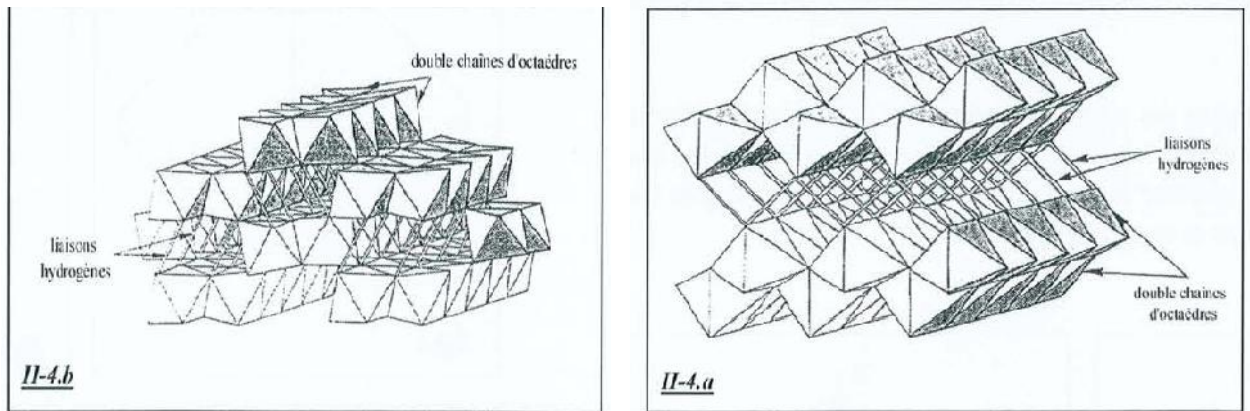


Fig .11. Structure en double chaîne des hydroxydes d'aluminium [4]

4.a : représentation de la boehmite

4.b : représentation de la diaspore

3.5. Les caractéristiques des hydroxydes d'aluminium

➤ **Caractéristiques cristallographiques**

Tab .02. Les caractéristiques cristallographiques des hydroxydes d'aluminium [4]

Désignation minéralogique	Système et groupe cristallin	Paramètre de maille(Å)	densité
Gibbsite	Monoclinique P2 ₁ /n Z=8	a=8,684 b=5,078 c=9,736 β=94,54	2,42
Bayerite	Monoclinique P2 ₁ /n Z=8	a=5,060 b=8,672 c=9,425 β=90,30	2,53
Nordsrandite	Triclinique P-1 Z=8	a=8,752 b=5,069 c=10,244 α=109,3 β=97,7 γ=88,3	2,44
Boehmite	Orthorhombique Cmcm Z=4	a=2,868 b=12,2336 c=3,6923	3,01
Diaspore	Orthorhombique Cmcm Z=4	a=4,401 b=9,425 c=2,845	3,44

➤ **Caractéristiques thermiques**

L'hydrargillite de granulométrie standard perd 34,6 % de son poids entre 200 et 1200°C. La plus grande perte se produit entre 250 et 400°C et la plus grande vitesse de décomposition intervient vers 350°C.

L'allure de cette courbe thermogravimétrique dépend aussi de la dimension des particules, de la vitesse de montée en température et de la pression partielle en vapeur d'eau.

Cette décomposition est très endothermique : la chaleur de déshydratation de l'hydrargillite en vapeur d'eau à 25°C est de 1155 kJ/kg d'hydrargillite ou de 1970 kJ/kg si l'alumine et la vapeur d'eau sont portées à 500°C.

L'hydrargillite micronique se décompose à température légèrement plus basse entre 200 et 400°C avec une vitesse maximum vers 330°C. La bayérite se décompose entre 230 et 350°C. La boehmite, elle, ne perd que 15% de son poids en se décomposant, et cette perte se produit entre 400 et 600°C avec une vitesse maximum vers 550°C [2].

➤ **Caractéristiques physiques et chimiques des hydroxydes d'aluminium**

Aspect : poudre, blanche à grise claire, inodore

Point de fusion : élimination d'eau à partir de 200°C, Transformation en Al_2O_3

Point d'ébullitions : 2700 °C (Al_2O_3 , produit de décomposition)

Point d'inflammation : néant

Inflammation spontanée : néant

Danger d'explosion : néant

Densité à 20 c : 2,42 g/ml

Solubilité dans l'eau à 20 c : non soluble

Solubilité en solvants organiques : néant [2]



**DE LA GIBBSITE AUX ALUMINES DE
TRANSITIONS**

Introduction :

La gibbsite est la poudre la plus courante préparée à partir de la bauxite dans le procédé Bayer. C'est une poudre blanche, inodore et sans saveur, de pureté élevée (99,7 %).

Ses principales propriétés sont :

- solubilité dans les acides et bases fortes pour donner des sels.
- faible abrasivité.
- endothermicité élevée de sa décomposition thermique, entre 200 et 400 °C.
- émission abondante de vapeur d'eau lors de sa décomposition thermique.
- bonnes propriétés d'absorption des liquides aqueux et organiques.
- pouvoir absorbant du rayonnement ultra-violet (longueur d'onde < 0,4 µm).
- résistivité élevée.

1. Généralité sur la matière brute de la formation de la gibbsite (La Bauxite) :

La bauxite est une argile rouge, riche en alumine qui tire son nom du village de "Les Baux", dans la région d'Arles, en France, l'endroit où il a été découvert en 1821 par Pierre Berthier. Roche sédimentaire ou résiduelle tendre, de couleur blanchâtre, jaunâtre ou rougeâtre (Fig.12) . La bauxite peut être massive ou tachetée à cause de la présence de pisolithes plus ou moins ferrugineuses. Cette roche est utilisée comme minéral d'aluminium lorsque sa teneur en hydroxyde d'aluminium dépasse 40%. La bauxite est un résidu insoluble formé par météorisation profonde de la roche en place, sous un climat tropical et humide. Certaines bauxites restent en place sur leur roche mère dont elles dérivent, d'autres ont été érodées, transportées puis sédimentées en couches stratifiées qui peuvent s'indurer durant leur diagenèse. Bien que la bauxite n'est pas exploitée aux États-Unis, les États-Unis est un important producteur d'aluminium, qui est composé principalement de bauxite importée et de l'aluminium recyclé. D'autres grands producteurs d'aluminium sont le Canada, la Chine et la Russie. L'aluminium a de nombreuses applications dans la maison et de l'industrie, et est un métal familier à presque tout le monde. La bauxite est un minéral essentiel pour notre industrie et joue un rôle très important dans notre vie. En effet, sans elle, on ne pourrait pas produire les quantités d'aluminium dont nous avons besoin. Mais la ressource n'est pas inépuisable, même si les réserves de Guinée et d'Australie sont encore importantes. Il serait intéressant d'améliorer le rendement des procédés de transformation afin de limiter le

gaspillage et les déchets polluants comme les boues rouges. L'aluminium produit est rarement utilisé pur. Selon les applications auxquelles on le destine, il est allié à d'autres métaux. On distingue principalement les alliages au cuivre (A-V...), au magnésium (A-G...) et au silicium (A-S...). Il est mis sous forme de demi-produits (barres, tôles, profilés) ou d'ébauches (pièces de fonderie, pièces forgées ou matricées) que l'on utilise comme matière de départ pour la fabrication de pièces mécaniques, d'éléments de structure. Que l'on utilise dans de nombreux domaines : aéronautique (pièces de fuselage), automobile (carrosserie), industrie alimentaire (feuilles d'emballage, ustensiles, boîtes),... Selon les pays, les propriétés d'application sont différentes [14].



Fig .12. Image de la bauxite [14]

1.1. Composition chimique de la bauxite :

Il n'existe pas de définition précise ou formule chimique de la bauxite. Les différents types de bauxite se distinguent par la forme minéralogique dans lequel l'alumine est liée. Ils sont alors appelés bauxite gibbsitique, boehmitique ou diasporique. La bauxite et la gibbsite est prédominante. Il est géologiquement le plus jeune et situées dans des régions tropicales ou subtropicales, très proche de la surface du sol. Les dépôts les plus anciens en Europe (France, Grèce ...) et en Asie contiennent principalement boehmite et la diaspore. La plupart du temps ce sont des dépôts souterrains. Associés aux minéraux d'aluminium, les bauxites contiennent de nombreuses autres phases minérales super gènes .

1.2. Les Hydroxydes et oxydes de fer :

Sont les plus fréquents sont la goëthite $FeO(OH)$, abondante dans les gîtes à gibbsite, et l'hématite Fe_2O_3 qui est le minéral ferrugineux le plus important des bauxites à diaspore et à boëhmite. On connaît encore : la magnétite, Fe_3O_4 , dans les bauxites métamorphiques notamment ; la maghémite, Fe_2O_3 , qui dérive de la magnétite par oxydation ; l'hydrohématite et l'hydrogoëthite

1.3. Les Minéraux du titane :

Sont représentées dans les bauxites par le rutile, l'anatase, la brookite, formes différentes de TiO_2 . >on signale aussi de faibles quantités de sphène (SiO_4CaTiO) et titanomagnétite (Fe_3O_4, TiO_2).

1.4. Les Minéraux argileux :

Contiennent l'essentiel de la silice décelée dans les analyses chimiques des bauxites ; on y trouve surtout les phyllites du groupe de la kaolinite $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$, très répandus dans les gîtes à boëhmite et gibbsite. Il arrive même que ce soit le minéral prédominant de ces gîtes. La dickite et la nacrite, minéraux de la famille de la kaolinite, sont exceptionnelles dans les bauxites [3] .

Tab.03. Composition chimique de la bauxite [3].

Elément	Quantité	Compostions minéralogiques
Alumine	Al_2O_3 :	Gibbsite $Al(OH)_3$
	35 jusqu'à 65%	Bohmite $AlOOH$
		Diaspore $AlOOH$
		Goethite substitué

Oxyde de fer	Fe_2O_3	Goethite
	2 jusqu'à 30%	Hematite
		Siderite
Oxyde de Titantium	TiO_2	Anastasite
	0,5 jusqu'à 8%	Rutile
Oxyde de calcium	CaO	Calcite
	0 jusqu'à 55%	Dolomite
		Magnesite

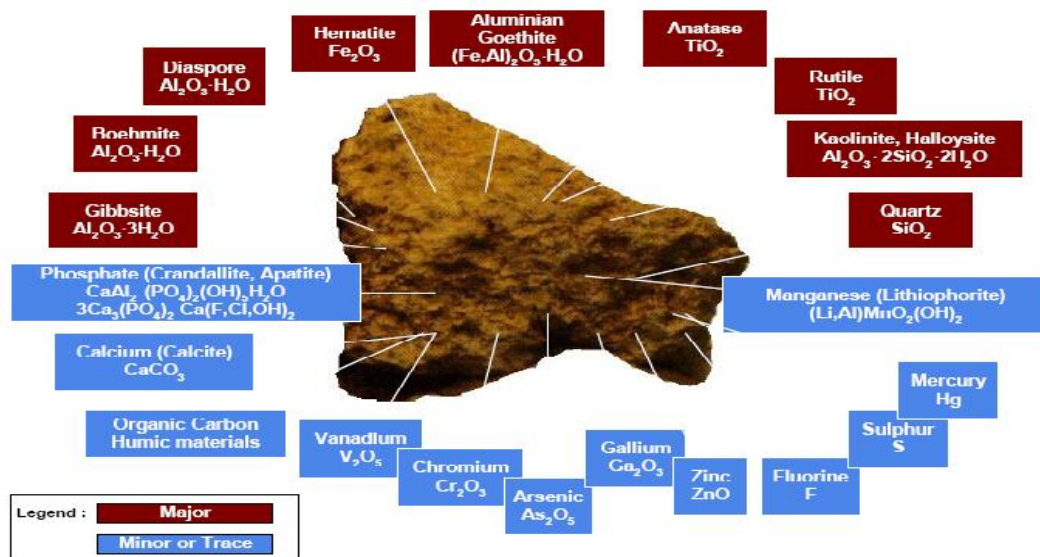


Fig .13. Composition typique de la bauxite [2]

Aujourd'hui, plus de 95% d'alumine est produit à partir de bauxite selon le procédé Bayer. La bauxite est la matière première idéale car il contient de l'alumine sous une forme non- Combiné et en grande quantité (30% à 65%). Les conditions du procédé Bayer va varier en fonction du type de bauxite qui est utilisé.

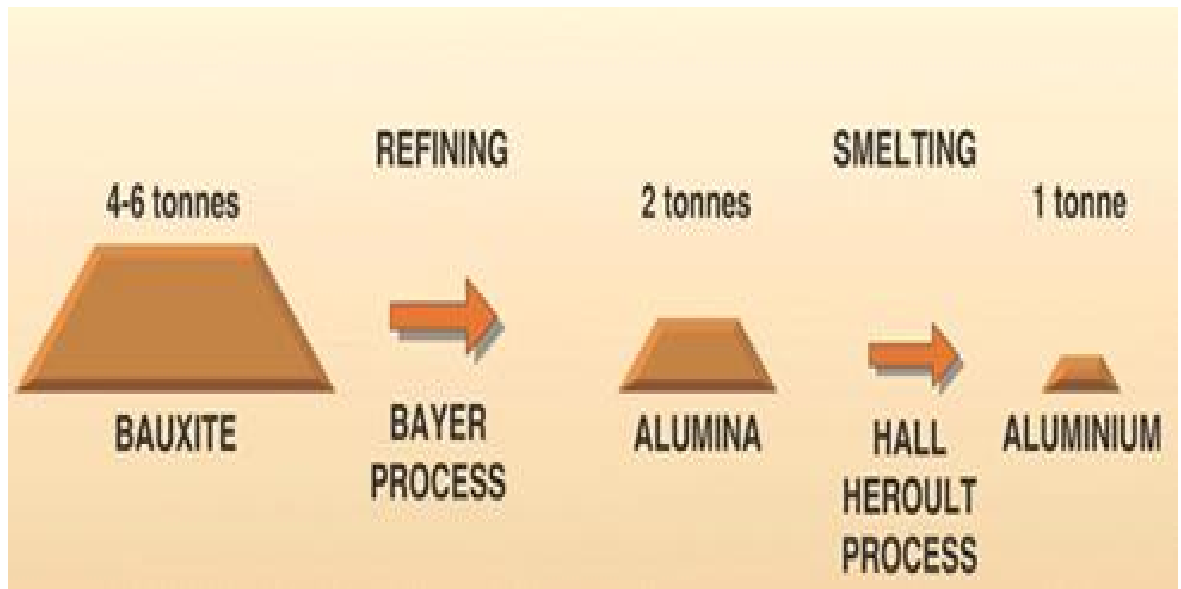


Fig.14. Schéma de processus global de raffinage et de fusion de bauxite [3]

2. Les étapes de transformations de la bauxite en gibbsite

2.1. Le procédé Bayer

Le procédé Bayer est un procédé d'extraction de l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) contenu dans la bauxite. Il a été découvert en 1887 par le Chimiste autrichien Karl Josef Bayer.

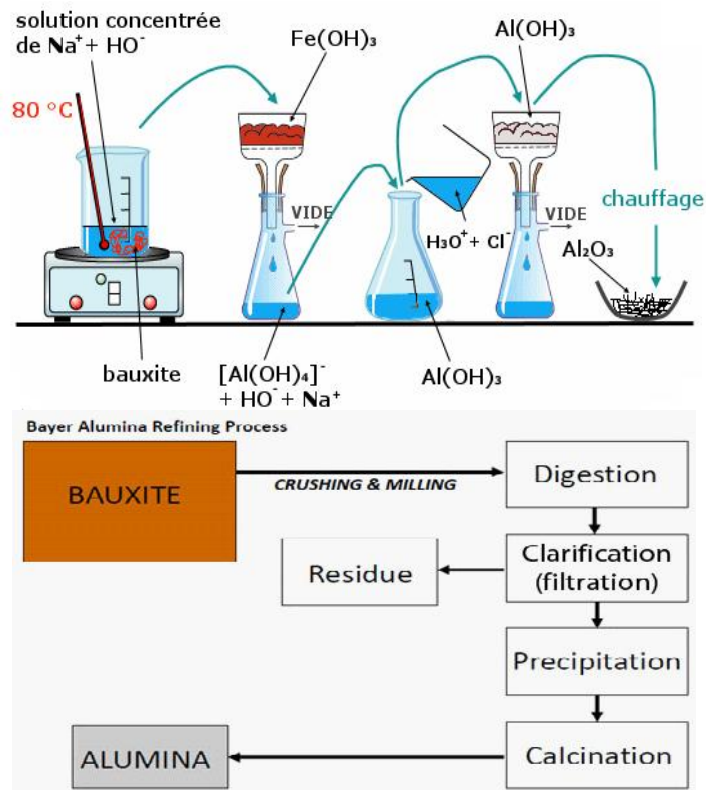
A l'heure actuelle, plus de 95% de l'alumine est produite à partir de la bauxite par ce procédé. Il a été mis en place à l'échelle industrielle pour la première fois en 1893, par la société « alumine pure », à Gardanne avec l'aide de son inventeur. Le site de Gardanne a été retenu pour sa proximité avec les matières premières : la bauxite et le charbon.

Le procédé Bayer est un procédé d'extraction par dissolution à haute température et haute pression de la gibbsite et ou de la boehmite contenue dans la bauxite par une solution concentrée de soude.

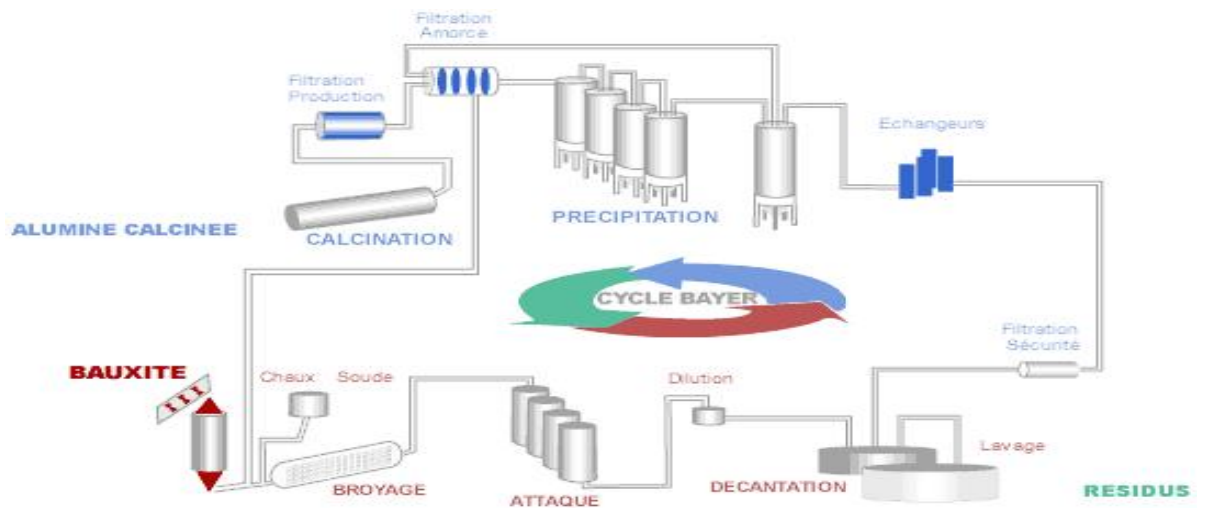


Le Chimiste autrichien
Karl Josef Bayer

Voici un schéma représentant toutes les étapes du procédé :



(a)



(b)

Fig. 15. (a) et (b) Procédé Bayer [4]

Pour obtenir l'alumine, de nombreux procédés sont envisageables : l'oxydation de feuilles d'aluminium, la calcination de gels, la précipitation à partir de sels en solution.

Le procédé Bayer ou encore le procédé Ex-Alun. Les procédés les plus utilisés sont sans aucun doute les procédés Bayer et Ex-Alun. Tous deux ont pour matière première, la bauxite, un minerai qui contient notamment certaines impuretés (Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ...). Il sera transformé en alumine suivant deux grandes étapes :

- La précipitation d'un précurseur
- La calcination du précurseur

2.2. Précipitation du précurseur

Le procédé Bayer, est un processus de séparation et de purification de la bauxite, minerai principalement composé d'hydroxydes d'aluminium. Le procédé Bayer est l'étape de Purification dans laquelle on transforme la bauxite en alumine hydratée (figure15). La bauxite, qui est préalablement broyée, est mélangée avec une solution de soude caustique chaude afin de provoquer la dissolution de l'hydrate. Cette opération s'effectue à haute température et sous pression dans des autoclaves. Les impuretés, ou boues rouges, qui sont demeurées à l'état solide, sont par la suite séparées de la liqueur d'hydrate par floculation, décantation et filtration. Les boues rouges, qui sont composées en plus grande partie d'oxydes de fer, de silicium et de titane sont lavées afin de récupérer les produits chimiques.



La solution d'aluminate de sodium est ensuite pompée dans des décomposeurs dans lesquels est ajouté du tri hydraté d'alumine pur très fin qui servira à amorcer la réaction de séparation de l'alumine avec la soude caustique. Par l'agitation et le refroidissement graduel de la solution, le tri hydraté précipite sous forme de cristaux et est séparé de la solution de soude caustique par sédimentation et filtration. La solution de soude caustique est récupérée pour servir de nouveau dans les autoclaves, et les cristaux de tri hydraté d'alumine obtenus sont maintenant prêts à être introduits dans les fours de calcination.

2.3. Calcination du précurseur

La calcination à des températures inférieures à 1200°C , conduit à la transformation des précurseurs, en oxydes d'aluminium (Fig.16). Les phases métastables obtenues à basse

température (phases de transition) sont progressivement transformées lorsque la température de calcination augmente. La phase ainsi obtenue est l'unique phase stable de l'alumine : l'alumine- [5].

▪ **Définitions :**

La calcination, dans son acceptation moderne du terme, est une opération consistant à chauffer intensément dans une enceinte fermée un corps inerte, afin de le décomposer ou d'obtenir des réactions chimiques.

Étymologiquement, la calcination est la transformation du calcaire en chaux par chauffage dans un four à chaux (réaction de décarbonatation).

Fin XVII^e siècle, on entendait par le mot "calcination", l'action de transformer le carbonate de calcium en chaux vive par chauffage du matériau, opération qui dégage du dioxyde de carbone, mais on l'étendait aussi en général à toute opération qui consistait à traiter par le feu une substance quelconque jusqu'à ce qu'elle ait perdu les matières décomposables ou volatiles qu'elle contenait. Les anciens chimistes croyaient en effet que les métaux chauffés au contact de l'air perdaient du phlogistique et redevenaient à l'état de chaux et de là donnaient également à cette opération le nom de calcination. Il sera reconnu plus tard qu'il s'agit de simples oxydations. On donnait donc à la calcination deux objets

- la production de chaux et de plâtre ;
- la séparation des substances volatiles d'une substance qu'on veut isoler, comme dans la calcination des minerais.

Le résidu se nommait dans les deux cas « chaux ».

De nos jours on étend souvent le sens de la calcination à la chauffe en présence d'air, c'est-à-dire d'oxygène, d'un corps afin de lui faire subir une action chimique : oxydation, réduction, ...etc. Cependant, lorsque les réactions chimiques avec l'air deviennent importantes, le terme grillage est plus précise.

2.4. LOI (La perte au feu)

La perte au feu ou LOI (loss on ignition en anglais) est la perte de masse qui résulte de l'échauffement d'un mater.

Cette perte au feu se constate lorsque l'élaboration d'objets manufacturés nécessite une forte chaleur, par exemple en métallurgie. De fait, le produit final n'a plus la même composition chimique que le produit initial puisque de la matière est partie (ce qui explique la variation de masse).

La calcination est une technique de préparation d'échantillon utilisée en chimie analytique qui permet de prendre en compte ce phénomène. Elle consiste à chauffer l'échantillon à haute température (typiquement 500 à 1 000 °C) sous air ou sous atmosphère neutre pour provoquer des réactions physiques et chimiques et mettre ainsi l'échantillon dans un état de référence. En effet, un certain nombre de propriétés des matériaux dépendent de la température et de l'historique de l'échantillon comme de l'humidité. La calcination permet de l'abstraire de ces effets et donc d'avoir des mesures reproductibles, de pouvoir comparer différents échantillons.

En revanche, il faut être conscient que l'échantillon analysé n'est pas l'échantillon prélevé. La méthode est similaire à l'analyse des extraits secs mais utilise une température plus élevée.

2.5. But de calcination :

Cette opération a pour but de transformer un mélange de poudres en un matériau dont on veut maîtriser la nature cristalline et la réactivité, ce matériau étant ensuite l'élément constitutif principal ou unique de la céramique. Elle consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique, éventuellement sous atmosphère contrôlée, au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide réagirent et former la phase cristalline recherchée.

La calcination des poudres s'effectue dans un four électrique ; la durée de palier est de 4 heures. Donc on a fait une calcination à différentes températures (de 100 à 1200°C) dans un four, suivie d'une stabilisation à 800 °C pendant 2 heures pour permettre la réaction chimique puis d'une diminution de la température jusqu'à la température ambiante (Fig.16).

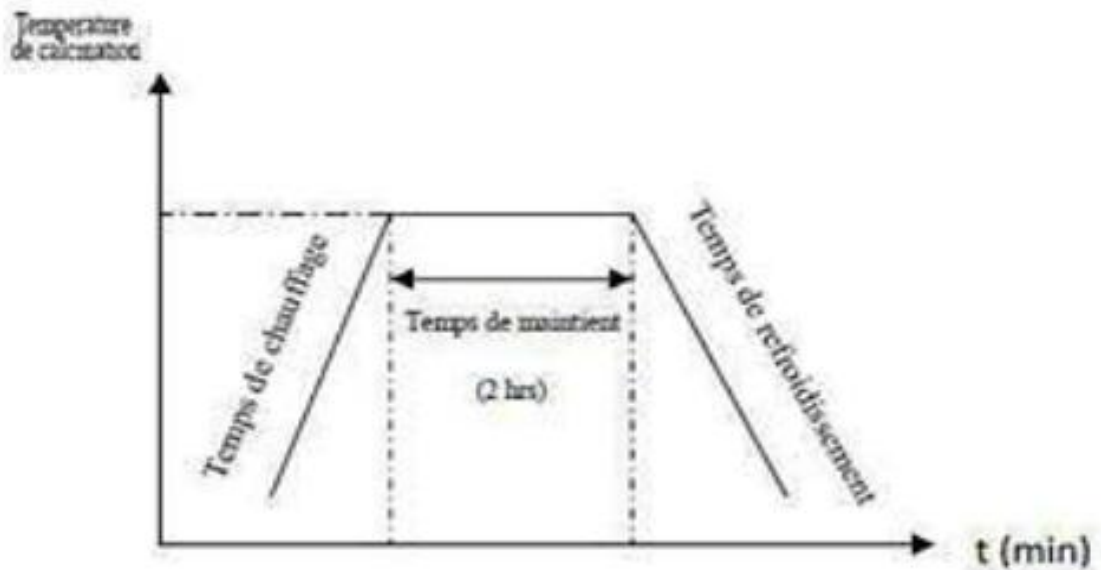


Fig. 16. Schéma des cycles de calcination.

2.6. Réactions chimiques et physiques :

Lors du chauffage, il se produit diverses réactions qui modifient l'échantillon :

- à 100 °C : l'eau libre se vaporise .
- au-dessus, l'eau liée se libère (par exemple molécules d'eau liées dans le gypse, l'argile).
- vers 550 °C : sous air ou atmosphère oxydante, la matière organique brûle donnant du dioxyde de carbone (CO₂) ou du graphite (C) .
- le carbone s'oxyde lentement pour former du dioxyde de carbone ou du monoxyde de carbone .
- les carbonates se décomposent, par exemple :



- sous air ou atmosphère oxydante, les métaux s'oxydent .
- les sels volatils se vaporisent.

2.7. Problèmes de calcination

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le (tableau 4).

Tab.04. Problèmes causés par la calcination

Problèmes possibles	Causes
Défauts d'homogénéité	Mélange mal préparé, particules de trop grande taille, mauvaise diffusion
Taille de grains trop élevée dans la chamotte	Apparition d'une phase liquide (température trop élevée), cristallisation des grains avec Grossissement
Nombreuses phases parasites (impuretés)	Défaut de précision des pesées, réaction incomplète (maintien en température trop bref ou température trop basse)
Mauvaise distribution des constituants	Mauvaise homogénéité du mélange, broyage inefficace
Impuretés extrinsèques	Pollution par le broyeur où la nacelle, four pollué par desoxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique

3. L'obtention des alumines de transition à partir de la calcination d'un hydroxyde d'aluminium

La famille des alumines de transition est constituée par toutes les alumines obtenues par décomposition thermique des hydroxydes ou oxyhydroxydes d'aluminium, à l'exception de l'alumine alpha.

Chaque structure de départ donne lieu à une filiation thermique différente, des nuances complémentaires apparaissant également pour la boehmite et l'hydrargillite avec :

- La taille des particules.
- La cinétique de décomposition.

Chaque structure d'hydroxyde passe par au moins deux structures de transition quand la température s'élève avant de parvenir à la structure de l'alumine alpha :

- Une structure basse température très désordonnée par la perte d'eau.
- Au moins une structure haute température mieux ordonnée.

Dans la réalité, les inévitables hétérogénéités granulométrique, thermique et cinétique font qu'il est impossible d'isoler des formes pures. Les principales propriétés des alumines de transition sont dues à leur texture très particulière, leur activité de surface et leur stabilité thermique. Les alumines de transition sont caractérisées par leur porosité.

La décomposition thermique des hydroxydes (Fig.17), s'effectue sans modification des dimensions des particules, mais avec une perte de masse importante et une densification de l'alumine, d'où l'apparition d'une porosité et d'une structure différente pour chaque hydroxyde de départ. La structure des formes de transition dépend de la température de décomposition. Au-dessous de 800°C environ, la structure découle directement de celle de l'hydroxyde de départ du fait de la faible mobilité des atomes. Au-dessus de 800°C la mobilité accrue permet un réarrangement atomique [2].

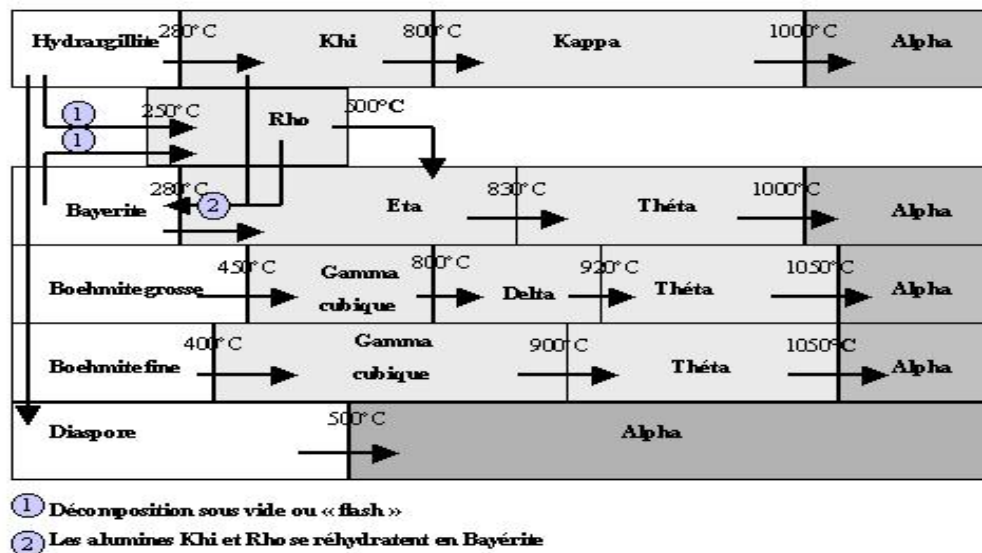


Fig .17. La décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium et les différentes alumines de transition [2]

3.1. Caractéristiques physiques des alumines de transition

Le tableau ci-dessous, résume les caractéristiques physiques de chaque alumine de transition

Tab .05. Les caractéristiques physiques des alumines de transition [4]

Forme de transition	Groupe cristallographique	Volume microporeux texture	Surface spécifique maximale	densité	acidité
KHI	Monoclinique Pseudo hexagonale	0,2-0,3 cm ³ /micropores lamellaire fins	300 m ² /g	3	Très peu acide
Kappa	Cubique ou hexagonal	Micropores lamellaire large	50 m ² /g	3,11-3,3	
Rho	Amorphe	0,2-0,3 cm ³ /g	350 m ² /g		Très peu acide
Eta	Spinelle	0,2-0,3 cm ³ /g Micropores lamellaire fins	400 m ² /g	2,5-3,6	acide
Thêta	Monoclinique	Micropores lamellaire large	NA	3,56	
Gama tetragonale	Téragonale	0,05-0,1 cm ³ /g Micropores lamellaire fins	150 m ² /g	NA	Neutre
Delta	Téragonale ou Orthorhombique	NA	20 m ² /g	3,2	
Gama cubique	Téragonale	Non poreuse Micropores interparticulaire	350 m ² /g	3,2	Acide

3.2. Etude de la calcination de la gibbsite à partir d'un hydroxyde d'aluminium

En thermogravimétrie dans la (Fig.18), la déshydratation de la gibbsite se manifeste rapidement dans l'intervalle de température de 500 à 800 K avec une perte de masse allant jusqu'à environ 75%, puis s'achemine lentement par la suite et se termine aux environ de 1000 K. Les courbes TG et DTG sont indiqués par des lignes continues et en pointillés, respectivement.

Les allures TG- DTG peut être interprétée comme suit : La décomposition gibbsite se déroule en plusieurs étapes. A une température légèrement au-dessus de 470K, la boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ apparaît. Dans la gamme de 473 à 555 K , seule une petite perte de poids est observée (environ 5 %).Cela est dû au fait que toute l'eau est libérée. Lorsque la température augmente au-dessus de 555 K, les particules de gibbsite secondaires se brisent, libérant de la vapeur d'eau. Cela se manifeste par la perte de poids rapide sur la courbe TG de gibbsite (~ 18 % entre 555 et 628K) . Jusqu'à la température de fin de la troisième pic DTG (608 K) , la perte de poids cumulatif de l'échantillon atteint~ 23,9 % ce qui a approché la perte de poids théorique à partir de la conversion de $\text{Al}(\text{OH})_3$ à $\text{AlO}(\text{OH})$ (23,09 %) .La formation de boehmite se produit lorsque la calcination entre 473 et 673 K (Fig.18).

Le pic DTG avec des maxima à ~ 787 K (environ 32% de perte de poids) de l'échantillon est du à la formation $-\text{Al}_2\text{O}_3$. Cette structure à été confirmée par diffraction des rayons X. La dernière étape (830- 1473 K) apparaît comme étant une perte de poids continue (~2 %) qui correspond à l'élimination des groupes hydroxyle résiduels. Les résultats d'analyses de gibbsite par XRD après calcination 1273 K donnent la formation de $-\text{Al}_2\text{O}_3$ et après chauffage à 1373K montre les nouveaux pics correspondant à $-\text{Al}_2\text{O}_3$ avec des pics $-\text{Al}_2\text{O}_3$. En fin, la formation de $-\text{Al}_2\text{O}_3$ se produit vers 1473K(1200°C). La perte théorique attendue en raison de la déshydratation de gibbsite est de 34,6 % ; Cette différence de 0,3% est un peu plus grande que l'incertitude expérimentale qui est de 0,1% c'est-à-dire que la perte de poids devrait être aux alentours de ~34.3 %. Cette différence de 0,3% est un peu plus grande, la gibbsite de départ peut être légèrement déshydratée. Les résultats sont en parfait accord avec ceux de la littérature [1].

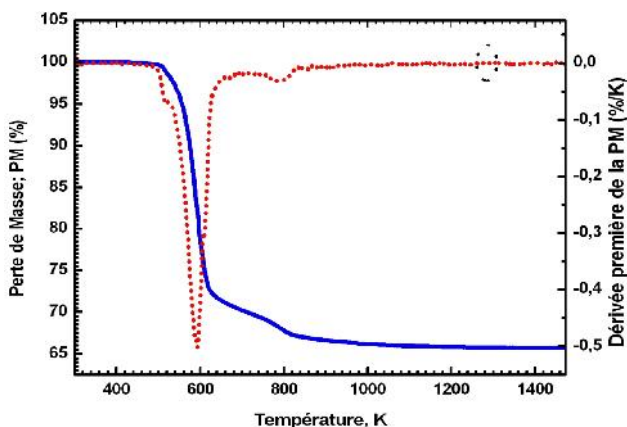


Fig.18.: Courbe thermogravimétrique (TG) pour la gibbsite à 10°C/min

3.3. Les applications de l'alumine

L'alumine est produite principalement à partir de la bauxite (minerai naturel). On trouve de nombreuses variétés d'alumine, elles sont le plus souvent employées sous forme cristalline (type alpha), dans des puretés variant de 96 à 99.9% pour la production de produits denses ou poreux. Les caractéristiques des matériaux augmentent avec la pureté du produit. L'alumine est la céramique technique la plus utilisée pour sa dureté, ses propriétés de résistance à l'abrasion, à la corrosion, sa stabilité en température, ses propriétés électriques et notamment à haute fréquence, son inertie chimique, thermique et ses propriétés de biocompatibilité.

Applications : tubes pour lampe à vapeur de sodium, prothèses de hanche, filtres et membranes filtrantes, substrats pour l'électronique, isolants électriques, creusets, axes, roulements, joints mécaniques, composants mécaniques, pistons, paliers de pompes, garnitures mécaniques, bagues d'étanchéité, boisseaux et siège de vannes, pièces électrotechniques, pyrométrie, articles de laboratoire, pièces pour le vide, buses de soudage, substrat isolant pour diodes lasers, réflecteur / cavité diffusante pour lasers à état solide (YAG) et équipements de photothérapie (lumière pulsée), pièce de structure pour les équipements de vide poussé et/ou cryogénique, pour les installations de rayonnements nucléaires, pour les équipements travaillant à hautes températures, pièce d'usure, d'étanchéité et/ou de résistance à la corrosion, piston pour pompes, vannes et systèmes de dosages, vannes d'échantillonnage sanguin, tubes à four, guides de fil, substrats électroniques, instruments de laboratoire et des porte-échantillons (Fig.19) [7].



Fig .19. Pièces en alumines pour différentes applications [8].



LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Le chapitre 3 a pour objectifs de définir les échantillons utilisés ensuite d'étaler les diverses techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons (MEB/EDX, MET, DRX, FTIR, ^{27}Al MAS RMN), et enfin de définir l'intérêt de chaque technique dans l'obtention de tel ou tel caractéristique.

1. Les échantillons et les traitements thermiques

La poudre de gibbsite $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ avec une densité $\sim 2,4 \text{ g/cm}^3$ de Biochem (CAS: 21645-51-2, EINECS: 244-492-7). Elle est constituée d'agrégats plaquettaires présentant la composition chimique suivante : 34,6% d'Al, 61,5% de O, 3,9% de H et max.: 0,002% (Fe), 0,004% (Cl), 0,04% SO_4 , 0,005% de métaux lourds (comme Pb) et 0,25% non précipitable par NH_4OH (comme SO_4). L'échantillon enregistre une perte de 32-35% lors du chauffage à 1273K et présente un degré de pureté de 99,6%. La taille moyenne de particules est (20 μm) due à l'agglomération des cristallites. La surface spécifique de l'échantillon d'origine est de $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$. La poudre expérimentale de la gibbsite micrométrique a été utilisée pour former les alumines métastable - et -alumines et l'alumine stable - alumine via une calcination à différentes températures. La poudre gibbsite a été calcinée à l'air à des températures variant de 373 à 1473K dans un four à moufle prothème selon le mode opératoire de traitement thermique suivant:

1. la température spécifiée (température de chauffage) est 10 K/min.
2. Maintenu pendant à 4 h la température de calcination.
3. Refroidir rapidement à la température ambiante (refroidissement à l'air).
4. L'incertitude de la température était de $T = \pm 2\text{K}$.

1.1. Caractérisation des échantillons

2. Analyse par diffraction des rayons x(DRX)

La diffraction de rayons X c'est une technique de base pour la caractérisation des matériaux, elle permet de déterminer les phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Notre analyse de diffraction des rayons X a été effectuée avec un diffractomètre PANalytical X'PertProMRD (Fig.20) avec Cu K de rayonnement ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$).



Fig .20. Diffractomètre PANalytical X'PertProMRD

3. Analyse par spectrométrie de Photoélectrons par émission des rayons X (XPS)

Un spectromètre XPSK-alpha (Fig.21) à été utilisé pour vérifier la composition qualitativement et quantitativement des différents composés de la poudre. Les spectres sont été traités à l'aide du logiciel ThermoAvantageV5.27. Les photoélectrons sont excités à l'aide d'une monochromatique Al K la radiation est la source d'excitation, collectées au $\theta = 0^\circ$ par rapport à la surface normale et détecté par un analyseur hémisphérique. La taille de la tache de la source XPS de l'échantillon est de 200 μm , et l'analyseur est utilisé avec une énergie de passage de 150 eV pour les spectres de sondage et 20 eV pour les spectres d'accumulation des niveaux de base. La pression est maintenue en dessous de 1×10^{-8} Torr pendant la collecte des données, et les énergies de liaison (BE : Binding Energy) des pics obtenus sont rapportés au signal C1 pour le CH, qui est fixé à 285,0 eV. Les mesures XPS sont données avec des incertitudes de l'ordre de 0,1 eV à 0,2 eV.



Fig. 21. Spectromètre XPSK-alpha

3.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse XPS

L'échantillon est collé ou fixé à l'aide de lames sur un support (Fig.22).

Ce support contenant un ou plusieurs échantillons est mis sous ultravide.



Fig. 22. Photographie de deux échantillons fixés sur un support de 10 cm et placés dans un sas d'introduction d'un système K-alpha de ThermoFisher

4. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN)

La RMN est une technique qui permet de sonder la matière à l'échelle nanométrique et d'extraire des informations structurales très locales sur les matériaux étudiés. Les spectres $^{27}\text{AlMAS-RMN}$ ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance 500 (Fig.23), et les expériences ont été réalisées dans un champ magnétique de 11,7 Tesla (^{27}Al fréquence de Larmor 130 MHz) et 3,2 la sonde des échantillons tournants à 14 KHz. Ces spectres ont été référencés contre $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution à 0 ppm. Une largeur d'impulsion de 1 s a été utilisée pour donner un petit angle de 10° avec un retard de recyclage de 0,1 s et un temps d'acquisition globale de 512 s pour chaque échantillon pointé.



Fig .23. Spectromètre RMN Bruker Avance 500

4.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse RMN

L'échantillon (10 à 500 mg) devra être placé dans un rotor de 1 à quelques millimètres de diamètre. Il est préférable que l'échantillon se présente sous forme de poudre (Fig.24), et sera si possible broyé avant l'analyse.



Fig. 24. Échantillon RMN poudre

5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. L'instrument utilisé pour effectuer une image MEB est appelé Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F (Fig.25) avec un ACC de Voltage égale à 15KV et la Gamme de l'énergie entre 0 et 20 keV en plus la résolution 512 x 384 Pixel



Fig .25. Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F

6. Analyse par microscopie électronique en transmission (TEM)

La microscopie électronique en transmission (TEM) permet la caractérisation à l'échelle atomique des structures, propriétés optiques, électriques et magnétiques d'échantillons solides. Pour une résolution beaucoup plus petite en utilisant le Microscope électronique à transmission TECNAI 10 (Fig.26) avec un champ électrique de l'ordre de 80Kev et une grilles de cuivre avec forme var plus dépôt PVD de chrome.

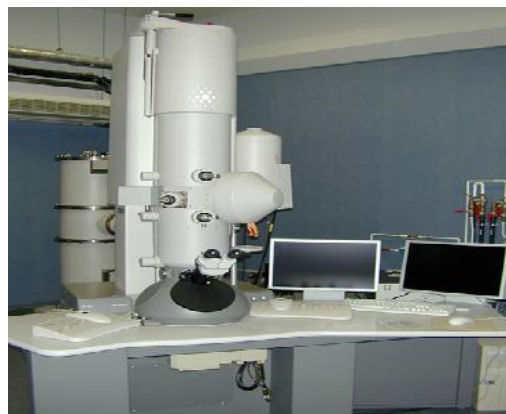


Fig .26. Microscope électronique à transmission TECNAI 10

6.1. Préparation de l'échantillon pour l'analyse TEM

Mélanger une petite quantité de l'échantillon avec une quantité quelconque de l'éthanol pour solubiliser la poudre ; déposer une quantité de mélange sur une cellule de cuivre charbon (Fig.27). (Sur la face de charbon)

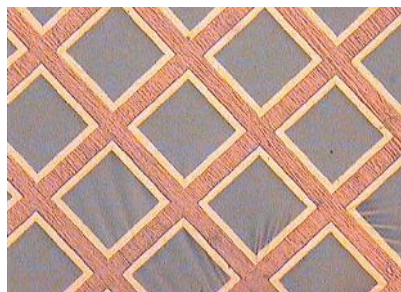


Fig. 27. Image en microscopie optique d'un film continu de carbone sur grille support en cuivre

7. Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier(FTIR)

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. Les spectres IR ont été obtenus en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer (Fig.28) avec une résolution de 8cm^{-1} . Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisé dans la technique du mode de transmission dans la gamme $200\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Pour chaque échantillon, 120 scan ont été utilisés.



Fig .28. Spectromètre infra rouge Perkin-Elmer

8. Analyse thermique (Analyse thermogravimétrique TG)

L'analyse thermique permet d'étudier, en fonction du temps ou de la température, le comportement thermique de tout matériau, minéral ou organique, subissant des modifications de composition ou/et de structure, quand celui-ci est soumis à un régime en température, sous atmosphère contrôlée. L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un régime de température, et renseigne sur le transfert de matière entre l'échantillon et son environnement. Les résultats thermogravimétriques (TG) ont été enregistrés sous un courant d'air sec avec une vitesse de chauffage de 10 K / min dans un appareillage analyseur thermique SETARAMTGDTA92 16, 18 . Mesures TG ont été corrigées pour fonction de la température de flottabilité en soustrayant les données d'une mesure effectuée sur un échantillon inerte.

9. Les techniques expérimentales et leurs applications

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon ou d'une poudre en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Les MEB utilisés en métallographie sont généralement équipés d'un spectromètre X qui permet leur utilisation en microsonde de Castaing. Ce sont des outils très communément répandus pour la caractérisation microstructurale des matériaux qui permettent d'obtenir à la fois des renseignements relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants, et des informations cristallographiques et compositionnelles.

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour Transmission Electron Microscopy) est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est transmis à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Les images obtenues ne sont généralement pas explicites, et doivent être interprétées à l'aide d'un support théorique. L'intérêt principal de ce microscope est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, c'est-à-dire la diffraction. Il est aussi possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon en étudiant le rayonnement X provoqué par le faisceau électronique. Contrairement aux microscopes optiques, la résolution n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

L'analyse TG mesure changement de la quantité de poids d'un matériau, soit en fonction de la température croissante, de manière isotherme ou en fonction du temps, dans une atmosphère d'azote, l'hélium, l'air, un autre gaz, ou sous vide. De matériaux inorganiques, les métaux, les

polymères et les matières plastiques, les céramiques, les verres, et les matériaux composites peuvent être analysés. Régulièrement la plage de température est de 25 ° C à 1200 ° C, le poids de l'échantillon peut varier de 1 mg à 150 mg. Les poids d'échantillonnage de plus de 25 mg sont préférés, mais d'excellents résultats sont parfois obtenus sur 1 mg de matière. Le changement de poids sensibilité de 0,01 mg. Les échantillons peuvent être analysés sous la forme de poudre ou de petits morceaux de sorte que la température de l'échantillon intérieur reste proche de la température de gaz mesurée. La TG détermine la température et la variation de poids des réactions de décomposition, ce qui permet souvent une analyse quantitative de la composition. Peut être utilisé pour déterminer la teneur en eau.

Permet l'analyse des réactions avec l'air, l'oxygène ou d'autres gaz réactifs. Peut être utilisée pour mesurer le taux d'évaporation, comme pour mesurer les émissions volatiles de mélanges liquides,etc.

La diffraction des rayons X (DRX), permet de déterminer les structures cristallines. Elle s'appuie sur le fait que lorsque la longueur d'onde de ces particules (photons) est voisine de l'Angström (10^{-10} m), elles sont diffractées par les réseaux cristallins qui jouent le rôle de fentes dont l'espacement est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde. L'analyse des clichés et spectres de diffraction permet de déterminer la structure cristalline. Ainsi, la diffraction des Rayons X peut être un moyen efficace d'analyse et d'identification de phases. Plus loin, on pourra déterminer avec précision à l'échelle de l'atome ou de la molécule, l'architecture interne des matériaux. La connaissance de la structure est un élément crucial dans le processus de l'élaboration et la caractérisation des matériaux.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier (Transform Infrared Spectroscopy) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, ou de transmission d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions présentes dans le matériau.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre ; elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques ; la grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillons, quel que soit leur état physique ou de surface : Couches déposées sur un substrat, films polymères, poudres. Les radiations infrarouges (nombre d'ondes) comprises entre 400 et 200 cm^{-1} sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire. L'utilisation d'un support en bromure de césium (CsBr) ou plus généralement de bromure de potassium (KBr) et d'un spectromètre allant dans l'infrarouge lointain jusqu'à 200 cm^{-1} , permet d'identifier la plupart des produits inorganiques, que ceux-ci soient amorphes, mal ou bien cristallisés.

Le domaine de signature des oxydes métalliques étant entre 800 et 200 cm^{-1} , permet d'avoir des informations très utiles.

La spectrométrie photo électronique X (XPS ou ESCA), ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (en anglais, X-Ray photoelectronspectrometry : (XPS) est une méthode physique d'analyse chimique mise au point à l'université d'Uppsala (Suède) dans les années 1960, sous la direction de Kai Siegbahn, ce qui lui a valu le prix Nobel en 1981. La méthode était anciennement nommée ESCA (electronspectroscopy for chemical analysis : spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique). L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques, donc, de la nature de l'atome ; alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence. On a finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

La spectroscopie RMN est une technique non destructive, extrêmement riche et puissante qui permet de sonder la matière à l'échelle nanométrique et d'extraire des informations structurales très locales sur les matériaux étudiés. Elle consiste à observer, dans un champ magnétique intense, la réponse de certains atomes à un champ radio fréquence. Elle s'applique à des domaines aussi variés que la chimie organique, les polymères, les matériaux inorganiques ou hybrides et les échantillons biologiques. C'est aussi ce principe qui est appliqué en Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). A l'heure actuelle, la technique reste en plein développement, en particulier pour l'étude des solides. Elle peut s'appliquer à presque tous les noyaux du tableau périodique. Dans les solides, la spectroscopie « haute résolution » se fait maintenant en routine sur de nombreux noyaux. Des développements récents permettent d'obtenir en solide des spectres de corrélation multidimensionnels et d'observer les couplages scalaires dans toutes sortes de matériaux. Si le spectre a été enregistré suivant certaines conditions, notamment en respectant le temps de relaxation, le spectre peut être quantitatif. Le technique ^{27}Al RMN MAS a été utilisée pour étudier un hydroxyde d'aluminium calciné à différentes températures. En ^{27}Al MAS RMN les déplacements chimiques, permettent

de calculer les sites d'aluminium tétraédriques et octaédriques dans les alumines de transition, la gibbsite et aussi dans l'alumine alpha.



RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

De même que le chapitre 4, l'objectif est de livrer les résultats obtenus par les diverses techniques de caractérisations et d'analyses, puis ensuite d'exploiter les résultats obtenus pour la détermination des données relatives aux diverses phases obtenues par dopage et ensuite calcination.

1. Gibbsite dopée

Introduction

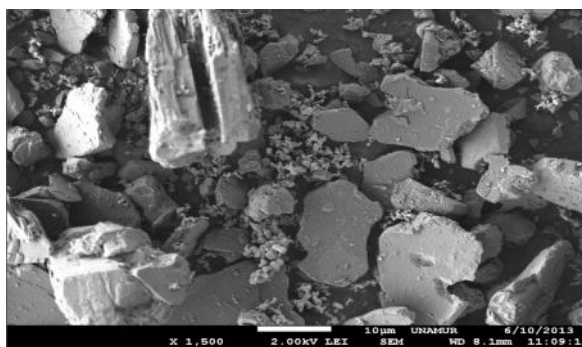
“Le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés”. Le dopage est une des techniques les plus importantes en technologie qui permet à un matériau d'avoir des caractéristiques bien déterminées et pour des applications bien définies (propriétés mécaniques et propriété optiques). L'alumine peut être utilisé en tant que pièce dans une structure (charnière en alumine, filières en alumine, connecteur électronique en alumine, creuset en alumine, filtres en alumine, Tubes, Rouleaux, Barres, Supports, composants mécaniques, pistons, paliers de pompes, Garnitures mécaniques, Bagues d'étanchéité, Boisseaux et siège de vannes, Isolateurs électriques Pièces électrotechniques, Pyrométrie, Articles de laboratoire Pièces pour le vide, Buses de soudage) ou en tant que couche d'oxyde développée thermiquement ou déposée (par diverses techniques) sur une pièce. Le dopage améliore les évolutions structurales, permet une meilleure densification, La nature et/ou la quantité de dopant induisent un décalage plus ou moins important de la densification vers les hautes températures, permet une meilleure élimination de porosités, améliore les propriétés tribologiques [1-2-3], améliore la dureté du matériau [4], permet des propriétés optiques particulières [5]. Dans le cas des composés d'alumines, les éléments dopants peuvent être les métaux de transition, ou les lanthanides. Dans la métallurgie des superalliages MCrALY (M = Fe, Ni, Co), des éléments peuvent être rajoutés pour améliorer le comportement mécanique (accrochage) de la couche d'alumine déposée ou thermique [6]. Ainsi concernant le rôle des surfaces spécifiques, dans certaines applications, comme catalyseurs pour le contrôle des émissions de l'automobile, des températures aussi élevée que 1273-1373 K peut être atteinte et à une diminution drastique de l'aire spécifique se produit à la suite de la transformation des phases métastables de l'alumine en alumine alpha, qui est la seule phase thermodynamiquement stable. Les additifs ou les impuretés ont une grande influence sur la cinétique de transformation. Les effets d'accélération ou d'inhibition d'une large variété de cation rajouté ont été démontrés par différents auteurs. La transition alumines se trouvent être stabilisées par Sc^{3+} , Be^{2+} , Ce^{4+} , Sr^{2+} , Th^{4+} , Ca^{2+} les transformations sont facilités par Fe^{3+} et des effets contradictoires ont été obtenus avec le rajout de La^{3+} , Zr^{4+} . et de faibles effets ont été obtenus par addition de Nickel [7].



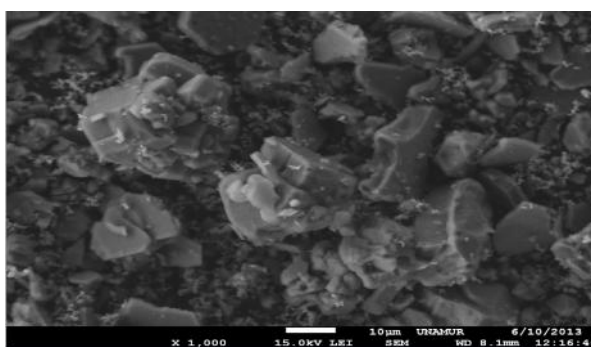
Fig .29. Effet des éléments de dopage sur le corindon [4]

1.1 Observations MEB et analyses EDX :

Dans ce chapitre nous aborderons le dopage de la gibbsite et ensuite la calcination du produit dopé (aux températures de 600°C et 1200°C). La poudre de l'hydroxyde est mélangée avec des sels d'acétates de zinc avec pour objectif de doper le composé avec un pourcentage de ~1% en masse (les pesées sont regroupées dans l'annexe 1). Les résultats d'observations MEB/MET ainsi que les résultats d'analyses par DRX, FTIR, XPS et ^{27}Al MAS RMN seront comparés entre gibbsite dopée (non traitée et traitée thermiquement) et la gibbsite (traitée et non traitée thermiquement). Une fois les mélanges réalisés, nous avons réalisé diverses observation et analyses, au MEB/EDX, MET, FTIR, DRX et XPS. Toutes ces techniques d'investigation ont pour objectif de localiser le produit de dopage et aussi de voir son effet sur les transformations de la gibbsite au cours de la calcination, bien sur des comparaisons sont faites avec le produit non dopé. Les observations au MEB (Fig.30 ,31,32) et tableaux d'analyses de la poudre de gibbsite : Zn permettent de confirmer la présence du Zn par analyses EDX, toutefois nous remarquons qu'en plus des éléments Oxygène, Aluminium, Zinc, nous avons une quantité importante de titane. Dans la suite de nos analyses nous confirmerons la présence de ce dernier élément qui apparaîtra dans l'ensemble de nos travaux que ce soit avec ou sans dopage. Nous avons indiqué que cet élément (le titane) provenait de la bauxite qui est le minéral utilisé par le procédé Bayer pour obtenir la gibbsite.

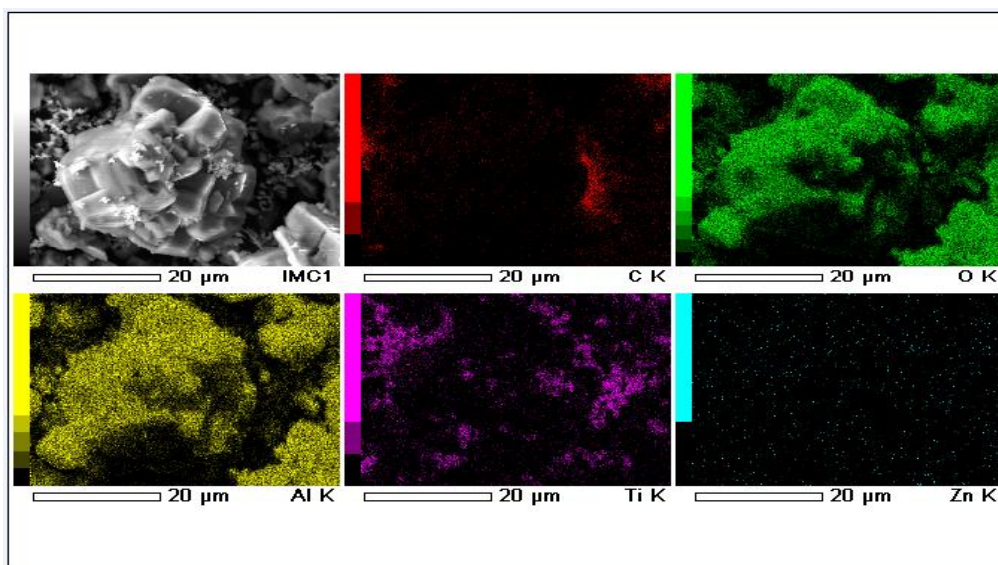


(a)

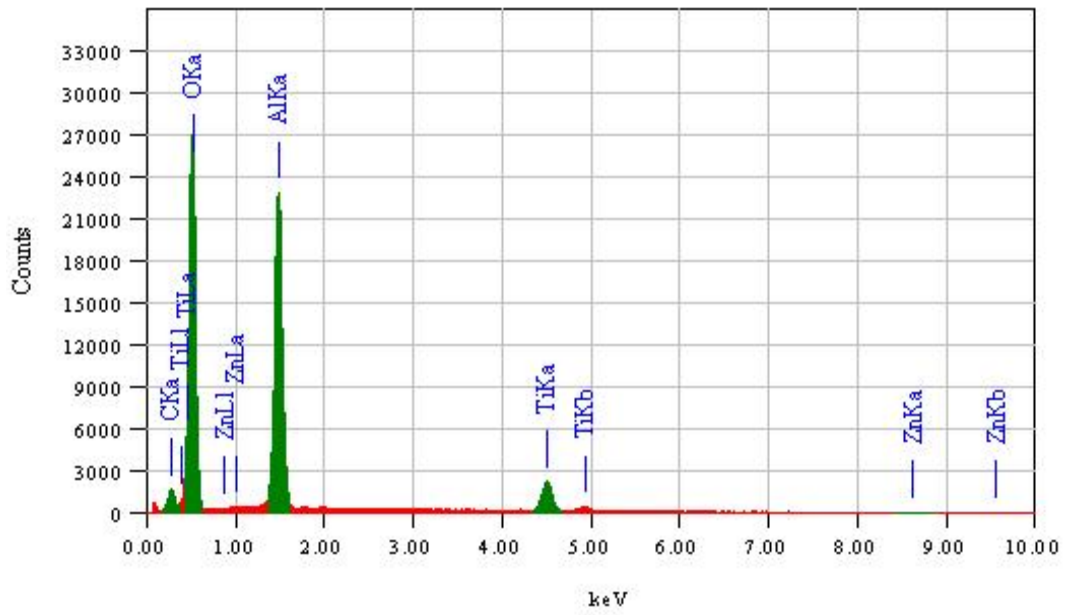


(b)

Fig .30 . Gibbsite non dopée(a) et Gibbsite dopée (b)



(a)



(b)

Fig.31. Gibbsite dopée (a), et analyses EDS (b)

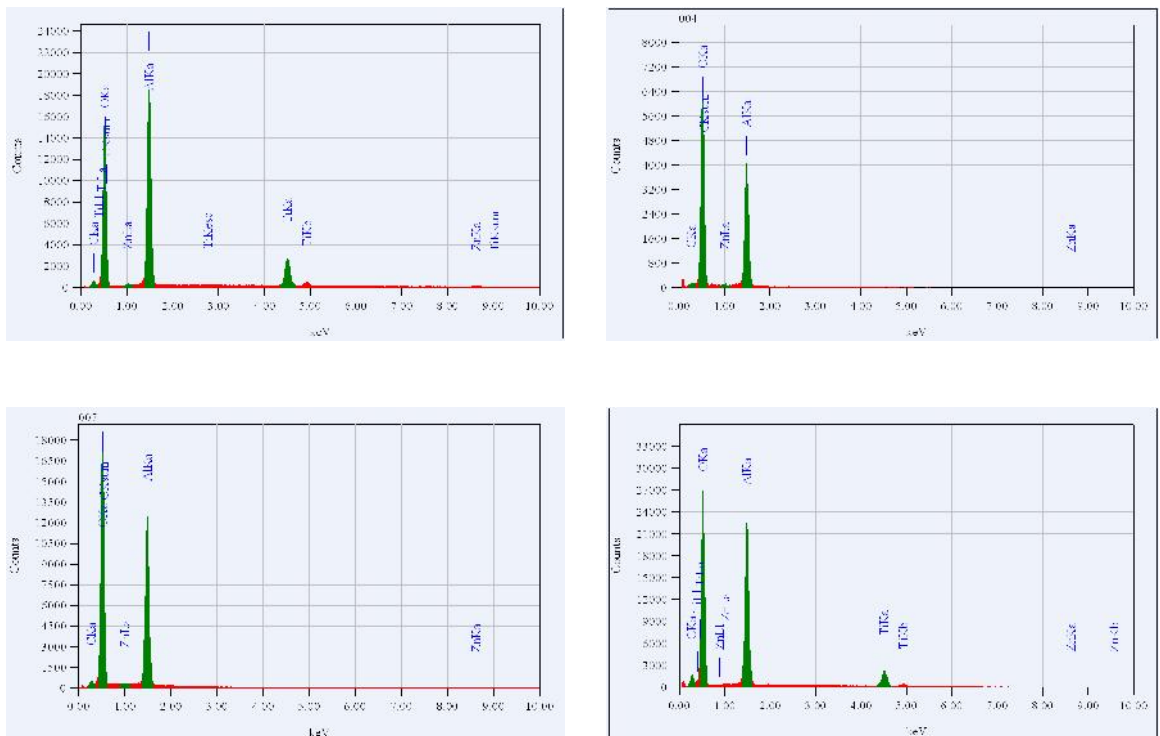


Fig.32. Analyses EDX de diverses gibbsite dopées

Tab.06. Analyses qualitatives de la gibbsite dopée

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis_Fitting Coefficient : 0.1543							
Element K	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K 1.6576			0.277	9.35		0.20	13.45
O K 78.6561			0.525	67.94		0.16	73.37
Al K 13.6522			1.486	18.09		0.06	11.58
Ti K 5.7625			4.508	3.92		0.07	1.41
Zn L 0.2715			1.012	0.70		0.31	0.19
Total		100.00		100.00			

Standardless Quantitative Analysis_Fitting Coefficient : 0.1222Cation							
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	ZAF Method K
C K 2.9739			0.277	9.98		0.09	14.55
O K 74.7589			0.525	64.65		0.09	70.74
Al K 16.1123			1.486	19.23		0.06	12.48
Ti K 6.0849			4.508	6.06		0.15	2.22
Zn K 0.0700			8.630	0.08		1.15	0.02
Total		100.00		100.00			

Standardless Quantitative Analysis_Fitting Coefficient : 0.1222Cation							
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	ZAF Method K
C K 2.9739			0.277	9.98		0.09	14.55
O K 74.7589			0.525	64.65		0.09	70.74
Al K 16.1123			1.486	19.23		0.06	12.48
Ti K 6.0849			4.508	6.06		0.15	2.22
Zn K 0.0700			8.630	0.08		1.15	0.02
Total		100.00		100.00			

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis_Fitting Coefficient : 0.1256							
Element K	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K 0.5957		0.277		3.49		0.18	5.26
O K 78.9144		0.525		65.61		0.11	74.13
Al K 20.3579		1.486		30.66		0.09	20.54
Ti K 0.0669		4.508		0.09		0.23	0.03
Zn L* 0.0651		1.012		0.15		0.29	0.04
Total		100.00		100.00			

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis_Fitting Coefficient : 0.1213							
Element K	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K 0.4124		0.277		2.51		0.18	3.79
O K 79.6499		0.525		66.45		0.10	75.41
Al K 19.8404		1.486		30.83		0.09	20.74
Ti K 0.0276		4.508		0.04		0.23	0.01
Zn L* 0.0697		1.012		0.17		0.29	0.05
Total		100.00		100.00			

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis_Fitting Coefficient : 0.1150							
Element K	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K 1.0503		0.277		2.81		0.07	4.28
O K 84.1338		0.525		64.10		0.09	73.35
Al K 14.7247		1.486		32.87		0.12	22.30
Zn L 0.0912		1.012		0.22		0.26	0.06
Total		100.00		100.00			

1.2. Observations MET :

Les images MET présentés en (Fig.33), représentent les produits de dopages (acétates de zinc et de titane-ou oxydes de titane).

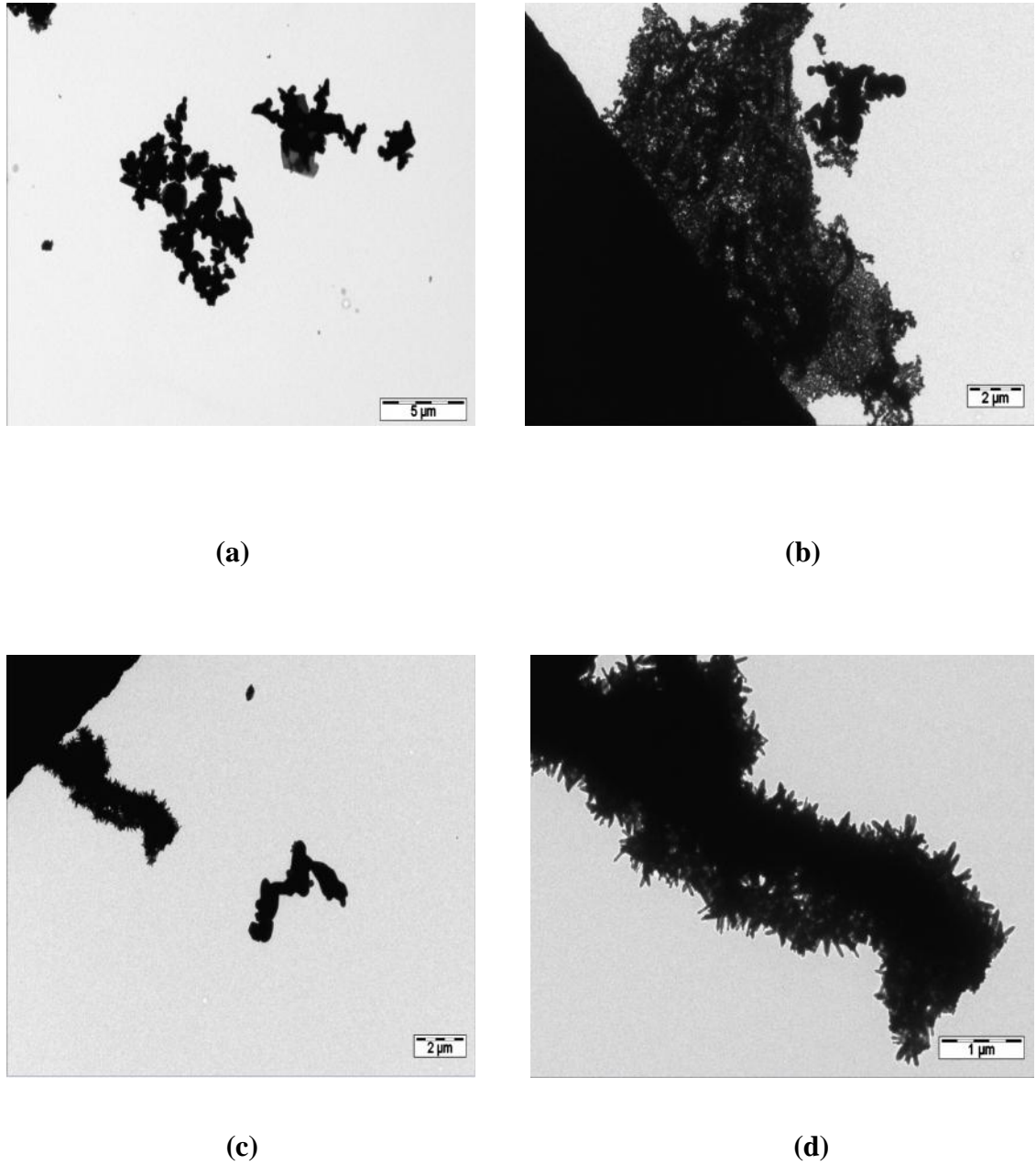


Fig. 33 . Eléments de dopage (a), (b), (c) et (d) probablement des oxydes de zinc (zinc nanorods)

1.3. Observation DRX, XPS, RMN et FTIR

Les résultats d'analyses par diffractions des rayons X et par spectroscopie infrarouge FTIR, d'analyses XPS et ^{27}Al MAS RMN sont donnés en figures 34a, 34b, 34c et 34d.

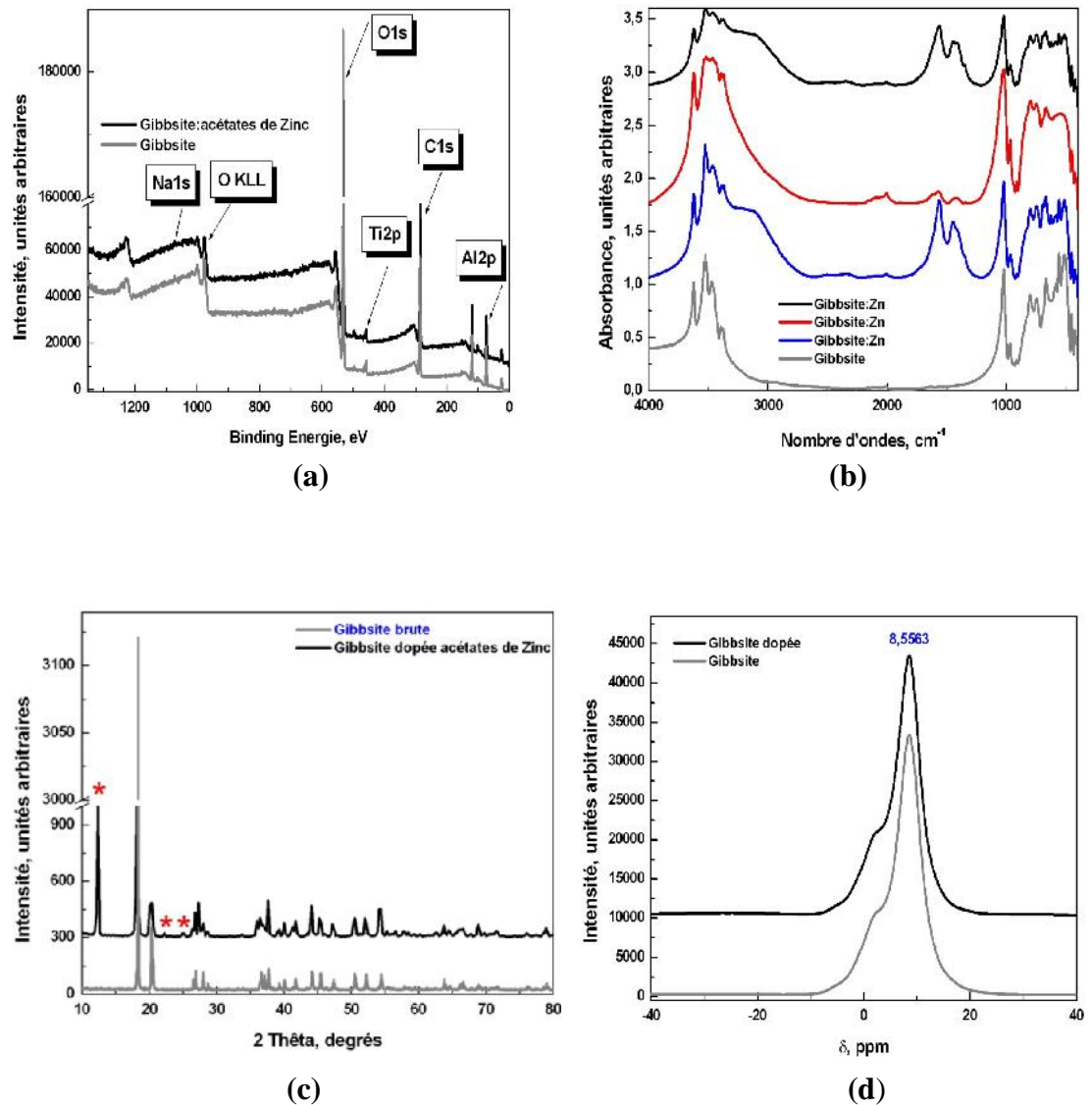


Fig . 34. Spectres de diffractions des rayons X de la gibbsite brute et gibbsite dopée (a), spectres FTIR de la gibbsite brute et gibbsite dopée (b), spectres XPS de la gibbsite brute et dopée (c), et spectres RMN de la gibbsite brute et dopée (d) .

Les figures présentent des différences d'allures. Les résultats XPS et RMN représentés Comme indiqué sur la (Fig.34,a) ; le spectre de la gibbsite dopée comprends quelques pics supplémentaires qui correspondent aux éléments de rajout. Les spectres FTIR représentés en (Fig 34b) montrent des différences avec la gibbsite brute non dopée.

Sur la (Fig 35), nous avons repris la partie liée au rajout des acétates. Partie qui correspond généralement à l'adsorption des groupes fonctionnels ; 1560 ν_{as} (C=O) (asymétrique) due aux carboxylates, 1410 (C-O) due aux carboxylates, Les bandes d'absorption à 1638 cm^{-1} et 1445 cm^{-1} sont affectées respectivement aux vibrations ν_{as} asymétriques (COO) et ν_s symétriques (COO) et les bandes entre 1370-1350 cm^{-1} sont affectées au groupe C-H (rock), de méthyle [9-10]. Toutefois il est clair que le dopage ne semble pas homogène car les diverses en (Fig.34c et 34d) ne montrent pas de différences notables entre gibbsite dopée et gibbsite non dopée.

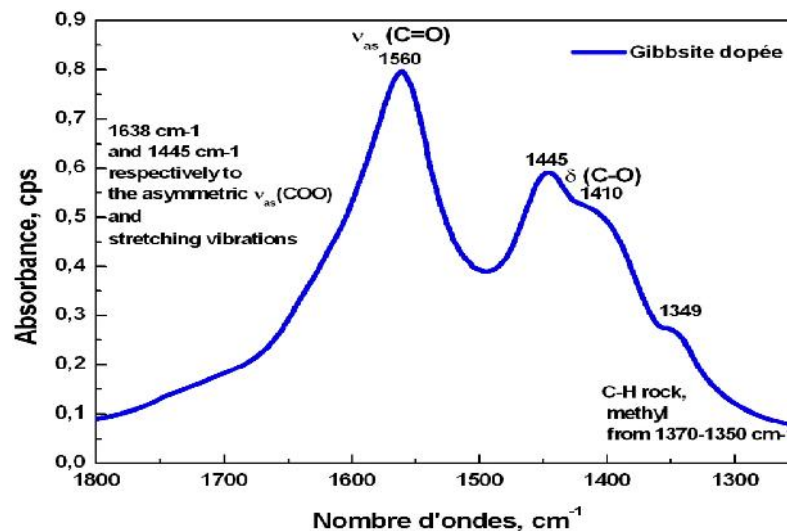


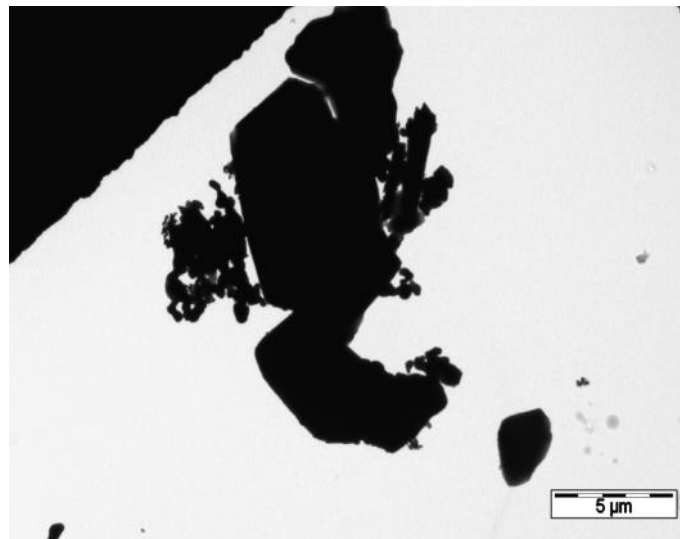
Fig. 35. Partie FTIR liée à la présence des acétates de dopage.

2. Gibbsite calcinée à 600°C, 900°C et 1200°C

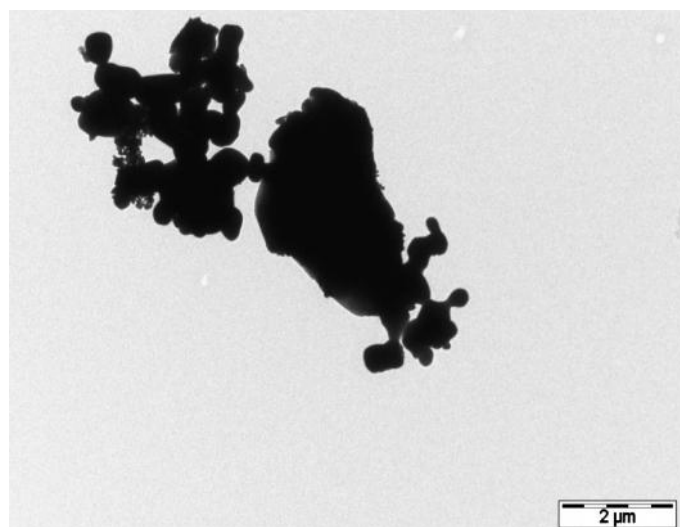
2.1.Observation MET,MEB,DRX,FTIR

Une fois le dopage réalisé, nous avons entrepris des calcinations à 600°C, 900°C et 1200°C. A 600°C ; nous avons présence de la forme Chi de l'alumine, cette forme mal cristallisée et ayant une grande surface spécifique permet une meilleure adsorption des éléments d'addition la (Fig.36) donne des images MET de la forme Chi dopée. La forme kappa est mieux cristallisée, mais comprenant les unités AlO_4 qui pourraient

favoriser le piégeage des éléments d'addition. L'alumine alpha, est la forme la plus stable et ne comprend que les unités AlO_6 , cela signifie que les éléments dopants ne seront pas assimilés par cette structure mais ils seront localisés aux joint de grains. Les résultats d'observations et analyses sont données dans les figures ci-dessous. Ainsi pour l'observation par microscopie électronique à balayage, nous observons la gibbsite calcinée à $1200^{\circ}C$ (Fig 37 a, b, c, e et f) ; qui comprend deux types de grains qui ont des dimensions différentes ; les grains de dimension importantes ($\sim 10 \mu m \times 10 \mu m \times 2 \mu m$) et de petits grains qui semblent agglomérés du fait de la température ($1 \times 1 \times 1 \mu m$). Les plaquettes calcinées présentent des structures vermiculaires (forme bien connue pour les alumines alpha).



(a)



(b)

Fig .36. Gibbsite dopée et calcinée à $600^{\circ}C$ (a) et (b)

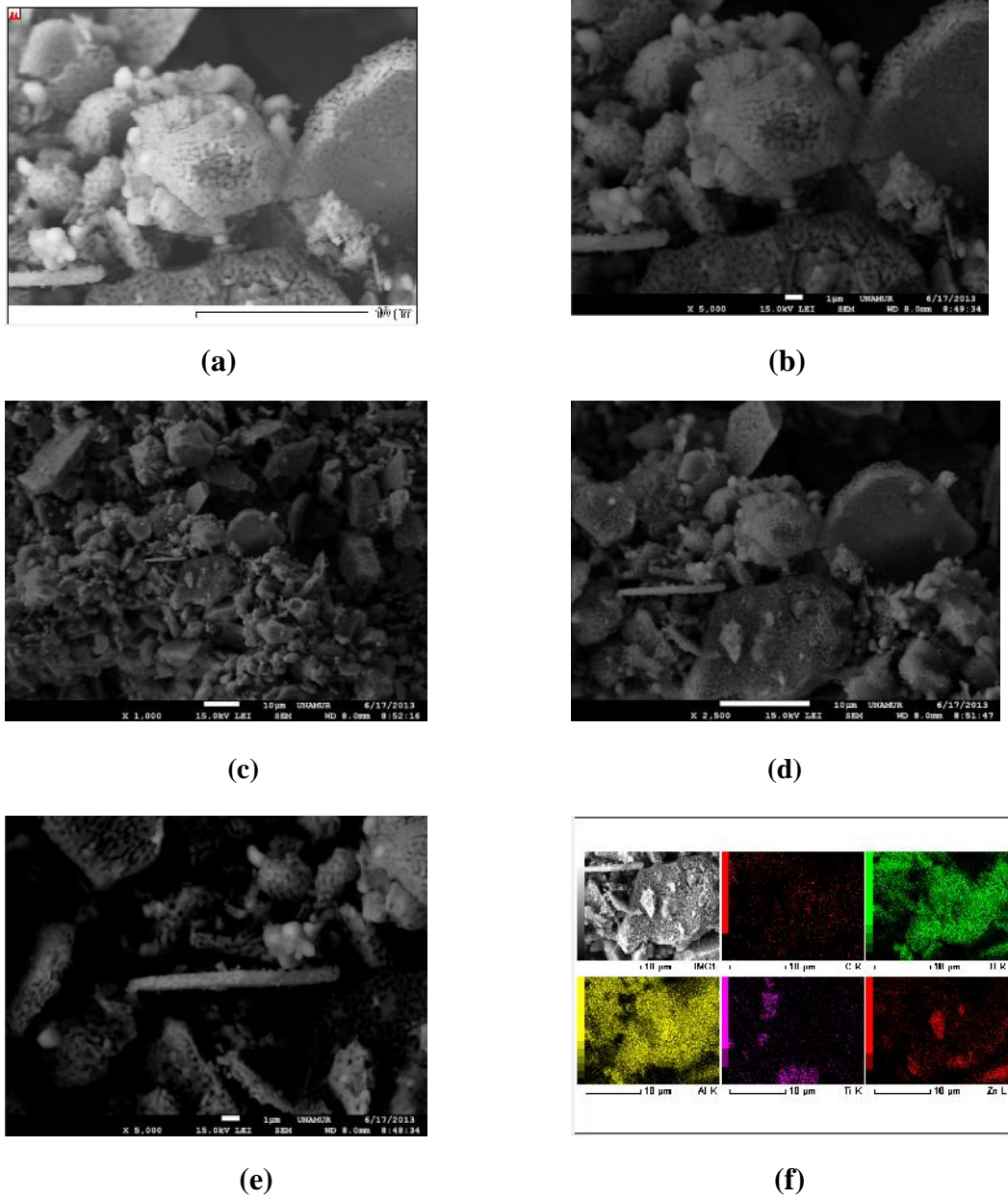


Fig .37. Images MEB de la gibbsite dopée et calcinée à 1200°C (a), (b), (c), (d),(e) et (f)

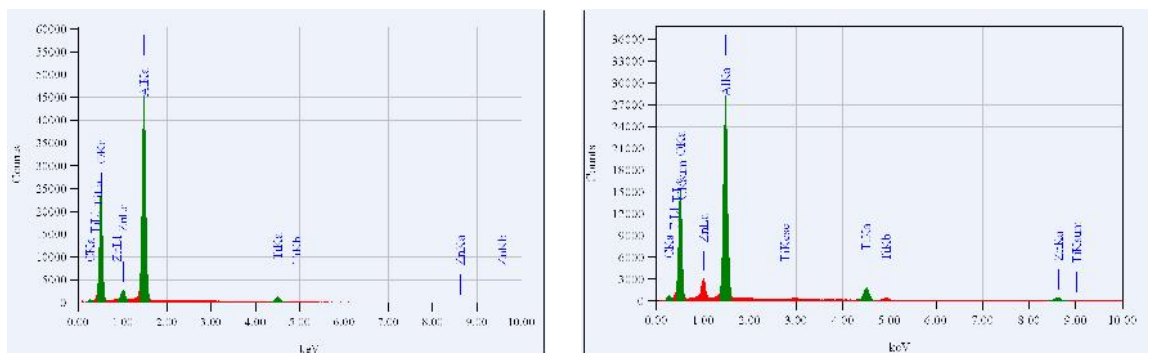


Fig. 38. Analyses EDX de la gibbsite dopée et calcinée à 1200°C

Tab.07. Analyses EDX de la gibbsite dopée et calcinée à 1200°C.

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis_Fitting Coefficient : 0.1667							
Element K	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K 1.2784		0.277		2.96		0.18	5.11
O K 77.7907		0.525		45.94		0.17	59.65
Al K 60.0266		1.486		40.56		0.15	31.23
Ti K 8.1610		4.508		5.57		0.66	2.42
Zn L 5.2999		1.012		4.98		0.36	1.58
Total		100.00		100.00			

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis_Fitting Coefficient : 0.1730							
Element K	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K 1.6879		0.277		7.41		0.22	12.60
O K 53.8717		0.525		45.99		0.18	58.71
Al K* 26.8538		1.486		30.30		0.12	22.93
Ti K* 6.6001		4.508		5.85		0.26	2.50
Zn K* 10.9865		8.630		10.44		1.98	3.26
Total		100.00		100.00			

Les analyses par diffraction des rayons X sont présentées en (Fig .39).

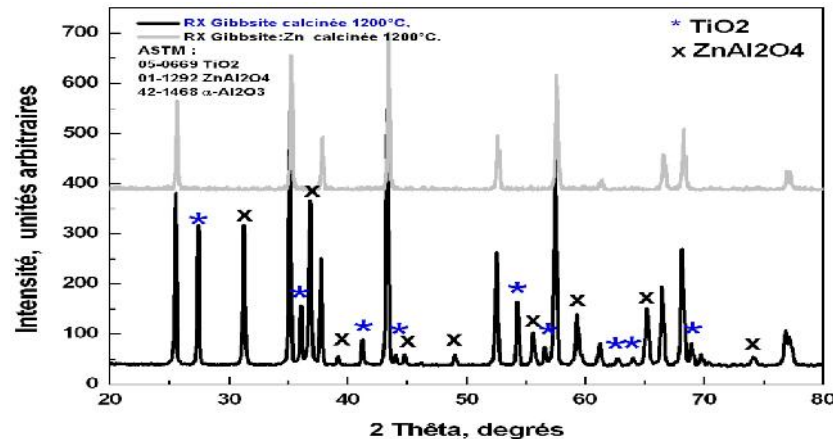


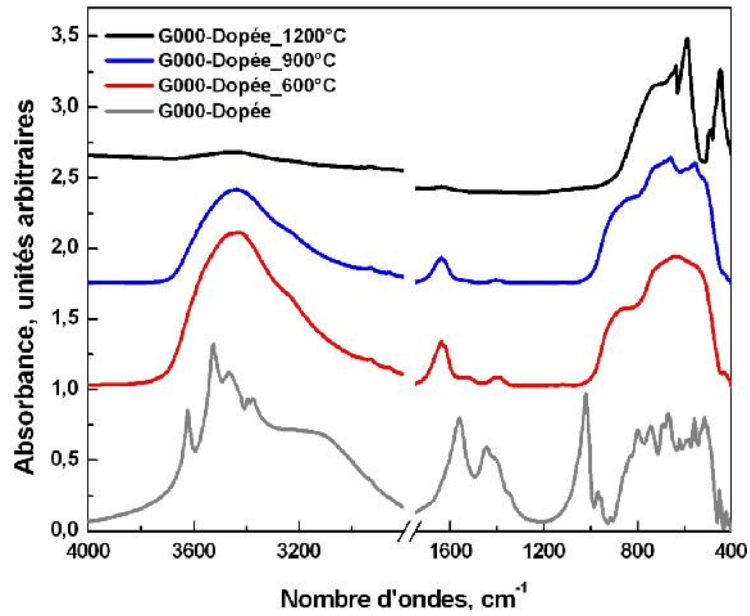
Fig. 39. Spectre de diffraction des rayons X, de la gibbsite dopée et calcinée à 1200°C révélant la présence des oxydes d'alumine alpha+TiO₂+ ZnAl₂O₄.

Le spectre de diffraction des rayons X de cet échantillon calciné à 1200°C permet d'identifier la présence de trois phases (corroborées par les fiches JCPDS 42 1468, 05 0669 et 01 1292) qui sont l'alumine alpha, TiO₂, et le spinelle ZnAl₂O₄ respectivement. La taille des cristallites calculée selon la loi de Debye- Sherrer [11] permet d'avoir :

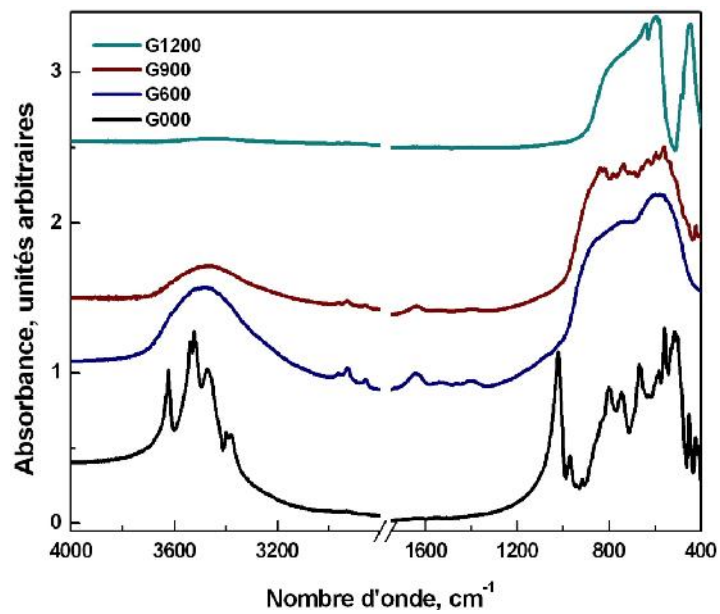
Tailles des cristallites dans les diverses phases obtenues :

Alumine alpha	TiO ₂	ZnAl ₂ O ₄
D= (47 ± 4) nm	D= (51 ± 5) nm	D= (47 ± 6) nm

Les analyses par spectroscopie FTIR des divers composés calcinés de la gibbsite permettent de voir que les allures des spectres ne sont pas très différentes de ceux de la gibbsite traitée thermiquement et non dopée. En effet la comparaison entre (Fig.40 (a) et (b)) ne permet pas de tirer des conclusions, malgré que certaines différences mais complexes à exploiter.



(a)

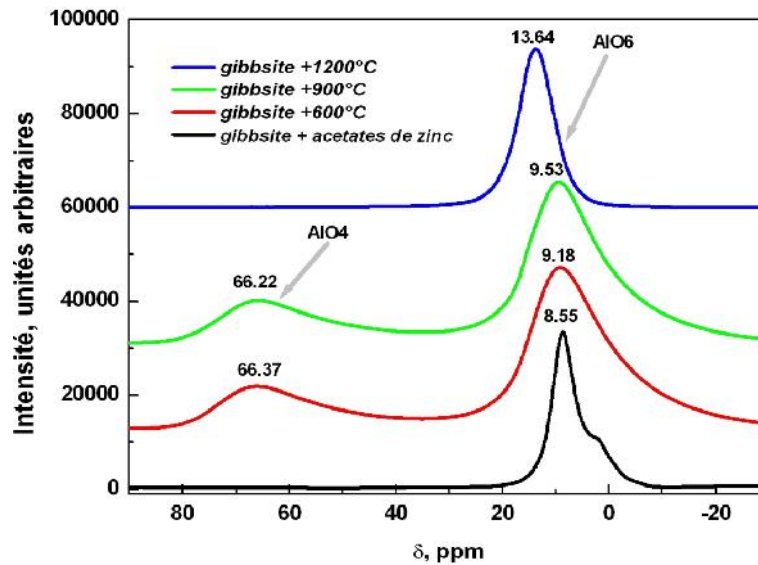


(b)

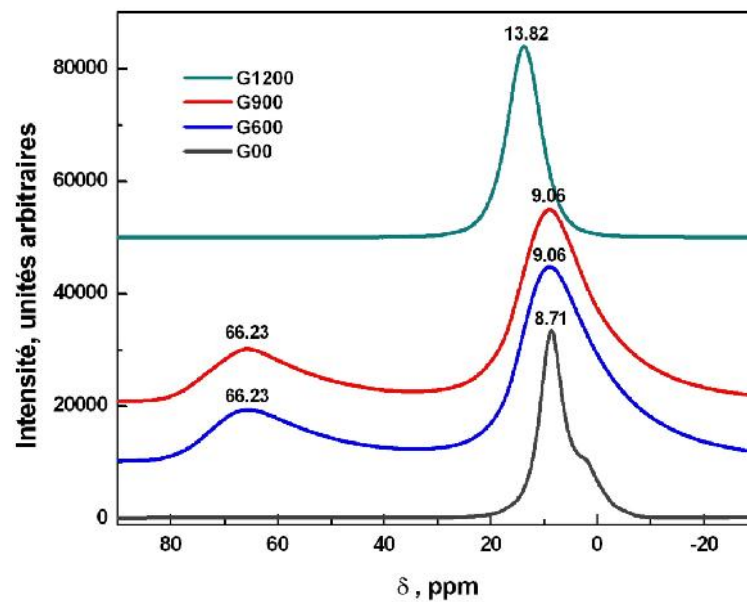
Fig .40. Spectres FTIR des gibbsites non traitées et traitées thermiquement (a), et celles dopée et traitées thermiquement (b).

2.2 Observation RMN

Les analyses ^{27}Al MAS RMN en (Fig. 41), réalisés sur les échantillons dopés et non dopés présentés sur les figures eux aussi ne permettent pas de différencier les états si ce n'est que les valeurs sont légèrement différentes mais celles-ci restent dans le domaine d'erreurs et ne peuvent être exploitée



(a)



(b)

Fig. 41. Spectres ^{27}Al MAS RMN des gibbsites non traitées et traitées thermiquement (a), et celles dopée et traitées thermiquement (b)

2.3 Observation XPS

La (Fig. 42) donne l'aspect général des analyses XPS réalisés sur les surfaces de nos échantillons. Les résultats permettent de confirmer la présence des éléments O, Al, C, Ti, Zn et Na.

Analyses conformes à ceux obtenus par d'autres techniques. Le Na provient du processus même de fabrication de la gibbsite de départ. Le titane a été obtenu suite à notre dopage, et le zinc provient des acétates utilisés. Le carbone est un élément contaminant qui est toujours obtenu (Adventitious carbon), celui-ci se présente sous forme de très fine pellicule en surface des échantillons.

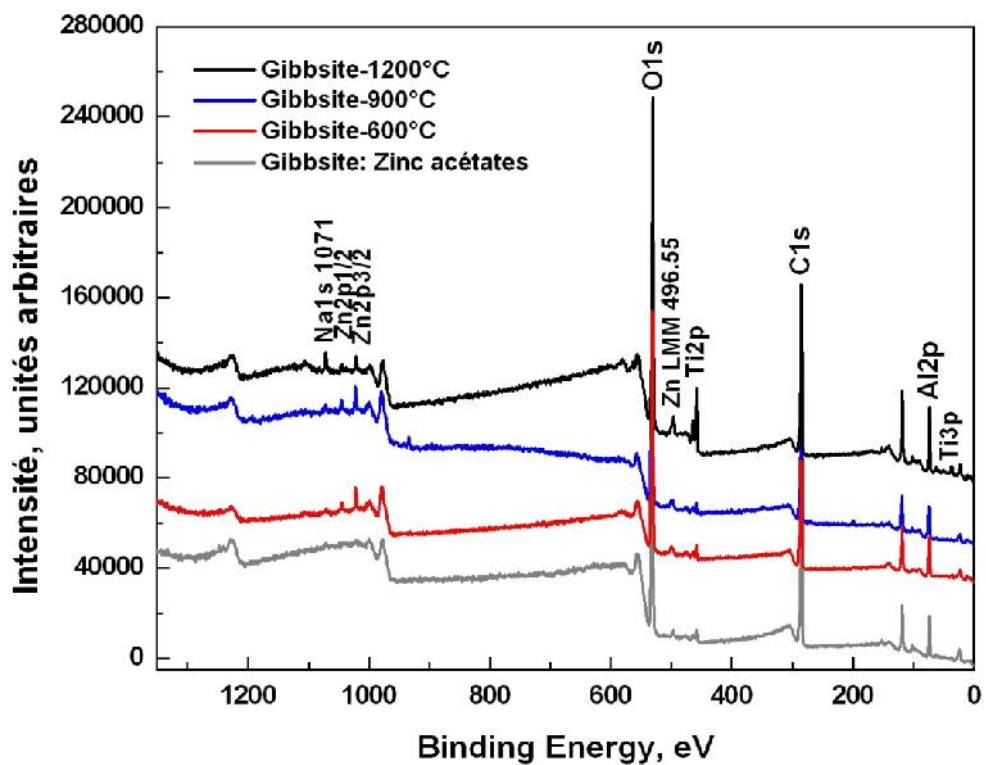


Fig .42. Spectres XPS de la gibbsite dopée et traitée thermiquement

Les bandes d'énergies de liaisons Al2p relatives aux divers composés dopés et calcinés, sont représentés en (Fig. 43 a). Les pics relatifs à la gibbsite et à l'alumine alpha sont donnés aux valeurs BE de 73.77 eV et 73.68 eV respectivement, les pics présentent des valeurs à mi-hauteur de 1.49 eV et 1.39 eV. Les pics sont plutôt symétriques, les valeurs correspondent à la présence de liaisons Al- OH dans le cas de la gibbsite et aux liaisons Al-O pour le cas de l'alumine alpha. Dans les deux cas les aluminiums sont placés dans les sites octaédriques. Dans le cas des gibbsites dopées et calcinées à 600°C et 900°C,

nous avons des bandes plus larges et chaque pic peut être décomposé en deux pics. Pour la gibbsite dopée et calcinée à 600°C, nous avons BE 74.18 eV (WLMH 1.72 eV) et BE 74.73 (WLMH 2.84 eV). Pour la gibbsite dopée et calcinée à 900°C, nous avons BE 74.11eV (WLMH 1.68 eV) et BE 74.93 (WLMH 3.32 eV).

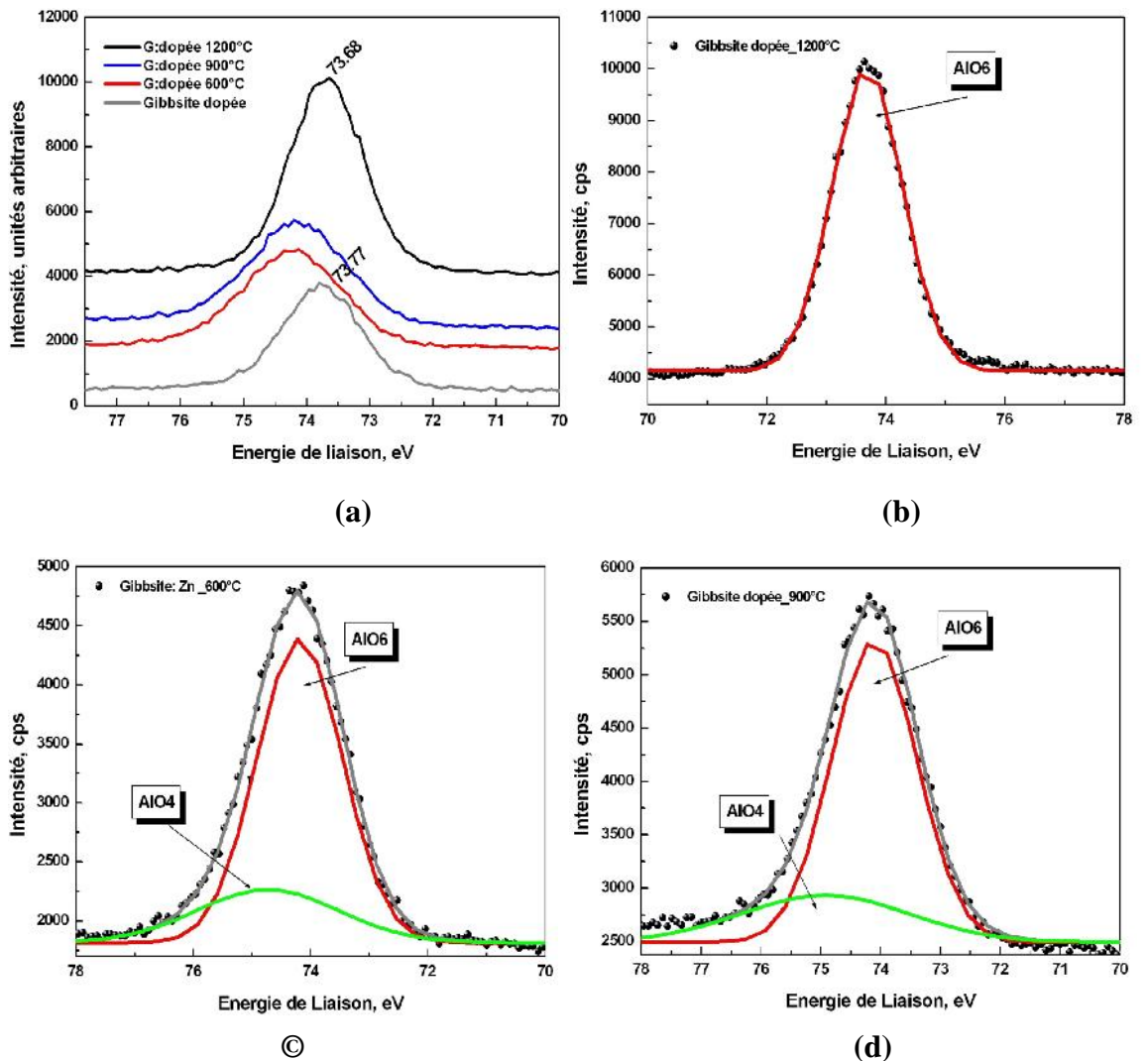


Fig .43. Bandes d'énergies Al2p

Les bandes d'énergies de liaisons O1s (Fig. 44) sont les plus intéressantes et les plus sensibles dans les analyses XPS. En effet, leurs intensités et leurs positionnements est très sensible aux états chimiques des composés présents. Comme présenté en (Fig.44), les déplacements en énergies sont bien localisés et permettent une analyse claire. Ainsi dans le cas de la gibbsite brute, dopée (Fig 44 b) nous avons BE 529.40 eV (1.16 eV) qui correspond aux divers oxydes pouvant exister (Al_2O_3 , TiO_2 , ..) , BE 531.26 eV

(1.65 eV) correspondant aux liaisons OH, et BE 532.85 eV (1.63 eV) correspondant à la présence de H₂O. Pour le cas de la gibbsite dopée et calcinée à 900°C, le pic BE se décompose en trois pics dont les énergies de liaisons sont 530.63eV (2.45 eV)

531.32 eV (2.11 eV), et 532.56 eV (2.22 eV) correspondants respectivement à l'oxygène dans les états O-M (oxyde métallique), O-H (hydroxyle) et H₂O (eau). Enfin pour le cas de la gibbsite dopée et calcinée à 1200°C, nous avons BE 530.26 eV

(1.79 eV) et 532.12 eV (1.99 eV) des états oxydés et de présence d'eau.

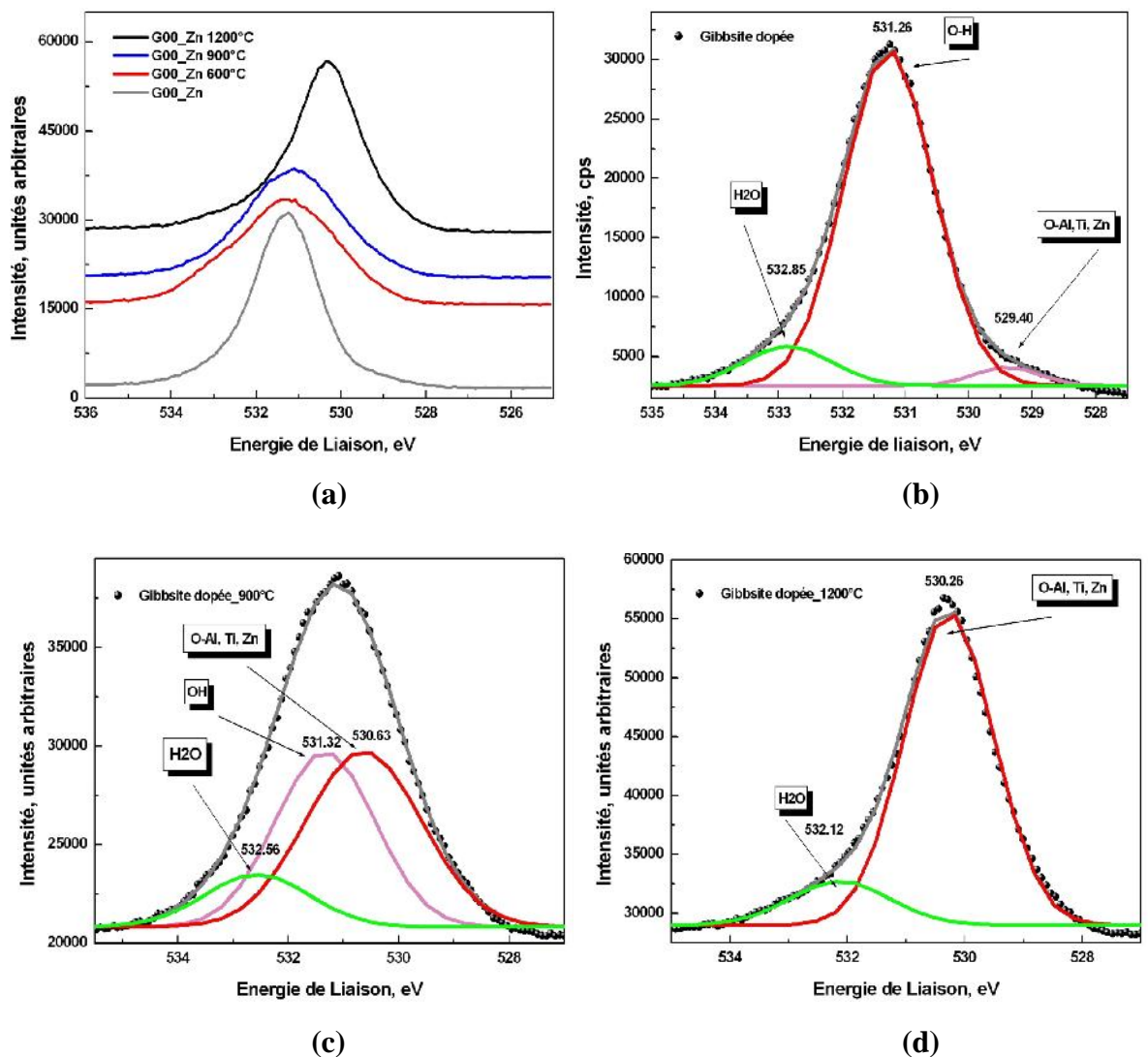


Fig .44 . Bandes d'énergies O1s

La (Fig.45), donne l'allure du signal XPS obtenu par la présence du Zn dans la gibbsite. Dans le cas de la gibbsite (non traitée thermiquement) dopée, le signal est très faible et ne peut être exploité. Dans le cas des composés traités thermiquement, une énergie de

liaison Zn 2p 3/2 est localisée vers 1021.83 eV, une autre valeur de l'énergie de liaison Zn2p1/2 est obtenue à 1044.89 eV. Selon la littérature les valeurs des lignes Zn 2p3 / 2 pour ZnO sont cités à 1021,7 eV avec les O1S pour ZnO trouvés à 530,4 eV ; données correspondant à la formule de ZnO.

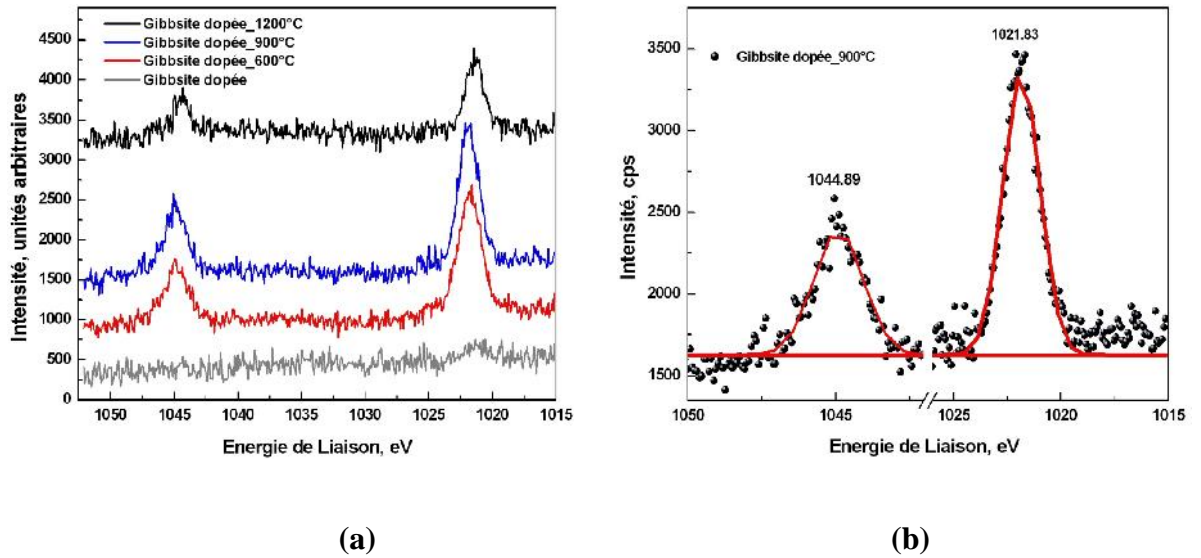


Fig. 45. Bandes d'énergies correspondantes au Zn2p

3. Calcul du rapport Al/O dans le cas du dopage au Zn :

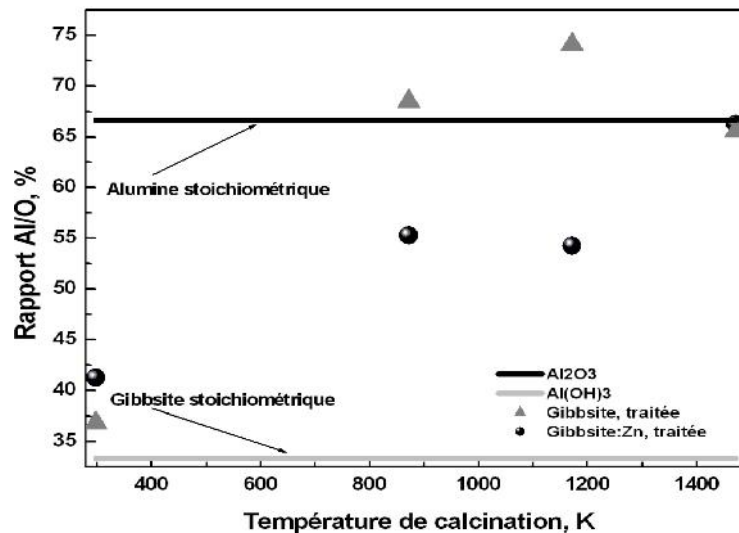


Fig. 46 . Rapport Al/O pour divers composés (Gibbsite dopée au Zn, Gibbsite non dopée au Zn, Al₂O₃ et Al(OH)₃).

Comme indiqué sur la (Fig.46), le dopage de la gibbsite au Zinc, influence clairement le rapport Al/O particulièrement dans le cas des alumines de transition. En effet, dans le cas de la gibbsite de départ, lors des transformations dues à la calcination ; les alumines présentent un déficit en oxygène celui-ci a été interprété par la présence en surface de clusters. Par contre après dopage, le rapport indique un excès en oxygène. Ce résultat très important mérite exploitation dans des travaux futurs.

*CONCLUSION
GENERALE*

Conclusion générale

La Gibbsite a été calcinée de 300 à 1473K (100 °C à 1200 °C), et la relation entre la température de calcination et divers paramètres intrinsèques (tailles des cristallites, élément mineurs, écart à la stichométrie, environnements des cations Al...) de ces composé sa été examiné par différentes techniques pour expliquer leur rôle dans les transformations conduisant à la formation des alumines de transition et, finalement, à l'alumine alpha.

La gibbsite qui a fait objet de notre étude de départ a été dopée afin d'analyser l'influence de Zn sur les paramètres et donc les caractéristiques du minéral,

Comme indiqué sur les résultats d'analyses (MEB/EDX, MET, DRX, XPS, et ^{27}Al MAS RMN), La poudre utilisée pour le dopage au Zn, contient une quantité non négligeable de TiO_2 .

Les analyses par diffraction des rayons X de la gibbsite dopée et traitée à 1200°C, montrent que ce mélange comprend du ZnAl_2O_4 (spinelles), TiO_2 et de l'alumine alpha. La taille des cristallites a été calculée, les valeurs montrent que pour les trois phases les tailles des cristallites sont proches ($47 \pm 4\text{nm}$ pour l'alumine alpha, $47\text{nm} \pm 6\text{e}$ spinelle, et $51 \pm 5\text{ nm}$ pour TiO_2).

Les analyses ^{27}Al MAS RMN, montrent que les allures et les valeurs correspondantes aux pics retrouvés, ne sont pas différentes de ceux de la gibbsite de départ.

Les allures FTIR, même si elles présentent de légères différences, ne permettent pas de dégager de réelles différences entre produit de départ et produits dopés.

Le dopage de la gibbsite au Zinc, influence clairement le rapport Al/O particulièrement dans le cas des alumines de transition. En effet, dans le cas de la gibbsite de départ, lors des transformations dues à la calcination ; les alumines présentent un déficit en oxygène celui-ci a été interprété par la présence en surface de ces oxydes, de clusters. Par contre après dopage au Zinc, le rapport indique un excès en oxygène. Ce résultat très important mérite exploitation dans des travaux futurs.

Enfin, nous noterons l'importance des analyses XPS, qui nous ont permis de clarifier un bon nombre de paramètres. Associés aux travaux FTIR, DRX, ^{27}Al MAS RMN et aux observations MEB et MET, nous avons pu clarifier le comportement et les transformations de la gibbsite pour enfin donner diverses alumines et particulièrement l'alumine alpha.

*Références
Bibliographiques*

Les références

Les références de l'introduction générale

- [1] RENAUDIN, G., *Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium: la bayerite*, in Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux. 1998, Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1. p.7.
- [2] TISSERAND, C., *Etude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de surface de deux formes cristallographiques d'alumines : influence de différents paramètres tels l'humidité ou le dopage en magnésie*, in Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés. 2007, Institut national polytechnique de toulouse. p. 3.
- [3] R. S. Zhou, R. L. Snyder, *Structures and transformation mechanisms of the , and transition aluminas*, Acta Cryst. B47 (1991) 617-630.
- [4] Baicheng, S. *Production de l'aluminium* [cited; Available from: <http://www.hydro.com/en/About-aluminium/Aluminium-life-cycle/Primary-production/>]

Les références de 1 et 2 chapitres

- [1] G. Mongelli, *Geochemistry of the Apulian karst bauxites (southern Italy): Chemical fractionation and parental affinities*. Ore Geology Reviews, Volume 63, December 2014, Pages 9-21
- [2] Baicheng, S. *La bauxite* [cited; Available from: <http://lycees.ac-rouen.fr/galilee/bauxite.html>]
- [3] Guy Forté, Bayer Process Alumina Production -Alcan Bayer Experimental Centre. 2004: p. 10-12.
- [4] Source: U.S. Geological Survey, *Mineral Commodities Summaries, Bauxite Characteristics for Alumina Production*, January 2009.

Références bibliographiques

[5] Philippe Voisin in « Métallurgie extractive de l'aluminium », *Techniques de l'ingénieur*, traité matériaux métalliques, M2 340.

[6] TISSERAND, C., *Etude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de surface de deux formes cristallographiques d'alumines : influence de différents paramètres tels l'humidité ou le dopage en magnésie*, in Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés. 2007, Institut national polytechnique de toulouse. p. 10 -11.

[7] OVAR, M.M., *Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus* 2006, CNRS, Toulouse: École doctorale : Matériaux, Structure, Mécanique. p. 17.18.19

[8] Nicolas louet, *influence du dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra pure*, these doctorat, l'institut national des sciences appliquees de lyon, Soutenue le 4 Décembre 2003

[9] DUBOIS, M., *Modelisation mathématique d'un four rotatif de calcination d'alumine*. 1996, Université du quebec a chicoutimi. p. 46.55.

[10] DJELLOUL Abdelkader and BOUMAZA Abdecharif, *Peculiarity of the cathodoluminescence of alpha-Alumina Prepared by Calcination of Gibbsite Powder or Generated by Oxidation of a Metallic FeCrAl Alloy*. www.intechopen.com, Cathodoluminescence.

[14] J. T. KLOPROGE, H. D. Ruan, R. L. Frost, *Thermal decomposition of bauxite minerals: Infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diasporé*, *Journal of materials science*, 37 (2002)1121-1129

Les références de 3 et 4 chapitres

[1] R. S. Zhou, R. L. Snyder, *The Bayer digestion behaviour of transition aluminas formed from roasted gibbsite*, *Acta Cryst.* B4710 July 2013, Pages 22-28

Références bibliographiques

- [3] B. WHITTINGTON, D Ilievski, *determination of the gibbsite dehydration reaction pathway at conditions relevant to bayer refineries*, *chemical engineering journal*, 98 (2004),89-97.
- [7] WILSONSJ and Stacey MH. *The porosity of aluminum oxide phases derived from well-crystallized boehmite: electron microscope studies*. *Journal of Colloid and Interface Science* 1981; 82(2):507-517.
- [12] E. BALAN, M. Lazzeri, G. Morin, F. Mauri, *First-principles study of the OH stretching modes of gibbsite*, *Am Mineral*. 2006, 91, 115-119.
- [13] M.C STERGMAN, D. Vivien, C. Mazieres, *Etude des modes de vibration infrarouge dans les oxyhydroxydes d'aluminium boehmite et diaspore*, *Spectrochimica acta*, 29A (1973) 1653-1663.
- [14] J. T. KLOPROGE, H. D. Ruan, R. L. Frost, *Thermal decomposition of bauxite minerals: Infrared emission spectroscopy of gibbsite, boehmite and diaspore*, *Journal of materials science*, 37 (2002)1121-1129
- [15] M. SCHUBERT, T.E. Tiwald, C.M. Herzinger, *Physical Review B*, 61(12) March 2000; 8187-8201.
- [21] R. S. ZHOU, R. L. Snyder, *Structures and transformation mechanisms of the γ and δ transition aluminas*, *Acta Cryst. B*47 (1991) 617-630.
- [22] G.W. BRINDLEY, J.O. Choe, *The reaction series: Gibbsite-Chi-Alumina-Kappa-Alumina- Corundum*, *Am. Mineral*. 1961;46:771-785.
- [23] H. SAALFELD, *Struckuren des Hydrargillits und der Zwischenstufen beim Entwässern*, *N. Jb. Miner Abh* (1960). 95., 1-87
- [24] OLLIVIER B, Retoux R, Lacorre P, Massiot D, Ferey G. *Journal of Materials Chemistry* 7 (1997) 1049-1056. *Crystal structure of kappa-alumina: an X-ray powder*

Références bibliographiques

diffraction, TEM and NMR study. Note: pyroxene structure. _cod_database_code 1000442

[25] R. VALI, S.M. Hosseini, *First-principles study of structural, dynamical and dielectric properties of α -Al₂O₃*, Computational Materials Science 29(2004)138-144

[26] Y. YOURDSHAHYAN, U. Engberg, L. Bengtsson, B.I. Lundqvist, *Theoretical investigation of the structure of α -Al₂O₃*, Physical Review B 55(14)1997;8721-8725

[27] P. SOUZA Santo, H. Souza Santos, S. P. Toledo, *standard transition aluminas Electron microscopy studies*, Materials research, 3(2000) 104-114.

[28] M.L. KRONBERG, *Plastic deformation of single crystals of sapphire: Basal slip and twinning*, Acta. Metall, 5(1957)507-524.

[29] S. RUPPI, *Multi-oxide coated carbide body and method of producing the same*, U. S. Patents 5, 137, 774, 1992.

[30] M. HALVARSSON, V. Langer, S. Vuorinen, , *Surface and coatings technology, Determination of the thermal expansion of α -Al₂O₃ by high temperature XRD*, 76-77 (1995)358-362.

[31] L.FAVARO, A. Boumaza,b, P. Roy, J. Le´dion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, A.M. Huntz, R. Tetot, *Experimental and ab initio infrared study of α -, β - and γ -aluminas formed from gibbsite*, Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 901–908

[32] LEWIS J, Schwarzenbach D, Flack H D. ActaCrystallographicaA38 (1982) 733-739

Electric field gradients and charge density in corundum α -Al₂O₃.
_database_code_amcsd 0009325

[33] P. HANSSON, M. Halvarsson, S. Vuorinen, *characterization of the α -Al₂O₃ - Al₂O₃ transformation in different single layer coatings of CVD α -Al₂O₃*, Surface and coatings technology, 76-77 (1995) 256-264.

Références bibliographiques

- [34] M. SCHUBERT, T.E.Tiwald, C.M. Herzinger, *Physical Review B*, 61(12) March 2000; 8187-8201.
- [35] H.P. KLUG, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, Wiley, New York, 1962.
- [36] B.D.CULLITY, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nded., Addison-Wesley, Reading, MA (1978)102.
- [37] M. INOUE, H. Kominami, T. Inui, *J. Am. Ceram.Soc.* 75(9) (1992)2597–2598.
- [38] P.L. CHANG, Y.C.Wu, S.J.Lai, F.S.Yen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29(16) (2009) 3341–3348.
- [39] GIANLUCAPaglia, Craig E. Buckley, Terrence J. Udovi, Andrew L. Rohl,, Franca Jones, Clinton F. Maitland, and Joan Connolly. *Boehmite derived x-alumina system. 2. consideration of hydrogen and surface effects.* *Chem. Mater.* 2004, 16, 1914-1923
- [40] G.K. PRIYA, *Modeling the effects of calcination conditions on the physical and chemical properties of transition alumina catalysts* *Lett.* 16 (1997) 1584.
- [41] ROBERTO Rinaldi, *Transition metal–alumina*, *Journal of Catalysis* 236 (2005) 335–345
- [42] K.A. WICKERSHEIM, G.K. Korpi, *J. Chem. Phys.* 42 (1965) 579.
- [43] SHOU CANG Shen, Pui Shan Chow, Fengxi Chen, Shaohua Feng, Reginald B.H. Tan. *Synthesis of submicron gibbsite platelets by organic-free hydrothermal crystallization process.* *Journal of Crystal Growth* 292 (2006) 136–142
- [44] J. TEMUJIN, K.J.D. MacKenzie, M. SchmuÈcker, H. Schneider, J. McManus S. Wimperis. *Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite).* *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 413-421.

- [45] EDWARD W.Hagaman n, JianJiao, BanghaoChen, ZhenMa,HongfengYin, ShengDai. *.Surface alumina species on modified titanium dioxide :A solid-state ^{27}Al MAS and ^{31}P MAS NMR investigation of catalyst supports. Solid State Nuclear Magnetic Resonance 37(2010)82–90.*
- [46] S. ACOSTA, R.J.P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefèvre, P.H. Mutin, A. Vioux, *Preparation of alumina gels by a non-hydrolytic sol-gel processing method, J. Non-Cryst. Solids 170 (1994) 234–242.*

ANNEXE

Annexe.1.

Dopage des poudres méthode de calcul de pourcentage

Exemple : j'ai besoin de 10% de Zn dans 25g de $\text{Al}_2(\text{OH})_3 + \text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$

Les données :

25g de $\text{Al}_2(\text{OH})_3$

10% de Zn

Masse molaire de acétate de zinc($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$) =184g/mol

Masse molaire de zinc=66g/mol

Masse molaire de la gibbsite=105g/mol

Masse molaire d'acétate de zinc+Masse molaire de la gibbsite=289g/mol

Je recherche à quoi ?

Combien de gramme d'acétate de zinc que j'ajoute dans $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ pour obtenir 10% de zinc dans le mélange ?

LA SOLUTION :

1- Calcule le % de zinc dans le mélange

Masse molaire $\text{Al}_2(\text{OH})_3 + \text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4=289\text{g/mol}$

Masse molaire Zn=66g/mol

289g/mol	→	100%	}	X=22.83%
66g/mol	→	X		

2- Combien de gramme de zinc que j'ajoute dans $\text{Al}_2(\text{OH})_3$ pour obtenir 10% de zinc dans le mélange ?

$\text{Al}_2(\text{OH})_3 + \text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4=25\text{g}$	→	100%	}	X1=5.71g de zinc
Zn(g) $X_1=?$	→	22.83%		

3- calcule le % de zinc dans acétate de zinc

Masse molaire $ZnC_4H_6O_4 = 184g/mol$

Masse molaire $Zn = 66g/mol$

$$\begin{array}{l} 184g/mol \longrightarrow 100\% \\ 66g/mol \longrightarrow X_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 184g/mol \\ 66g/mol \end{array}} \right\} X_2 = 35.71\%$$

4- Combien de gramme d'acétate de zinc que j'ajoute dans $Al_2(OH)_3$ pour obtenir 10% de zinc dans le mélange ?#

J'ai besoin de 5.71g de zinc(X_1) dans le mélange

Et comme le zinc il ne pas pur ($ZnC_4H_6O_4$) donc il faut calculer le poids d'acétate de zinc avec 5.71g de zinc.

$$\begin{array}{l} X_2 = 35.71\% Zn \longrightarrow 5.71g \text{ de zinc} \\ 100\% \longrightarrow ZnC_4H_6O_4(g) = ? \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} X_2 = 35.71\% Zn \\ 100\% \end{array}} \right\} \begin{array}{l} X_3 = 15.92(g) \text{ acétate de zinc} \\ X_3 \end{array}$$

5- calcule le poids de $Al_2(OH)_3$ dans le mélange

le mélange $Al_2(OH)_3 + ZnC_4H_6O_4 = 25g$

Acétate de zinc = 15.92(g)

Donc le poids de $Al_2(OH)_3 = 25(g) - 15.92(g) = 9.08(g)$

10% est injuste si mieux entre 1%-4% dans mon cas presque ~1% résultat acceptable

Annexe .2.

***Les hydroxydes
d'aluminium***

Nomenclature

- $Al(OH)_3$	Gibbsite
- $Al(OH)_3$	Bayerite
- $Al(OOH)$	Boehmite
- $Al(OOH)$	Diaspore

Annexe .3.

<i>Symboles</i>	<i>Les techniques</i>
<i>DRX</i>	Diffraction des rayons x
<i>MET</i>	Microscopie électronique en transmission
<i>MEB</i>	Microscopie électronique à balayage
<i>EDX</i>	Microanalyse par rayons X
<i>XPS</i>	Spectrométrie de Photoélectrons par émission de rayons x
<i>RMN</i>	Résonance magnétique nucléaire
<i>TG</i>	Analyse thermogravimétrique
<i>FTIR</i>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

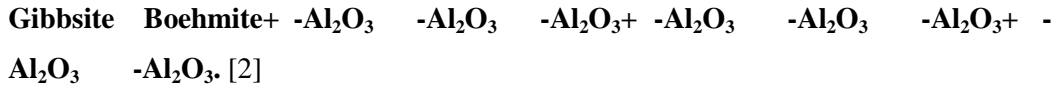
Annexe .4.

<i>Alumines</i>	<i>Symboles</i>
<i>Alumine alpha</i>	-Al ₂ O ₃
<i>Alumine gamma</i>	-Al ₂ O ₃
<i>Alumine êta</i>	-Al ₂ O ₃
<i>Alumine delta</i>	-Al ₂ O ₃
<i>Alumine thêta</i>	-Al ₂ O ₃
<i>Alumine kappa</i>	-Al ₂ O ₃
<i>Alumine rho</i>	-Al ₂ O ₃
<i>Alumine khi</i>	-Al ₂ O ₃

Résumé

La Gibbsite a été calcinée de 300 à 1473 K (100°C à 1200°C), et la relation entre la température de calcination et le paramètre intrinsèque (tailles des cristallites) de ces composés a été examiné par la technique DRX pour expliquer leur rôle dans les transformations conduisant à la formation des alumines de transition et, finalement, à l'alumine alpha. [3]

Les analyses par diffraction des rayons X, confirment la séquence de transformation :



Nous aborderons le dopage de la gibbsite et ensuite la calcination du produit dopé (aux températures de 600°C, 900°C et 1200°C). La poudre de l'hydroxyde est mélangée avec des sels d'acétates de zinc pour objectif de doper le composé avec un pourcentage de ~1% en masse. Les résultats d'observations MEB/MET ainsi que les résultats d'analyses par DRX, FTIR, XPS et ²⁷Al MAS RMN seront comparés entre gibbsite dopée (non traitée et traitée thermiquement) et la gibbsite (traitée et non traitée thermiquement)

Abstract

Gibbsite was calcined from 300 to 1473 K (100 ° C to 1200 ° C), and the Relationship between the calcination temperature and the intrinsic parameter (crystallite sizes) of these compounds was examined by the XRD technique to explain their role in the transformations leading to the formation of transition aluminas and finally to alpha alumina. [3]

X-ray diffraction analyzes confirm the transformation sequence:



We will discuss the doping of gibbsite and then the calcination of the doped product (at temperatures of 600 ° C, 900 ° C and 1200 ° C). The powder of the hydroxide is mixed with zinc acetate salts for the purpose of doping the compound with a percentage of ~ 1% by weight. The results of MEB / MET observations as well as the results of XRD, FTIR, XPS and ²⁷Al MAS NMR analyzes will be compared between doped gibbsite (untreated and heat treated) and gibbsite (treated and untreated)

تم دراسة التغيرات في مادة الجبسييت (هيدروكسيد الالومنيوم) الناتجة عن المعالجة الحرارية وكذلك كميات صغيرة من اسيئات الزنك عند التسخين في درجات حرارة من 300 كلفين إلى 1473 كلفين يتحول هذا الهيدروكسيد أكاسيد غير مستقرة وفي النهاية إلى أكسيد مستقر (الومين الفا) لهذا الغرض تم استعمال حيود الاشعة السينية, تحت الحمراء تحويل فورييه الطيفي, وأطياف الرنين المغناطيسي النووي. ,
تحصلنا على نتائج جد مفيدة تبين لنا سلوكيات التغيرات في البارامترات الداخلية للمعدن (AlO₆ AlO₄) ,
التغيرات في Al/O , قياس الكريستال.....)