



N°:

Mémoire

Pour l'obtention d'un diplôme Master (LMD)

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Session : 2017/2018

Intitulé :

Effet du carbone de contamination sur
la gibbsite et ses dérivés

Présenté par :

- Aroufi Hayat
- Abdi Lobna

Dirigé par : Dr. MALKI.A

Membres de jury :

- | | | |
|--------------------------|--------------|-------------------------------------|
| - Docteur Aichi Mohamed | Président | Université Abbas LAGHROUR-Khenchea |
| -Docteur Malki Asma | Rapportrice | Université Abbas LAGHROUR-Khenchela |
| - Docteur Allouch Fatima | Examinatrice | Université Abbas LAGHROUR-Khenchela |

Présenté le 26/06/ 2018

Remerciements

Je tiens avant toute chose à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné la santé, le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement,

Mon mari ;mes parents et mes proches pour le soutien indéfectible, et pour la confiance qu'ils ont placée en moi et leurs encouragements ;

*Mon encadreur **Dr. Malki Asma**, pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils qui m'ont aidé tout au long de mon travail. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma gratitude inconditionnelle ;*

*Tout le personnel de l'Université « Abbas Laghrour » - Khenchela
Institut des Sciences et de Technologie ;*

Et enfin, tous ceux qui ont contribué d'une quelconque manière à la concrétisation de ce travail, depuis la préparation, jusqu'aux ultimes moments.





Dédicace

Merci à Dieu de m'avoir donné la force et le courage de tenir jusqu'à la fin de ce travail.

À la personne devant laquelle tous les mots de l'univers sont incapables d'exprimer mon amour et mon affection pour elle, à l'être qui m'est le plus cher, qui s'est sacrifié pour mon bonheur et ma réussite, à mon formidable mari

À mon cher père ; à ma mère et ma sœur qui a œuvré pour ma réussite, de son amour, son soutien, et pour ses précieux conseils, je te remercie d'avoir fait de moi la personne que je suis devenue.

J'espère que vous serez fier de moi.

À mes enfants Razane et Mahdi

À ma famille et mes proches...sur tout Ossama

À tous mes amis, avec qui j'ai passé de merveilleux moments...

Je vous dédie ce modeste travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite. Que Dieu vous préserve et vous garde pour moi

Haya t et lobna

Liste des tableaux

N°	Intitulé du tableau	Page
01	Bilan des différents types de défauts susceptibles d'être créés pour chaque étape de l'élaboration	5
02	Les caractéristiques cristallographique des hydroxydes d'aluminium	16
03	Composition chimique de la bauxite	22
04	Problèmes causés par la calcination	30
05	Les caractéristiques physiques des alumines de transition	32
06	Les différents technique de mesures	46
07	Déférence d'électronégativités probable selon le tableau périodique pauling	56

Liste des figures

N°	Intitulé de la figure	Page
01	Image MEB avec l'analyses X des diveres éléments présents dans le composé d'hydroxyde (a) , et image MEB sur les précipités riches en carboné (b)	B-C
02	Microphotographie en MEB d'une céramique	5
03	La bayerite	9
04	La structure moléculaire de la bayerite à l'aide du logicielle mercury	9
05	La nordstrandite	9
06	La structure moléculaire de la nordstrandite à l'aide du logicielle mercury	9
07	Le diaspore	10
08	La structure moléculaire de le diaspore	10
09	La boehmite	11
10	La structure moléculaire de la boemite à l'aide du logicielle mercury	11
11	L'hydrargillite	11
12	La structure moléculaire de l hydragillite à l'aide du logicielle mercury	11
13	Présentation de la structure de la bayerite dans le groupe spatial standard	12
14	Séquence d'empilement des feuillets pour les différents hydroxydes d'aluminium	13
15	La forme cristallographique des oxyhydrox des d'aluminium	14

16	Structure en double chaine des hydroxyde d'aluminium	15
17	Image de la bauxite	20
18	Composition typiaue de la bauxite	23
19	Schéma de processuse globale de raffinage et de fusion de bauxite	25
20	(a) et (b) procédé bayer	25
21	Schéma des cycles de calcination	29
22	La décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium et les déférentes alumines de transition	31
23	Courbe thermogravimétrique (TG) pour la gibbsite à 10 c /min	34
24	Pièce en alumines pour déférentes application	35
25	Les différents domaine de rayonnements	38
26	Spectromètre infra rouge perkin-Elmer	39
27	Exemple d'analyse infra-rouge	41
28	Spectromètre XPS K-alpha	42
29	Photographie de deux échantillons fixés sur un support de 10 cm et placés dans un sas d'introduction d'un système K-alpha thermo Fisher	42
30	Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission	44
31	Microscope électronique à transmission TECNAI10	44
32	Image en microscopie optique d'un film continu de carbone sur girlle support en cuivre	45
33	Image (MET) montre des dislocations	45
34	Principe de fonctionnement d'analyse thermique	46
35	Principe de l'analyse TG	47
36	Principe de fonctionnement d'analyse ATD	48
37	SETAR AMTGDTA 9216 ,18	49
38	Préparation d'un échantillon pour analyse (TG)	49
39	Préparation d'un échantillon pour analyse (ATD)	50
40	Exemple de mesure ATD-ATG couplés de la kolinite	50

41	Spectre IR de la gibbsite et ces dérivés	52
42	Courbe des pourcentages atomiques des éléments O ,Al ,C de la gibbsite et ces alumines de transition	53
43	Structure moléculaire de la gibbsite sans calcination liée avec les molécules de CO ₂	57
44	Gibbsite sans traitement thermique	58
45	Structure de la bohemite	59
46	Produit intermédiaire avant la formation des première molécules de l'alumine	59
47	Les premières molécules d'alumines formées (alumine- χ)	60
48	Les secondes molécules d'alumines formées (alumine- κ)	60
49	Les derniers molécules d'alumines formées (alumine- α)	61
50	(a) Image MET de la gibbsite sans traitement thermique avec résolution 1 μm (b) Image MET de la gibbsite calcinée à 1200 C° avec résolution 200 nm	61
51	Taille des cristallites	63

Liste des abréviations

<i>XDR</i>	Diffraction des rayons
<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
<i>ATD</i>	Analyse thermique différentielle

Résumé

La gibbsite est un hydroxyde d'aluminium avec une formule chimique $Al(OH)_3$, l'échantillon de départ étudié contient une quantité de carbone plus de 35% ,ceci est une contradiction entre la nature inorganique de la gibbsite et le grand pourcentage de carbone présent dans celui-ci; Pour cette raison nous avons choisi l'analyse FTIR pour trouver la source principale de carbone dans le matériau étudié et ses dérivés en fonction d'un traitement thermique. Les ratios de carbone ,oxygène, aluminium et analyser quantitativement au XPS pour comprendre comment l'élément de carbone interagit avec l'oxygène et l'aluminium, à travers cette étude nous avons pu savoir les mécanismes réactionnels de transformation chimique et de transition physique ; également il est avéré que la réduction finale d'oxygène et l'adhérence des atomes d'aluminium sont les causes principales de la création des pores, comme il est indiqué dans les images (MET) ; finalement on peut dire qu'il y a une relation étroite entre la taille des cristallites et le pourcentage atomique de carbone, de plus le nombre de piliers de dioxyde de carbone et les groupes octa et tétraédriques.

Abstract

Gibbsite is an aluminum hydroxide with a chemical formula $Al(OH)_3$, the starting sample studied contains a quantity of carbon greater than 35% , this is a contradiction between the inorganic nature of the gibbsite and the large percentage of carbon present in it; for this reason we chose the FTIR analysis to find the main source of carbon in the studied material and these derivatives according to a heat treatment. The ratios of carbon, oxygen and aluminum are quantitatively analyzed in XPS to understand how the Carbon element interacts with oxygen and aluminum, through this study we were able to know the reaction mechanisms of chemical transformation and physical transition; It has also been shown that the final reduction of oxygen and the adhesion of the aluminum atoms are the main causes of the creation of the pores, as indicated in the images (MET), finally it can be said that there is a close relationship between the crystallite size and the atomic percentage of carbon, plus the number of carbon dioxide pillars and the octal and tetrahedral groups

الملخص

الجيبسيت هو هيدروكسيد الألومنيوم مع الصيغة الكيميائية $Al(OH)_3$ ، تحتوي العينة الأولية المدروسة على كمية من الكربون أكبر من 35 % ، وهذا تناقض بين الطبيعة غير العضوية من الجيبسيت والنسبة المئوية الكبيرة من الكربون الموجودة فيه ؛ لهذا السبب اخترنا تحليل FTIR للعثور على المصدر الرئيسي للكربون في المادة المدروسة و مشتقاته وفق المعالجة الحرارية. يتم تحليل نسب الكربون والأكسجين والألمونيوم بشكل كمي في XPS لفهم كيفية تفاعل العنصر الكربوني مع الأكسجين والألمونيوم ، من خلال هذه الدراسة كنا قادرين على معرفة آليات التفاعل للتحويل الكيميائي و الانتقال المادي وقد تبين أيضا أن الانخفاض النهائي للأكسجين والالتصاق مع ذرات الألمنيوم هي الأسباب الرئيسية لإنشاء المسام ، كما هو مبين في الصور (MET) ، وأخيرا يمكن القول أن هناك علاقة وثيقة بين الحجم البلوري والنسبة الذرية من الكربون ، بالإضافة إلى عدد أعمدة ثنائي أكسيد الكربون ومجموعة الثماني ومجموعات التتراهدرا .

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
Introduction	2
1. Définition d'un matériau	2
2. Origines des matériaux	2
2.1- Les matériaux d'origine végétale	2
2.2- Les matériaux d'origine animale	2
2.3- Les matériaux d'origine minérale	2
3. FAMILLES DES MATERIAUX	3
3.1. LES ORGANIQUES	3
3.2. LES METAUX	3
3.3. LES COMPOSITES	4
3.4. Les céramiques	4
4. Classification des céramiques	6
5. Les hydroxydes d'aluminium	7
5.1. Généralité	8
5.2. Les propriétés des hydroxydes d'aluminiums	8
5.2.1. La bayerite	8
5.2.2. La nordstrandite	9
5.2.3. Le diaspore	9
5.2.4. La boehmite	10
5.2.5. L'hydrargillite (gibbsite)	11
5.4. Les formes cristallographiques des hydroxydes d'aluminium	11
5.5. Les caractéristiques des hydroxydes d'aluminium	15
CHAPITRE 2 : DE LA GIBBSITE AUX ALUMINES DE TRANSITIONS	17
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	19

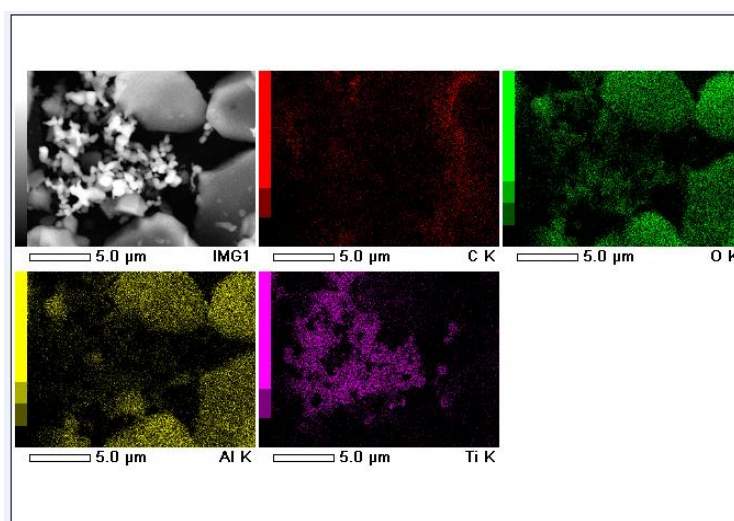
1.3 Les Minéraux du titane	20
1.4. Les Minéraux argileux	20
2. Les étapes de transformations de la bauxite en gibbsite	22
2.1. Le procédé Bayer	22
3. Caractéristiques physiques des alumines de transition	29
3.1. Etude de la calcination de la gibbsite à partir d'un hydroxyde d'aluminium	29
3.2. Les applications de l'alumine	32
CHAPITRE 3 : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES	33
1. Les échantillons et les traitements thermiques	33
1.1.1. Analyse par Spectroscopie infrarouge (FTIR)	33
1.1.2. Analyse par spectrométrie de Photoélectrons par émission des rayons X (XPS)	37
1.1.3. Analyse par microscopie électronique à transmission (TEM)	38
1.1.4. Analyses Thermiques	41
CHAPITRE 4 : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	47
1. Etude par spectroscopie infra rouge	48
2. Etude des variations des pourcentages atomiques au cours de traitement thermique	49
2.1. Interprétations des courbes	49
2.2. Résultats d'interprétations des courbes	51
3. Mécanismes réactionnels	51
4. Etude par microscopie électronique à transmission (MET)	56
4.1. Taille des cristallites	56
4.2. Relation entre la taille des cristallites et le nombre des piliers de dioxyde de carbone	57
CONCLUSION GENERALE	60

***INTRODUCTION
GÉNÉRALE***

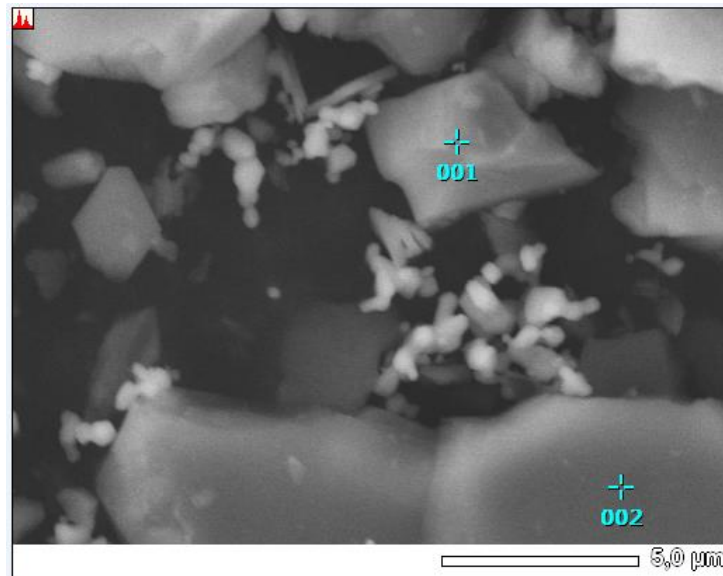
Introduction générale

La majorité des matériaux interagissent avec l'air, même la gibbsite et ses alumines de transition. Cette interaction produit des éléments de contamination qui sont considérés comme un obstacle pour la compréhension du phénomène physique ou chimique, parmi ces éléments de contamination le carbone, il dépasse 1/3 de la composition de la gibbsite, ce pourcentage gênant l'étude de cette matière, et nous ne trouvons pas son explication. Mais la question n'est pas arrêtée à ce stade par ce que lorsqu'on applique des températures différentes de 100 à 1200 °C sur la gibbsite, on a trouvé cet élément dans toutes les phases de transitions.

Ce carbone est généralement constitué d'une variété d'espèces d'hydrocarbures avec des petites quantités à la fois des liaisons simples et des groupes fonctionnels de l'oxygène doublement lié. Ces atomes de carbone de surface sont des contaminations communes à partir d'hydrocarbures et de l'acide carboxylique quand le CO₂ réagit avec l'air et de l'humidité. La décomposition du signal C1s dans le domaine entraîne aussi en bandes. Le pic à 284,58 eV ~ est associée à l'énergie de liaison des atomes de carbone dans C-C/C-H aromatique, le pic à 286,19 eV peut être attribué à la liaison d'énergie du groupe C-O, et le pic à 288.44 eV peut être attribuée à l'énergie de liaison du groupe carboxylique (O- C = O), qui est en accord avec les résultats de la littérature



(a)



(b)

Figure 01 : Images MEB avec analyses X des divers éléments présents dans le composé d'hydroxyde (a), et image MEB sur les précipités riches en carbone

(b)

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis_FittingCoefficient : 0.2775							
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation K
C K	0.277	27.15	0.12	35.61		13.0937	
O K	0.525	56.54	0.20	55.67		68.5426	
Al K	1.486	13.15	0.11	7.68		14.3196	
Ti K	4.508	3.16	0.27	1.04		4.0441	
Total		100.00		100.00			

A ce point se soulève de nombreuses questions, d'où vient cet élément étrange ? Est-ce qu'il a une influence sur la gibbsite et ses dérivés ? Quelle est la relation entre le carbone et les autres éléments de la gibbsite et ses dérivés ?

Nous avons utilisé plusieurs méthodes de caractérisation structurale comme le FTIR, XPS, MET pour répondre à toutes ces questions.

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 rouges, 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 la spectroscopie à photoélectron X, la caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier, et enfin, les techniques de microscopies électroniques à transmission.

La quatrième partie concerne la présentation des résultats obtenus par les méthodes de caractérisation citées ci-dessus, (L'analyse FTIR montre la source de carbone, l'analyse XPS suit les pourcentages des éléments O, Al, C dans les différentes phases d'alumines, l'analyse TEM représente la morphologie des deux phases stables tel que la gibbsite et l'alumine alpha

Finalement, nous rapportons l'effet de dioxyde de carbone sur les différentes phases d'alumine formé par calcination de gibbsite brute de réception.

CHAPITRE

1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre 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 organiques (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 des 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. DEFINITION D'UN MATERIAU

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

2. ORIGINES DES MATERIAUX

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

2.1- Les matériaux d'origine végétale : la sève de l'hévéa donne le caoutchouc.

2.2- Les matériaux d'origine animale : la corne de l'éléphant donne l'ivoire.

2.3- Les matériaux d'origine minérale : le minerai de fer.

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

3. FAMILLES DES MATERIAUX

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

3.1. LES ORGANIQUES

3.1.1. D'origine végétale : qui proviennent essentiellement des plantes : bois, écorce, laine, fibre ; ce sont des matériaux naturels très utilisés et biodégradables.

3.1.2. D'origine animale : Corne, cuir,...

3.2. LES METAUX

3.2.1. Les métaux: Sont des éléments naturels. On les trouvent 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,

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

Les métaux les plus courants permettent de distinguer deux familles :

- Les alliages ferreux (la fonte).
- Les alliages non ferreux (le zamack, le laiton, le bronze,...)

**Acier** (fer + carbone)**Bronze** (cuivre + étain)**Zamac** (zinc+ magnésium)

3.3. LES COMPOSITES

3.3.1. Les plastiques

Les objets relevant du thème des transports comportent souvent certains éléments fabriqués à partir des 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 :

a.1. 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.

a.2. 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.

3.4. Les céramiques

Sont des matériaux inorganiques, composés d'oxyde, de carbure, de nitrure et de borure. 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 deux phases distinctes : une phase vitreuse, la matrice (désordonnée) , et une phase cristalline dispersée (ordonnée).

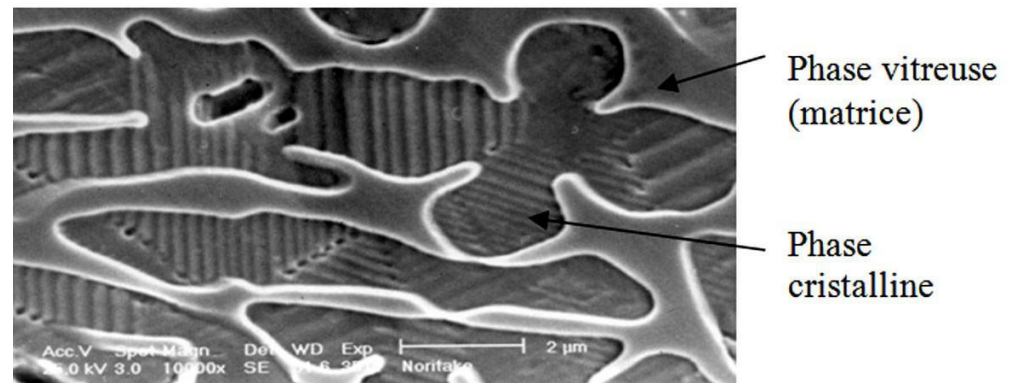


Figure 02 : Microphotographie en MEB d'une céramique

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.

Tableau 01: Bilan des différents types de défauts susceptibles d'être créés pour chaque étape de l'élaboration [Jora 91].

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,...




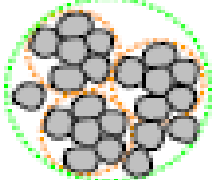
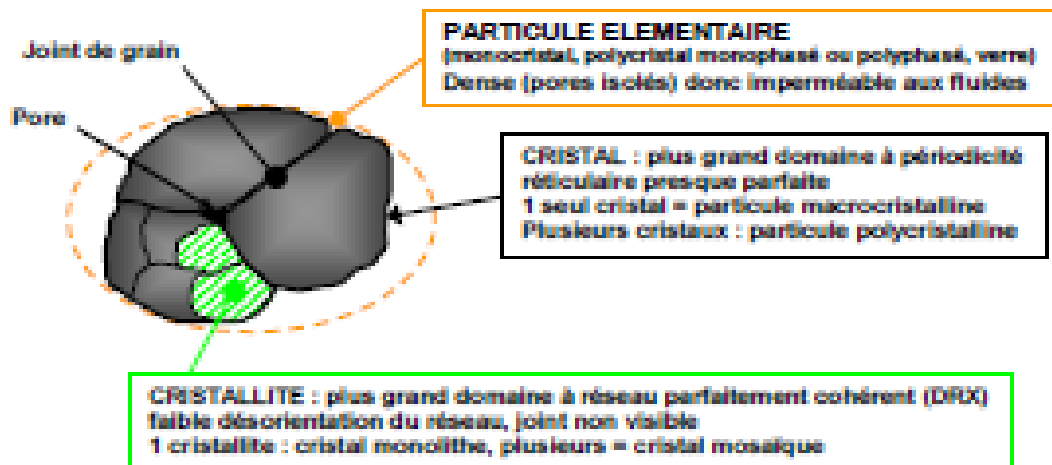
Dénomination	Description	Nature des liaisons	Taille	Aspect	Obs.
Cristallite	Cristal de dimensions extrêmement réduites.	Atomiques	1 - 10 nm		D.R.X
Particule élémentaire	C'est la plus petite particule pouvant être individualisée par des moyens physiques de dispersion sans création de nouvelles interfaces par fragmentation	Atomiques	10 nm - 1 µm		D.R.X M.E.T
Agrégat	Particule dure et pratiquement non poreuse constituée de particules élémentaires avec une forte énergie de cohésion	Chimiques	0,1 - 10 µm		M.E.T M.E.B Granule
Agglomérat	Amas moins résistant et plus poreux constitué d'agrégats et de cristallites avec une faible énergie de cohésion	Van der Waals	10 - 100µm		M.E.T M.E.B Granule

Tableau 1.3: Définition des différentes particules effectives contenues dans les poudres céramiques [Jora 91].



4. Classification des céramiques

4.1. 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, émaillage d'alliage à haute teneur en or, réalisation d'éléments entièrement en céramique et de joints céramique-dent.).

4.2. 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
- 3- les procédés de mise en forme

4.3. Classification selon la composition chimique

4.3.1- céramiques feldspathiques : ce 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.

4.3.2 - vitro-céramiques : Ce sont des matériaux mis en forme à l'état de verre puis traité thermiquement pour obtenir une cristallisation contrôlée et partielle

4.3.3 - 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.

4.3.4 - Céramiques à base d'oxyde de zirconium (zircone) : Apparus plus récemment ces matériaux possèdent des propriétés mécaniques très élevées.

- **Céramiques alumineuses** : leur constituant principal est l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$.

5. 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 , différent seulement par la perte de l'eau. Ces composés sont ensemble les composants principaux de l'aluminium minerai bauxite.

5.1. 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 - $\text{Al}(\text{OOH})$

5.2. Les propriétés des hydroxydes d'aluminium

5.2.1. La bayerite

La bayerite est rarement rencontrée à l'état naturel. 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 des catalyseurs ou à d'autres applications qui nécessitent un trihydroxyde d'aluminium de très haute pureté.



Figure 03 : La bayerite

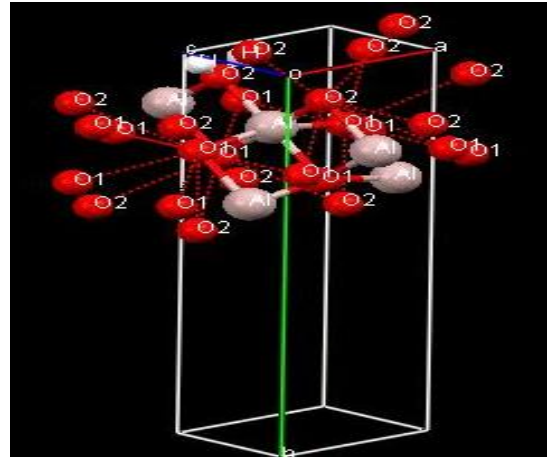


Figure 04 : La structure moléculaire de la bayerite à l'aide du logiciel mercury.

5.2.2. La nordstrandite

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



Figure 05 : La nordstrandite.

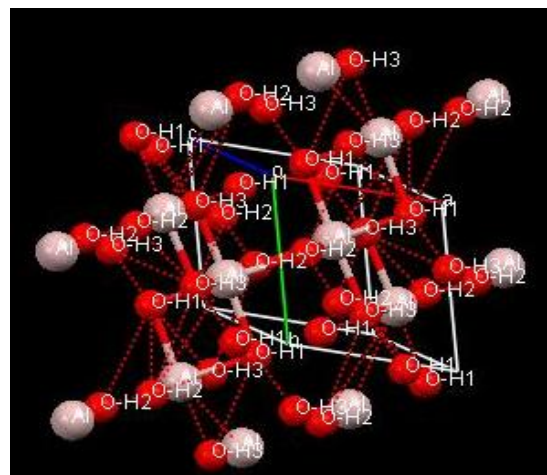


Figure 06 : La structure moléculaire de la nordstrandite à l'aide du logiciel mercury.

5.2.3. Le diaspore

Il est rencontré dans les bauxites grecques, roumaines, russes et chinoises. 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 α -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.

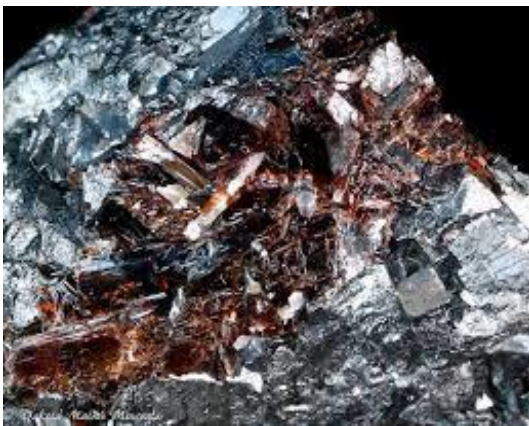


Figure 07 : Le diaspore

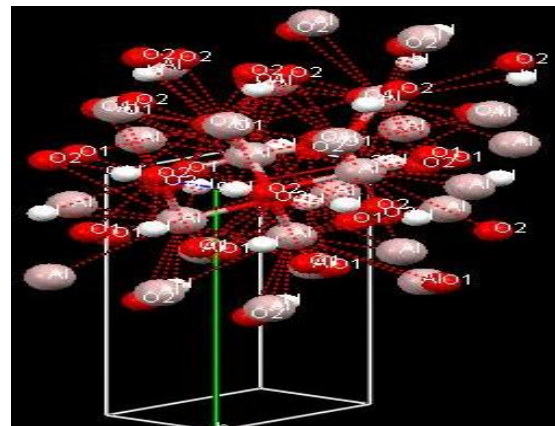


Figure 08 : La structure moléculaire de le diaspore

5.2.4. La boehmite

Elle est le constituant majeur de nombreuses bauxites méditerranéennes. 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 transition utilisées comme adsorbant.



Figure 09 : La boehmite

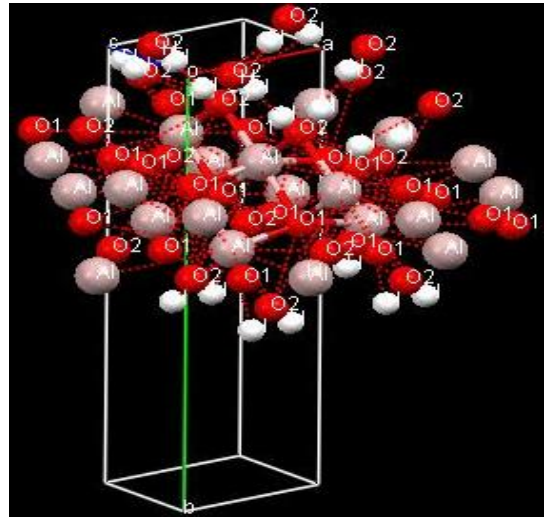


Figure 10 : La structure moléculaire de La boehmite à l'aide du logiciel mercury

5.2.5. L'hydrargillite (gibbsite)

L'hydrargillite est le constituant principal des bauxites des régions tropicales. 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.



Figure 11 : L'hydrargillite

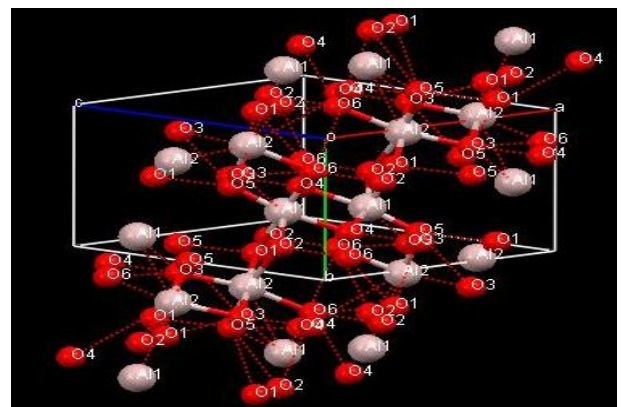


Figure 12 : La structure moléculaire de l'hydrargillite à l'aide du logiciel mercury

5.3 - Relation entre la température des hydratations des hydroxydes d'aluminium et la structure cristallographique

Les températures de déshydratation données aussi bien par la méthode de la thermobalance 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.

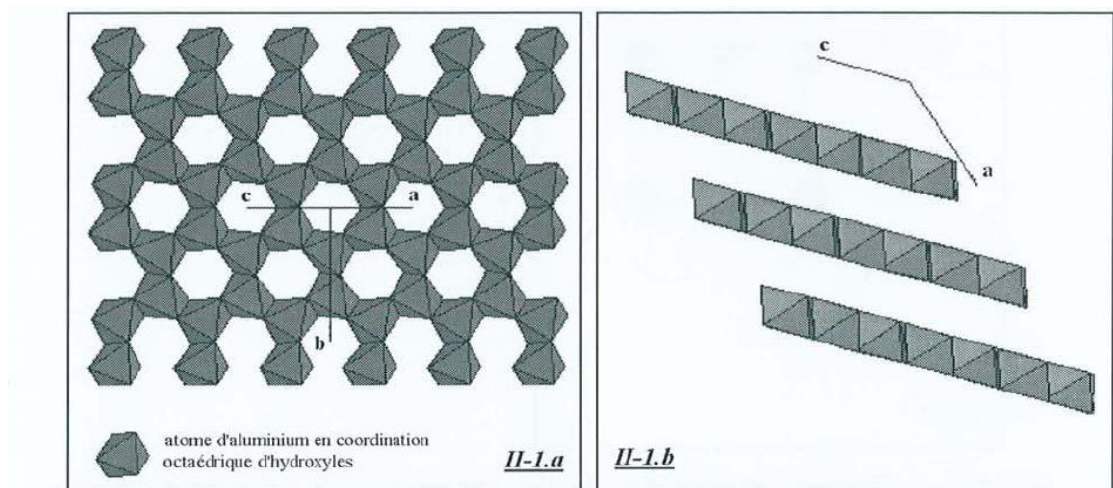
Les températures de déshydratation des hydrates d'alumine s'établissent comme suit :

- Gibbsite (hydrargilite) $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

5.4. Les formes cristallographiques des hydroxydes d'aluminium

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

Figure 13 : Représentation de la structure de la bayerite dans le groupe spatial standard $P2_1/c$

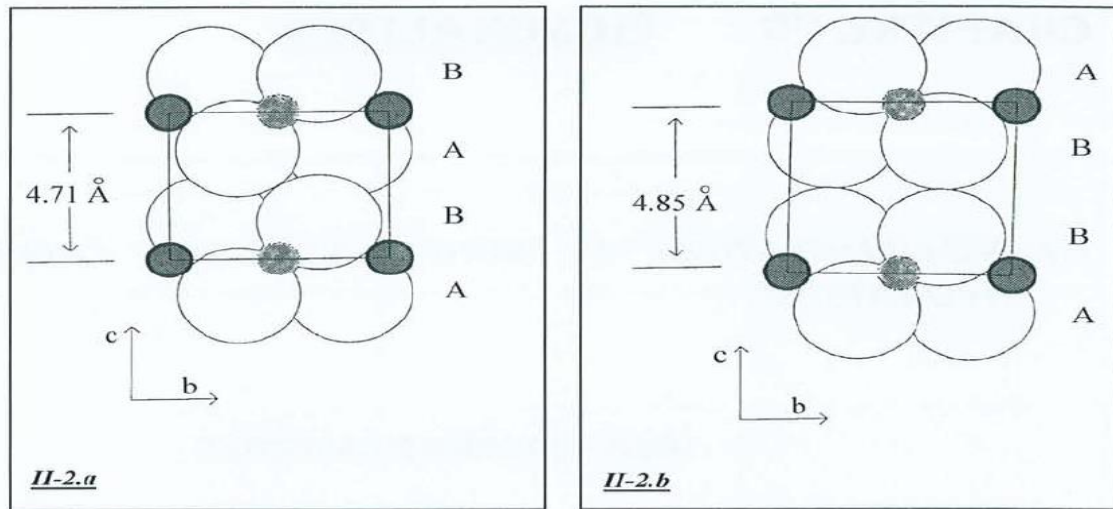


1.a : projection parallèle à l'axe [101]

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

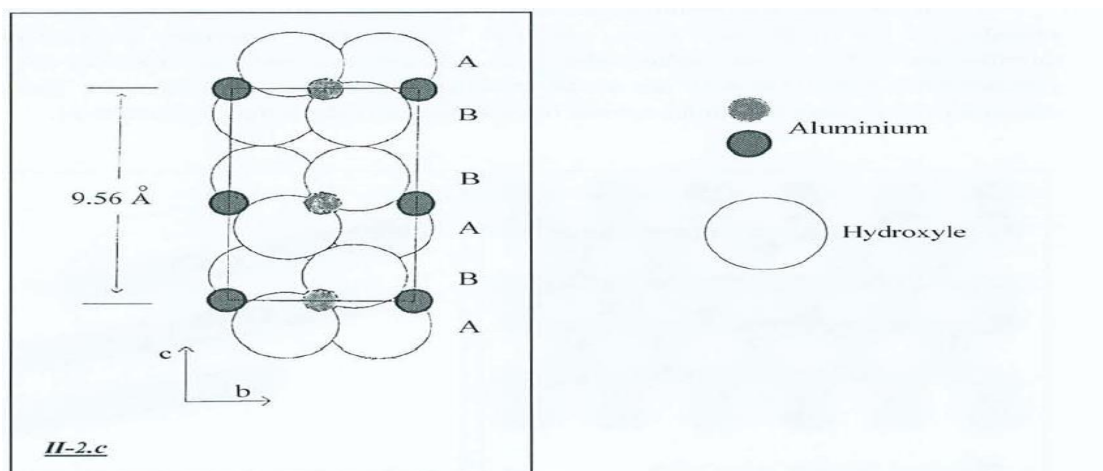
Figure 14 : Séquence d'empilement des feuillets pour les différents hydroxydes

d'aluminium]



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

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



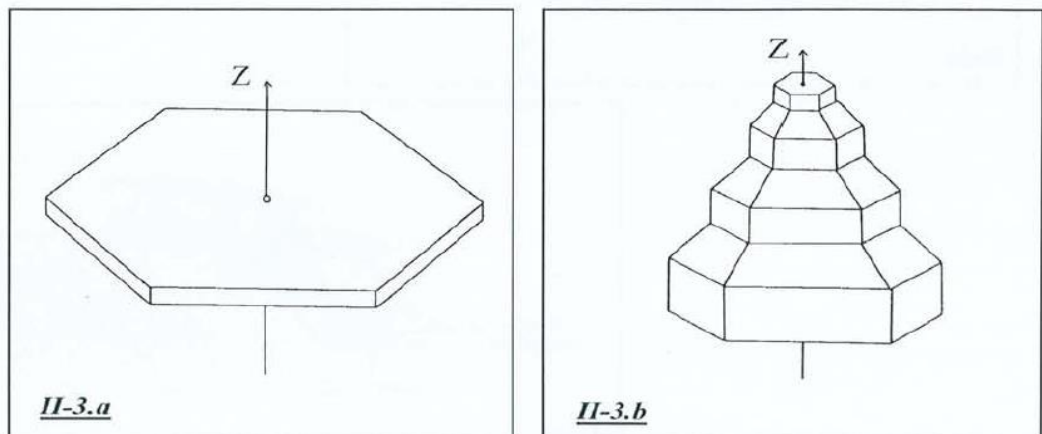
2.c : cas de la nordstrandite

Cette succession de trois plans (hydroxyle - aluminium - hydroxyle) forme donc des feuillets non chargés dont la formulation chimique peut être réduite à $Al(OH)$. 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'hydroxyles décrite par ABBABAAB.... La nomenclature de ces composés est résumée dans le Tableau et les caractéristiques cristallographiques sont présentées dans le Tableau. 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.

Figure 15 : La forme cristallographique des oxyhydroxydes d'aluminium



3.a : cristal de gibbsite

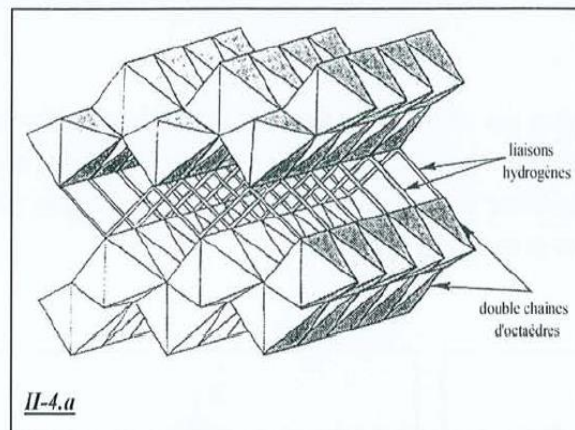
3.b :cristal de bayerite

Les oxyhydroxydes d'aluminium $AlO(OH)$ existent sous deux formes différentes : la boehmite et le diaspore.

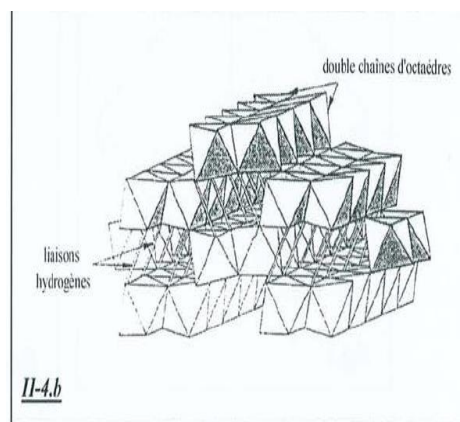
La structure de ces composés est constituée d'atomes d'aluminium en coordination octaédrique (dont trois coordinaants sont des groupements hydroxyle et les trois autres coordinaants sont des atomes d'oxygène communs à deux atomes d'aluminium) disposés en double chaînes droites. Ces deux polymorphes se différencient par un arrangement différent de ces doubles chaînes. Il faut ajouter un oxyhydroxyde de cristallinité très

médiocre généralement nommé pseudo-boehmite. Ce composé non stœchiométrique en eau présente un diffractogramme sur poudre se rapprochant de celui de la boehmite. On y retrouve les pics de diffraction les plus intenses de la boehmite extrêmement diffus .

Figure 16 : Structure en double chaîne des hydroxydes d'aluminium



4.a :Représentation de la boehmite



4.b :Représentation de la diaspore

5.5. Les caractéristiques des hydroxides d'aluminium

5.5.1. Caractéristiques cristallographiques

Tableau 02: Les caractéristiques cristallographiques des hydroxydes d'aluminium

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

5.5.2. Caractéristiques thermique

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 des hydratations de l'hydrargillite en vapeur d'eau à 25°C est de 1 155 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 en 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.

5.5.3. 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.

CHAPITRE

2

La gibbsite et ses alumines de transitions

L'objectif de ce chapitre est d'expliquer 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).

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. La bauxite peut être massive ou tachetée à cause de la présence de pisolithes plus ou moins ferrugineuses. Cette roche est utilisée comme minerai 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 diagénèse. 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, est un métal familier à

presque tout le monde. La bauxite est un minerai 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, etc... 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.



Figure 17 : Image de la bauxite

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 le 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 α FeO(OH) abondante dans les gîtes à gibbsite et l'hématite α Fe₂O₃ qui est le minéral ferrugineux le plus important des bauxites à diaspore et à bœhmite. On connaît encore : la magnétite Fe₃O₄, dans les bauxites métamorphiques notamment ; la maghémite γ Fe₂O₃, 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 TiO₂. on signale aussi de faibles quantités de sphène (SiO₄CaTiO) et titanomagnétite (Fe₃O₄, TiO₂).

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 Al₄Si₄O₁₀(OH)₈ très répandus dans les gîtes à bœhmite 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.

Tableau 03: Composition chimique de la bauxite

Elément	Quantité	Compositions minéralogiques
Alumine	Al ₂ O ₃ 35 jusqu'à 65%	Gibbsite Al(OH) ₃ Bohmite AlOOH Diaspore AlOOH Goethite substitué
Oxyde de silicium	SiO ₂ 0,5 jusqu'à 10%	Quartz Kaolinite Opale ct.
Oxyde de fer	F ₂ O ₃ 2 jusqu'à 30%	Goethite Hematite Siderite
Oxyde de Titanium	TiO ₂ 0,5 jusqu'à 8%	Anastasite Rutile
Oxyde de calcium	CaO 0 jusqu'à 55%	Calcite Dolomite Magnesite

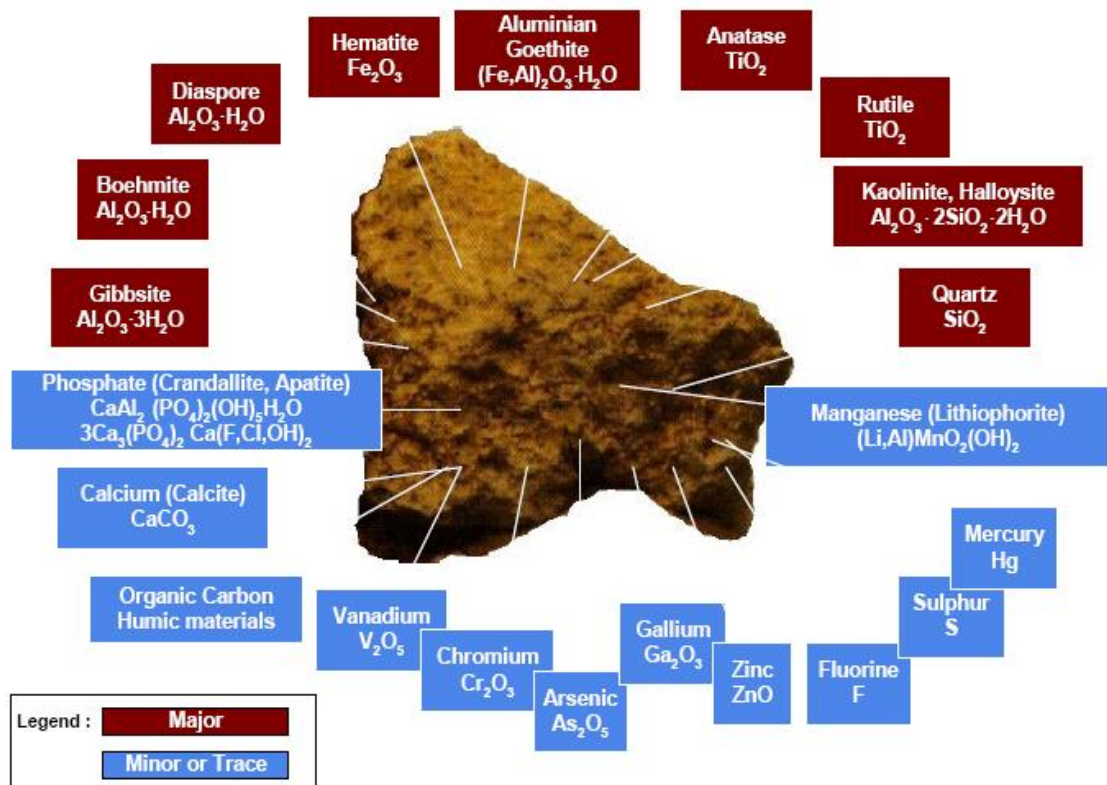
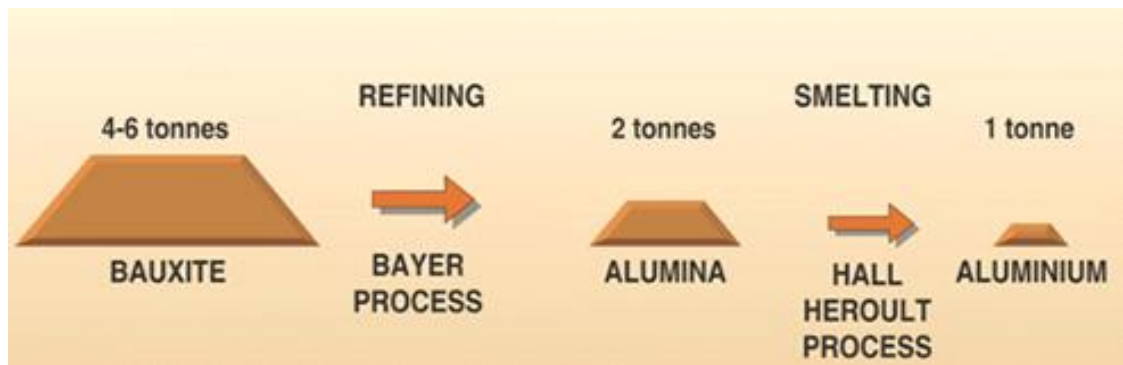


Figure 18 : Composition typique de la bauxite

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 vont se varier en fonction du type de bauxite qui est utilisé



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.

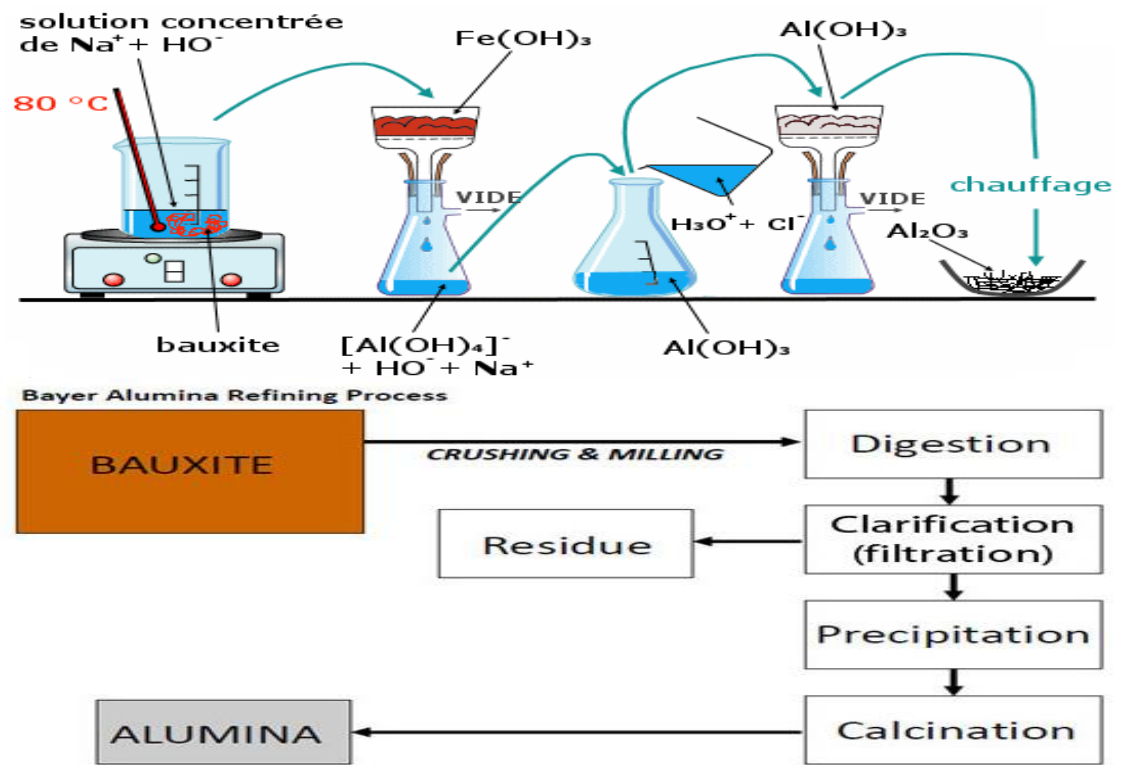
A l'heure actuelle, plus de 95% de l'alumine est produite à partir de la bauxite par ce procédé. Il a été mis en place à l'échelle industrielle pour la première fois en 1893, par la société « alumine pure » à Gardanne avec l'aide de son inventeur. Le site de Gardanne a été retenu pour sa proximité avec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

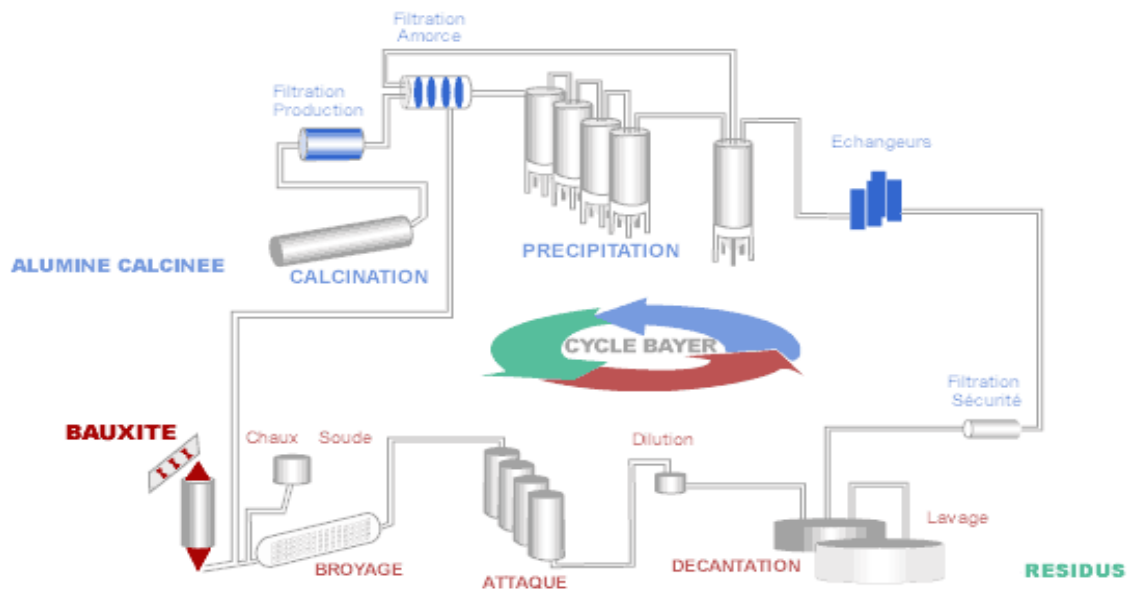
Voici un schéma représentant toutes les étapes du procédé :



**Le Chimiste autrichien
Karl Josef Bayer**



(a)



(b)

Figure 20 :(a) et (b) Procédé Bayer

Pour obtenir l'alumine- α , 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. La bauxite qui est préalablement broyée, et 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 trihydrate 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 trihydrate 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 trihydrate 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. 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 si l'alumine- α .

2.3.1. 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 redevaient à l'état de chaux et ils 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 précis.

2.3.2. Loi

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

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 d'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 elle utilise une température plus élevée.

2.3.3. 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 réagir 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 (Figure.6.)

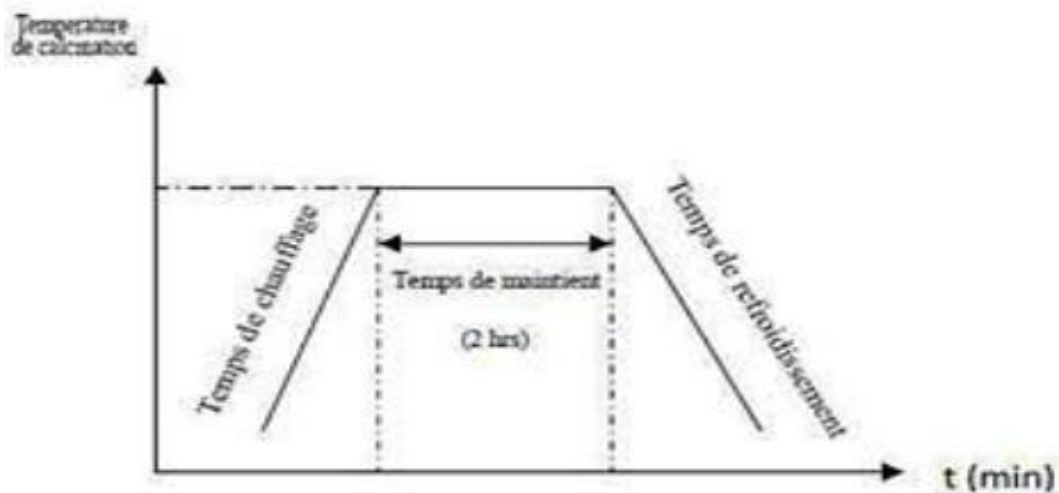


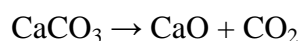
Figure 21 : Schéma des cycles de calcination.

2.3.4. 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.

2.3.5. Problèmes de calcination

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

Tableau 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 des oxydes volatils (Pb, Bi, Li) etc.) ou réaction avec l'humidité atmosphérique

L'obtention des alumines de transition à partir de la calcination d'un hydroxide 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 :

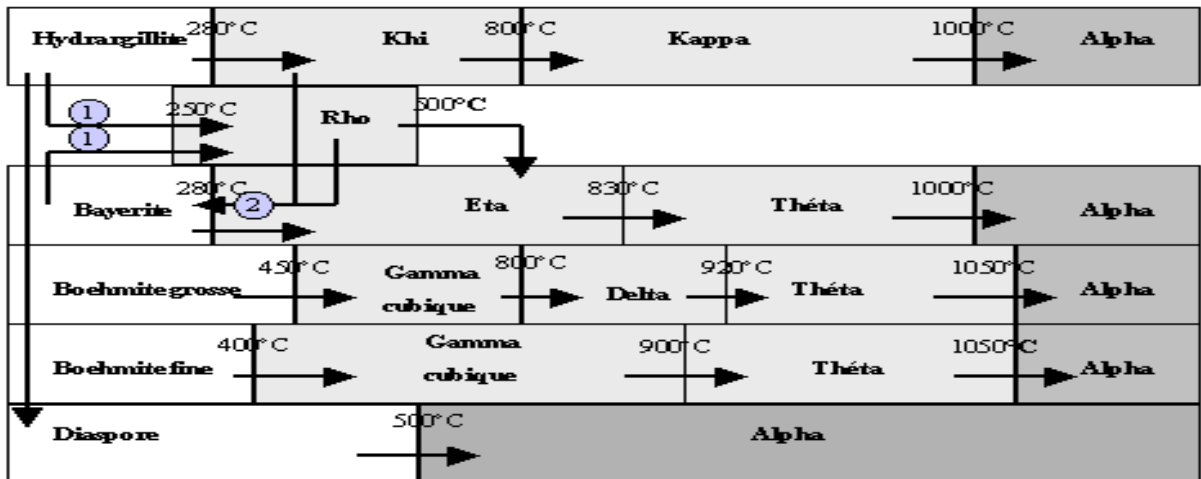
- La taille des particules.
- La cinétique de décomposition.

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

Dans la réalité, les inévitables hétérogénéités granulométriques, thermiques et cinétiques 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 leurs porosités.

La décomposition thermique des hydroxydes 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 fait de la faible mobilité des atomes. Au-dessus de 800°C la mobilité accrue permet un réarrangement atomique.



- ① Décomposition sous vide ou « flash »
 ② Les alumines Khi et Rho se réhydratent en Bayerite

Figure 22 : La décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium et les différentes alumines de transition.

3. Caractéristiques physiques des alumines de transition

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

Forme de transition	Groupe cristallographique	Volume microporeux texture	Surface spécifique maximale	densité	Acidité
KHI	MonocliniquePseudo hexagonale	0,2-0,3 cm ³ /g Micropores lamillaire fins	300 m ² /g	3	Très peu acide
Kappa	Cubique ou hexagonal	Micropores lamillaire 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 lamillaire fins	400 m ² /g	2,5-3,6	Acide
Theta	Monoclinique	Micropores lamillaire large	NA	3,56	
Gama tetragonale	Téragonale	0,05-0,1 cm ³ /g Micropores lamillaire fins	150 m ² /g	NA	Neutre
Delta	Téragonale ou Orthorohmbique	NA	20 m ² /g	3,2	
Gama cubique	Téragonale	Non poreuse Micropores interparticulaire	350 m ² /g	3,2	Acide

Tableau 05:Les caractéristiques physiques des alumines de transition

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

En thermogravimétrie, 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

1000K. Les courbes TG et DTG sont indiquées par des lignes continues et en pointillés respectivement. Les allures TG- DTG peuvent être interprétées 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 secondaires de gibbsite se brisent, libérant de la vapeur d'eau. Cela se manifeste par la perte rapide du poids 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 (voir Fig. 9). Le pic DTG avec des maxima à ~ 787 K (environ 32% de perte de poids) de l'échantillon est dû à la formation $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette structure a 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 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ et après chauffage à 1373K montre les nouveaux pics correspondant à $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec des pics $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. En fin, la formation de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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.

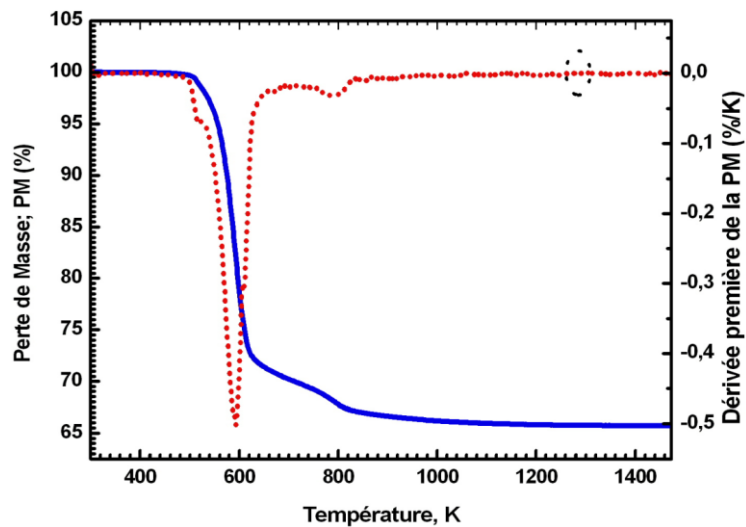


Figure 23 : Courbe thermogravimétrique (TG) pour la gibbsite à $10\text{C}^{\circ}/\text{min}$.

3.2. 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.

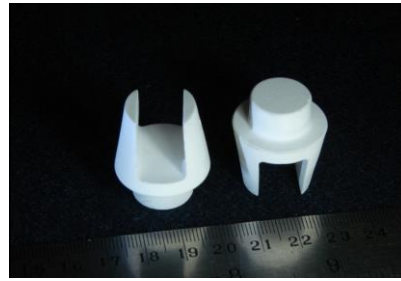
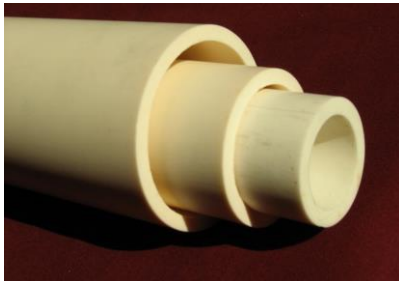


Figure 24 : Pièces en alumines pour Différentes applications

CHAPITRE

3

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le chapitre 3 a pour objectifs de définir les échantillons utilisés ensuite d'étaler les diverses techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons (FTIR, XPS, MET, ATD/TG) et enfin de définir l'intérêt de chaque technique dans l'obtention de telle ou telle 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. Elle est constituée d'agrégats plaquettaires représentant 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 métastables χ -et κ -alumines et l'alumine stable α - alumine via une calcination à différentes températures. La poudre gibbsite a été calcinée à l'air à des températures variantes de 373 à 1473K dans un four à moufle prothème selon le mode opératoire de traitement thermique suivant :

- la température spécifiée (température de chauffage) est 10 K/min,
- Maintenue pendant à 4h la température de calcination,
- Refroidir rapidement à la température ambiante (refroidissement à l'air).

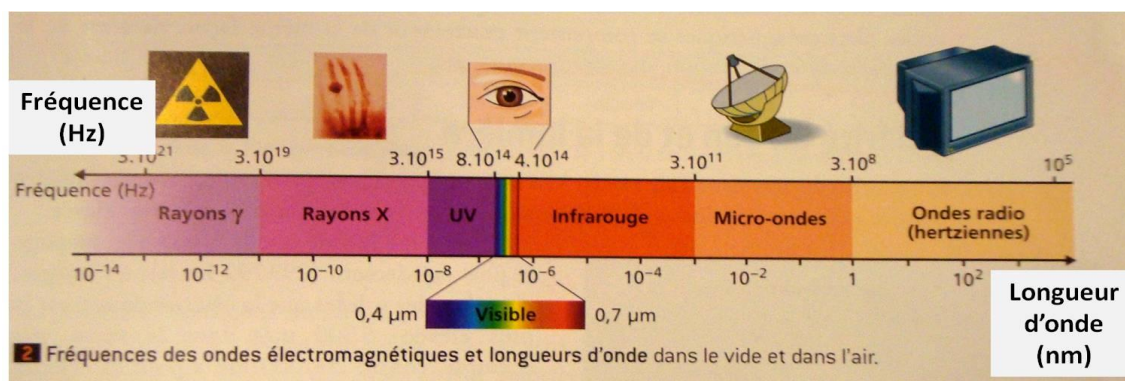
L'incertitude de la température était de $\Delta T = \pm 2\text{K}$.

1.1. Caractérisation des échantillons

1.1.1. Analyse par Spectroscopie infrarouge (FTIR)

A. Introduction

Le rayonnement infrarouge (IR) est découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Herschel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm) soit 12500-4000 cm^{-1}) moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1})



Plus la fréquence est élevée, plus la longueur d'onde est courte

Figure 25 : Les différents domaines de rayonnements

B. Objectifs

- La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques.
- La spectrométrie IR est une méthode de caractérisation rapide et sensible de la plupart des molécules existantes
- La spectrométrie infrarouge s'utilise principalement pour l'analyse qualitative d'une molécule en mettant en évidence la présence de liaisons entre les atomes (fonctions et groupements)

C. Principe

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle. La transition vibrationnelle est également observée lors de la diffusion Raman qui est une spectroscopie de diffusion inélastique utilisant une radiation monochromatique (laser) pour exciter les électrons d'une liaison chimique. Lors de cette interaction il y a émission de radiation à des longueurs d'onde différentes de celle de la radiation incidente.

D. Matériel utilisé

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 avec une résolution de 8 cm^{-1} . Infrarouge a transformé de Fourier (FTIR) a été utilisée dans la technique du mode de transmission dans la gamme $200\text{-}4000\text{cm}^{-1}$. Pour chaque échantillon, 120 scans ont été utilisés.

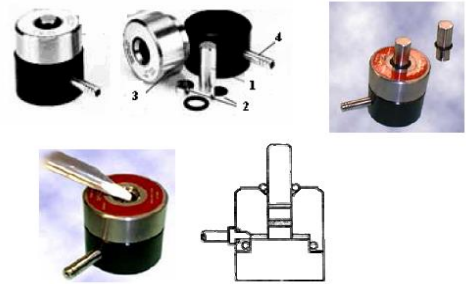
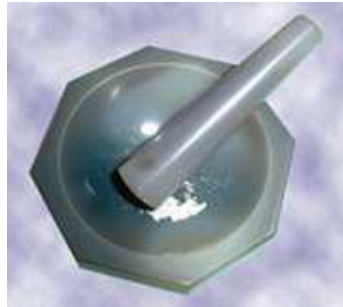


Figure 26 : Spectromètre infra rouge Perkin-Elmer

E. Préparation des échantillons



1. Moule a pastiller
2. KBr
3. Mortier en agathe
4. Presse hydraulique
5. Support pour pastille

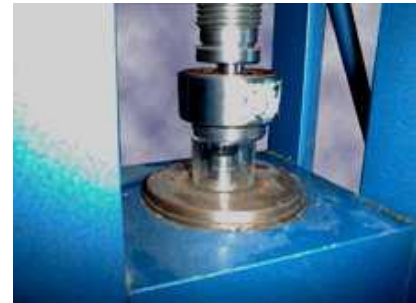


Etape 1 : 0,5 à 2 mg de la substance à analyser sont mélangés avec 100 mg de dispersif (KBr, KCl, Cs Cl, CsI ...) dans un mortier en agathe.

Le mélange est broyé très finement.

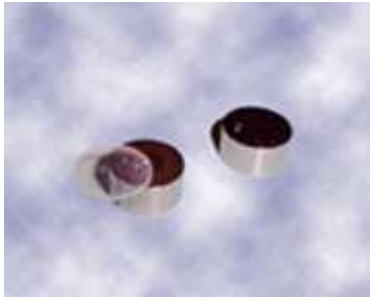
Etape 2 :

Mélange : dans un moule ou pastilleuse



Etape 3 : Moule sous la presse Pression de 8 tonnes 2 à 5 minutes Connexion latérale (faire le vide)

Etape 4 : Faire sortir les pastilles métalliques du moule en utilisant une bague d'extraction.



Etape 5 : Séparer maintenant les deux pastilles de métal pour obtenir la pastille de solide qui devrait être transparente.



Etape 6 : Placer la pastille dans le support et ensuite l'anneau pour la maintenir en place.

Exemple

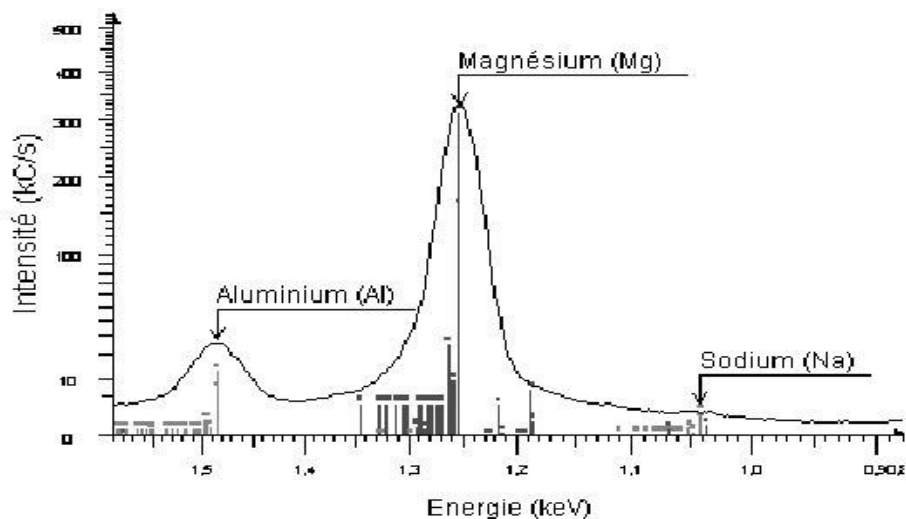


Figure 27 : Exemple d'analyse infra-rouge

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

Un spectromètre XPSK-alpha a 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 Thermo Advantage V5.27. Les photoélectrons sont excités à l'aide d'une monochromatique $AlK\alpha$ 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 m, et

l'analyseur est utilisé avec une énergie de passage de 150 eV pour les spectres des ondules 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.



Figure 28 : Spectromètre XPS K-alpha

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

L'échantillon est collé ou fixé à l'aide de lames sur un support. Ce support contenant un ou plusieurs échantillons est mis sous ultravide.



Figure 29 : 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

1.1.3. Analyse par microscopie électronique à transmission (TEM)

A. Introduction

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM en anglais pour *Transmission Electron Microscopie*) est une technique de microscopie basée sur le principe de diffraction des électrons et pouvant atteindre un grossissement de x 5000 000. Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska, ce dernier a d'ailleurs reçu le prix Nobel de physique en 1986 pour cette invention.

B. Objectifs

- Utilisé pour des études cristallographiques et métallurgiques
- Autoriser de grands débattements du porte-objet ou l'emploi de porte-objet plus volumineux
- D'observer des échantillons à basse température
- Permet d'identifier les composants des spécimens observés

C. Principe

Un faisceau d'électrons est focalisé sur la préparation à observer par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Les interactions entre les électrons incidents et l'échantillon sont résumées.

Les rayons X sont utilisés en microanalyse, les électrons secondaires et rétrodiffusés en microscopie électronique à balayage (MEB). Dans le cas de la microscopie électronique à transmission, seuls les électrons traversant la préparation sont analysés. On distingue à la sortie de l'échantillon trois types d'électrons :

- les électrons diffusés élastiquement
- les électrons transmis
- Les électrons diffusés inélastiquement

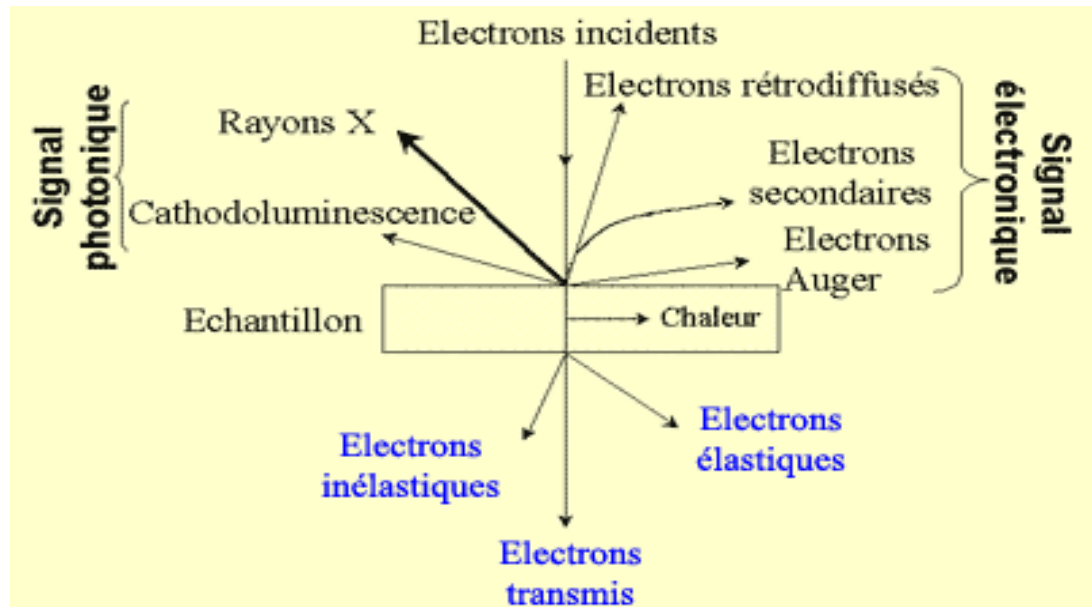


Figure 30 : principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission

D. Matériel utilisé

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.40) avec un champ électrique de l'ordre de 80 Kev et une grilles de cuivre avec forme var plus dépôt PVD de chrome



Figure 31 : Microscope électronique à transmission TECNAI 10

E. Préparation des échantillons

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. (Sur la face de charbon)

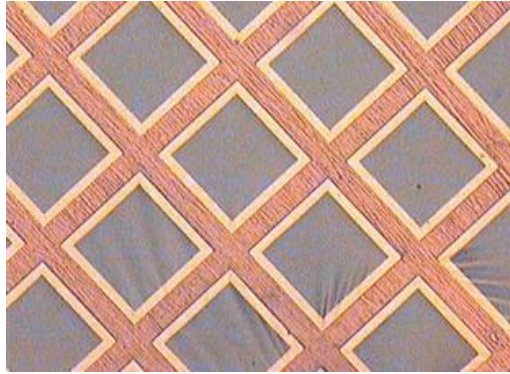


Figure 32 : Image en microscopie optique d'un film continu de carbone sur grille support en cuivre

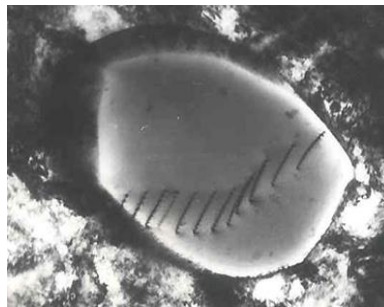


Figure 33 : Image (MET) montre des dislocations

1.1.4. Analyses Thermiques

A. Introduction

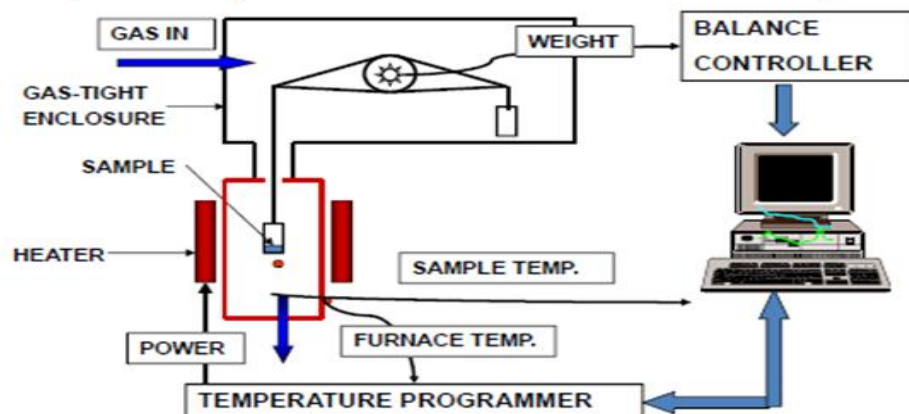
L'analyse thermique désigne toute technique de mesures où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température imposée.

Tableau 06 : Les différentes techniques de mesures

Propriété mesurée	Technique d'analyses	Abbréviation
Masse	Analyse Thermogravimétrique	TG, ATG
Différence de température	Analyse Thermique Différentielle	ATD
Chaleur	Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage	DSC
Dimension	Analyse Thermomécanique	ATM

B. Principe de fonctionnement

- Le dispositif expérimental est relativement simple :



→ On impose une atmosphère spécifique et stable à l'échantillon analysé (inerte, oxydante, réductrice, etc.)

Figure 34 : Principe de fonctionnement d'analyses thermiques

Permet les analyses thermiques que nous avons utilisées sont l'analyse thermogravimétrique (TG) et analyse thermo différentielle (ATD)

C. Principe de l'analyse thermogravimétrique (TG)

Cette méthode d'analyse permet de mesurer les variations de masse d'un échantillon au cours de son chauffage.

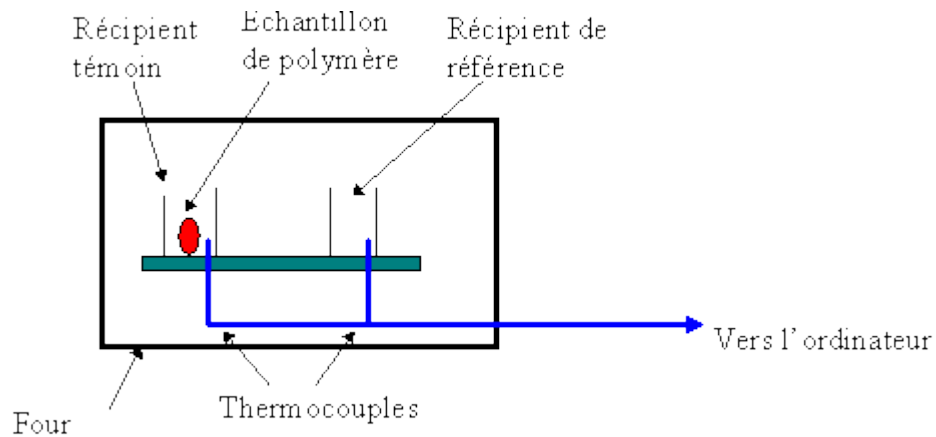


Figure 35 : principe de fonctionnement d'analyse TG

D. Objectifs de l'analyse thermogravimétrique (TG)

- Permet d'étudier les phénomènes chimique, physique ou physicochimique
- Décomposition thermique des matériaux organiques et inorganiques (polymères, métaux, etc.) Corrosion de métaux dans différentes atmosphères
- Détermination des températures et des vitesses de sublimation ou d'évaporation
- Mesures de désorption, absorption et adsorption
- Calcination des matériaux

E. Principe de l'analyse thermique différentielle (ATD)

La méthode consiste à mesurer la différence de température ΔT entre un échantillon et une substance de référence, tous deux soumis à une même loi d'échauffement ou de refroidissement généralement linéaire.

La référence est « inerte » c'est-à-dire qu'elle ne subit aucune transformation physique ou chimique dans le domaine de température considérée.

L'enregistrement de ΔT en fonction de la température ou du temps représente le pic d'ATD, pic qui peut être endothermique ($\Delta T < 0$ et $\Delta H > 0$) ou exothermique ($\Delta T > 0$ et $\Delta H < 0$) selon la nature de la transformation considérée.

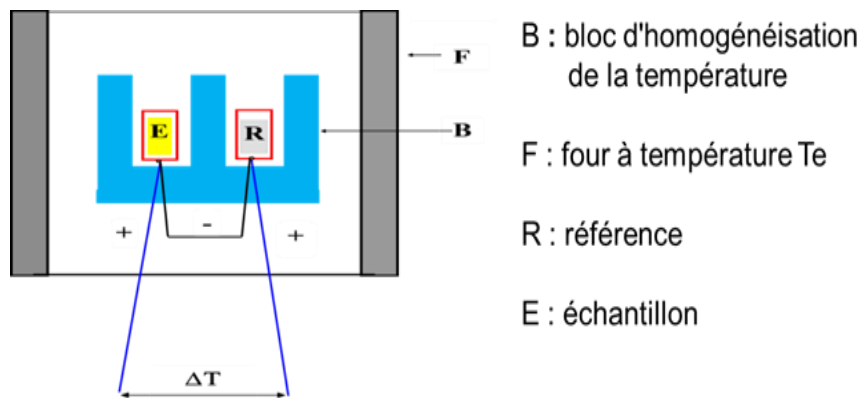


Figure36 :principe de fonctionnement d'analyse ATD

F. Objectifs de l'analyse thermique différentielle (ATD)

- Permet de mettre en évidence des transformations endothermiques telles que la fusion, la déshydratation,
- Permet de mettre en évidence les réactions de décomposition et des transformations exothermiques telles que la cristallisation, la condensation, l'oxydation, la polymérisation

G. Matériel utilisé

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 SETAR AMTGDTA92 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



Figure 37 :SETAR AMTGDTA92 16, 18

H. Préparation d'un échantillon d'analyse thermogravimétrique (TG)

On suit la variation de masse d'un échantillon avec une microbalance en fonction de la température

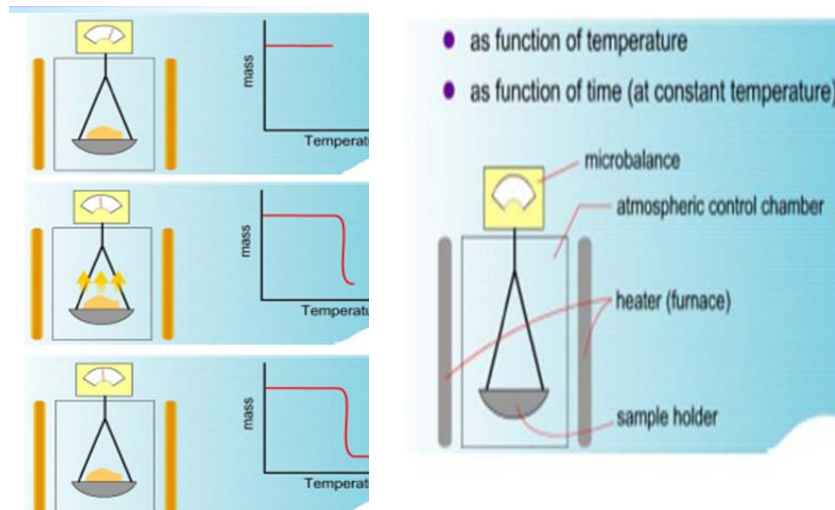


Figure 38 :préparation d'un échantillon pour analyse (TG)

I. Préparation d'un échantillon d'analyse thermique différentielle (ATD)

Mesure de la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction de la température.

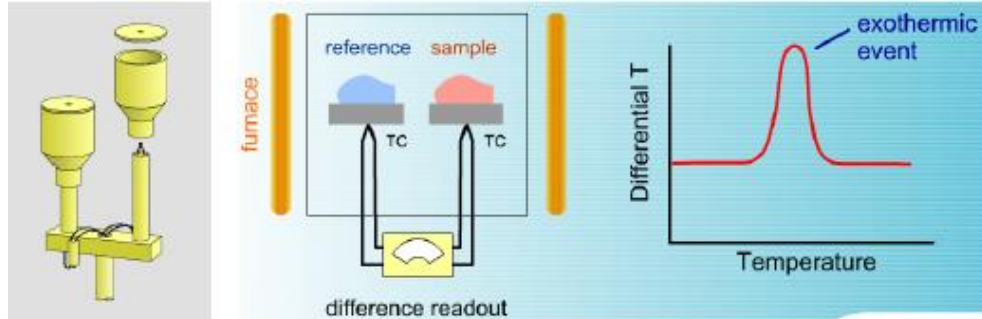


Figure39 :préparation d'un échantillon pour analyse (ATD)

Exemple

- Exemple : mesures ATG-ATD couplées de la kaolinite :

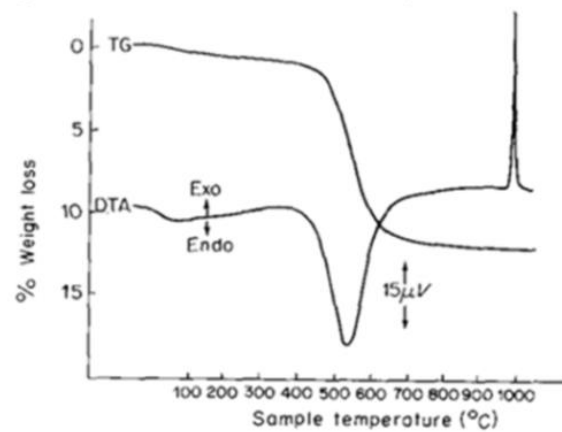


Figure 40 : Exemple des mesures ATD- ATG couplées de la kaolinite

CHAPITRE

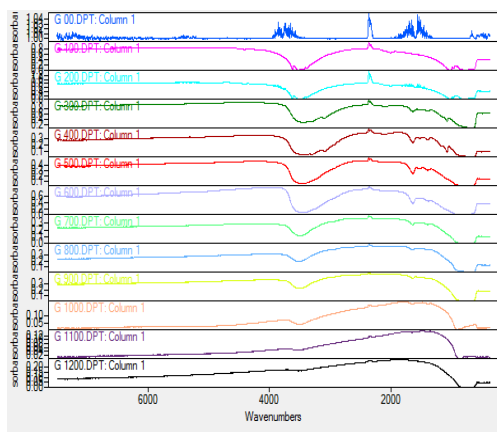
4

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

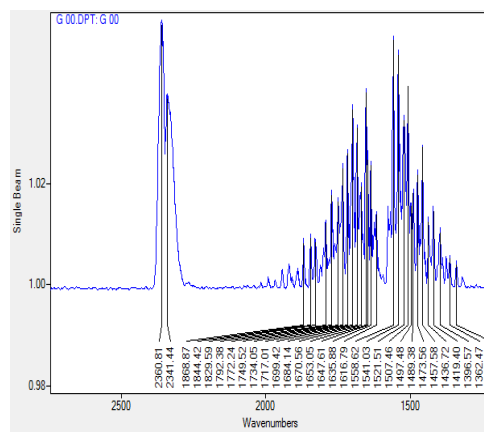
Cette partie concerne la présentation des résultats obtenus par les méthodes de caractérisation (L'analyse FTIR montre la source de carbone, l'analyse XPS suit les pourcentages des éléments O, Al, C dans les différentes phases d'alumines, l'analyse TEM représente la morphologie des deux phases stables tel que la gibbsite et l'alumine alpha

1. Etude par spectroscope infra rouge

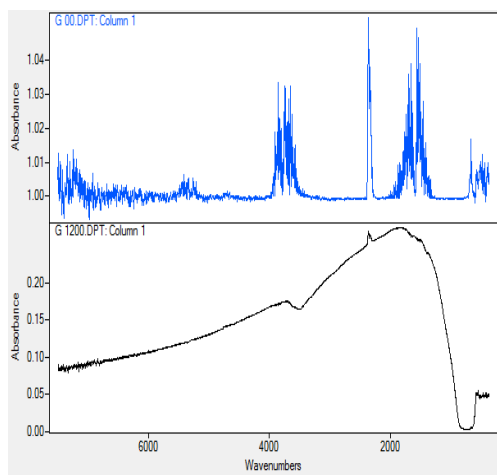
A travers l'étude de l'analyse FTIR nous avons remarqué l'existence des pics de tous les groupes fonctionnels principaux comme les groupes Al-O de 200 cm⁻¹ jusqu'à 700 cm⁻¹, qui apparaissent dans toutes les étapes de calcination de la gibbsite. Figure (a), également des groupes Al-O-H de 915 cm⁻¹ jusqu'à 1000 cm⁻¹ et les groupes O-H vers 3380 cm⁻¹ jusqu'à 3800 cm⁻¹ qui éteignent peu à peu jusqu'à la disparition complète des pics comme il est indiqué dans la figure (b). Il existe aussi des pics de CO₂ [2341 cm⁻¹, 2360 cm⁻¹] dans tous les spectres de la gibbsite et ces alumines de transitions, Figures (c, d). Ces résultats IR prouvent que la cause principale de la présence de carbone dans la gibbsite et ses dérivés c'est le dioxyde de carbone.



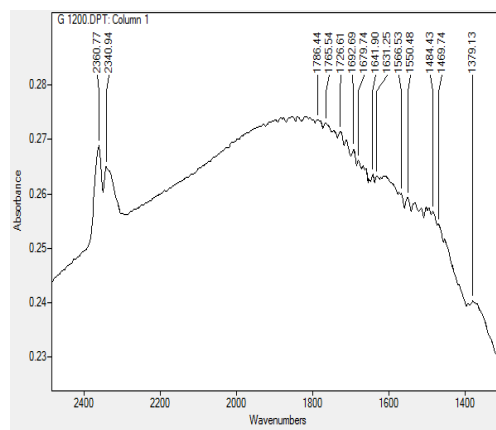
(a)



(c)



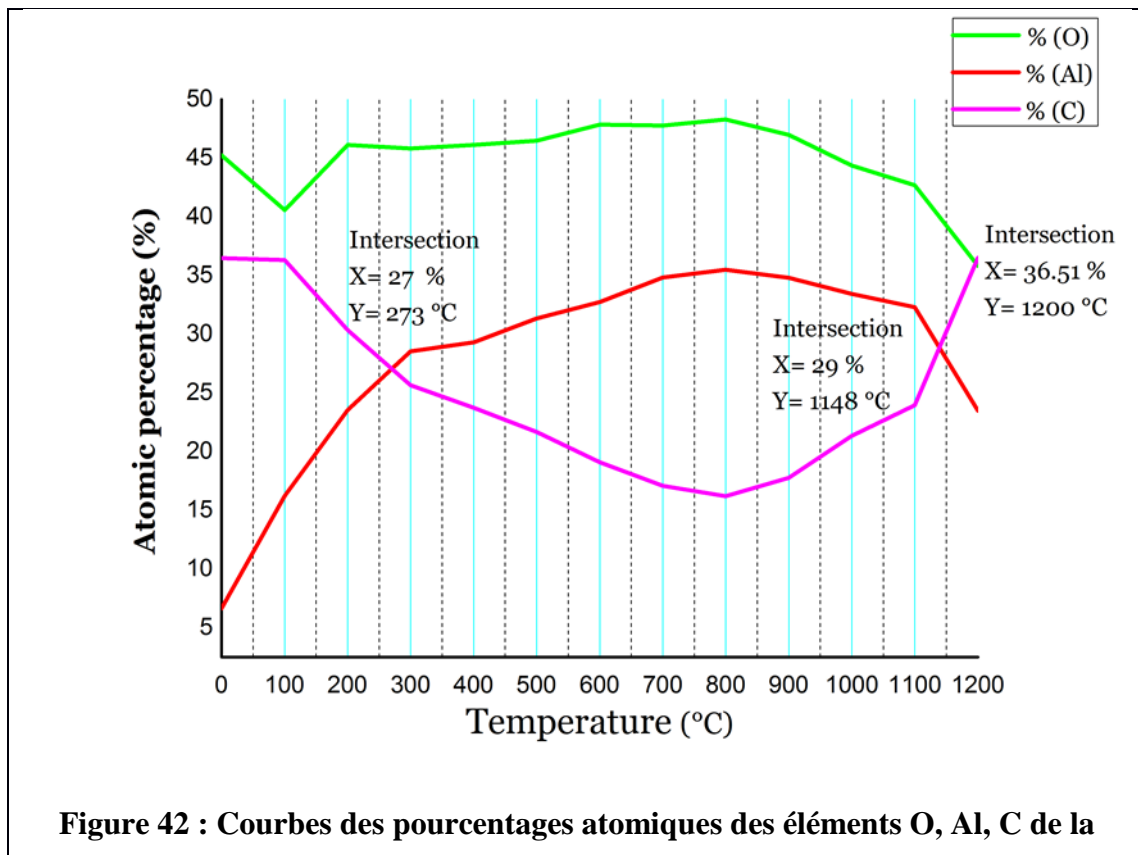
(b)



(d)

Figure 41 :Spectres IR de la gibbsite et ces dérivés

2. Etude des variations des pourcentages atomiques au cours de traitement thermique



2.1. Interprétations des courbes

A : Intervalle 1 :

Intervalle : [0 - 100 °C]

La forme de courbe O ↘ , C → , Al ↗

- Nous notons dans la décente de la courbe d'oxygène une perte des groupes hydroxyles, par contre à la courbe d'aluminium, cela devrait la montée en vertu de la descente de la courbe d'oxygène, mais la courbe de carbone est encore fixée dans la première étape.
- Dans cette phase on n'a pas ni transformation chimique ni transition physique juste une évaporation des molécules d'eau.

B : Intervalle 2 :

Intervalle : [100 - 200 °C]

La forme de courbe O ↗ , C ↘ , Al ↗

- Dans ce cas-là on a un décent du pourcentage atomique de carbone qui se signifie par la perte des molécules de dioxyde de carbone, à ce stade qui commence par l'effondrement du mur de carbone donc la structure principale commence aussi à désintégrer si le début de transformation chimique et la formation de la bohemite.
- lorsque l'infrastructure commence à disparaître, des renforts viennent d'oxygène pour protéger la structure de se désintégrer en raison de la température élevée. Cela explique pourquoi on a trouvé une montée de la valeur d'oxygène malgré la perte des molécules d'eau et de dioxyde de carbone, et comme nous connaissons que les deux molécules contiennent d'oxygène.

Le pourcentage atomique d'aluminium augmente systématiquement car le pourcentage de carbone décent.

- **C : Intervalle 3 :**

- **Intervalle : [200 - 273 °C]**

- **La forme de courbe O→, C ↘, Al ↗**

- C'est l'étape de la formation de bohemite, l'oxygène reste dans un état de stabilité et essayer de compenser la pénurie de dioxyde de carbone pour maintenir la stabilité de la structure.
- Le pourcentage atomique d'aluminium reste dans le cas d'augmentation jusqu'à le croisement avec le carbone (X=27%, Y=273 °C). C'est le point de début de transition physique ou début de la formation de l'alumine.

- **D : Intervalle 4 :**

- **Intervalle : [273 - 500 °C]**

- **La forme de courbe O→, C ↘, Al ↗**

- La même direction reste comme son prédécesseur. Dans cette phase on a un produit intermédiaire qui se prépare pour la prochaine étape pour la formation de l'alumine.

- **E : Intervalle 5 :**

- **Intervalle : [500 - 800 °C]**

- **La forme de courbe O↗, C ↘, Al ↗**

- Le pourcentage atomique de carbone reste dans le cas de la descente jusqu'à ce qu'il atteigne le maximum à température 800°C avec un seul pilier de dioxyde de carbone, la phase est très fragile dans ce cas-là l'oxygène se lève à nouveau jusqu'à ce qu'il atteigne le maximum à température 800°C pour ne pas réduire l'infrastructure de l'alumine. C'est la phase d'alumine χ .

- **F : Intervalle 6 :**
- **Intervalle : [800 - 1150 °C]**
- **La forme de courbe O \blacktriangledown , C \blacktriangledown , Al \blacktriangledown**
- La structure commence à rétablir pas à pas, d'un part le niveau de carbone commence à augmenter, car ceci est accompagné par la formation d'alumine κ avec deux pilier de dioxyde de carbone et d'autre le niveau d'oxygène commence à décliner. Le pourcentage d'aluminium décent en raison de l'augmentation de carbone.
- Nous savons que chaque début a sa fin est la fin de transition physique dans le point (X=29%, Y=1148 °C) c'est la fin de l'instabilité, avec des coordonnées similaires (différence de 2% c'est valeur négligeable) au début de changement physique de structure ou transition structurale, mais avec une différence de température de début et de fin (273 °C et 1150 °C).
- **G : Intervalle 7 :**
- **Intervalle : [1150 - 1200 °C]**
- **La forme de courbe O \blacktriangledown , C \blacktriangledown , Al \blacktriangledown**
- C'est la rentrée de la nouvelle zone de stabilité (alumine α). Le carbone retourne à sa position initiale c'est-à-dire une structure très stable avec trois piliers de dioxyde de carbone et aussi avec un collage très fort des deux atomes d'aluminium de la molécule d'alumine- α (effet de frittage). la proportion d'oxygène est très faible, parce que la structure n'a pas plus besoin de lui étant donné que le carbone est l'élément principal dans le renforcement de l'infrastructure de l'alumine.
- L'oxygène est intersecté avec le carbone dans le point (X=36.51%, Y=1200 °C) c'est une valeur minimale para port à l'oxygène depuis le début de traitement thermique ceci explique la création des pores, car la hausse et la baisse du pourcentage atomique d'oxygène vient directement au début et à la fin des transitions structurale respectivement.

Gibbsite \rightleftharpoons *Bohemite* \rightleftharpoons *produit- in* \rightleftharpoons *Alumine- γ* \rightleftharpoons *Alumine- κ* \rightleftharpoons *Alumine- α*

2.2. Résultats d'interprétations des courbes

Les phases de transition de la gibbsite en fonction de calcination sont :

1 . La stabilité de la structure liée directement au nombre de pilier de dioxyde de carbone.

- Trois piliers : structure très stable
- Cas de la gibbsite non traité et l'alumine α
- Deux piliers : structure peut stable

- Cas d'alumine κ
- Un seul pilier : structure instable
- Cas d'alumine χ

2. Le carbone est l'élément principal pour la stabilité de la structure mais l'oxygène est le protecteur temporaire de la structure.

3. Mécanismes réactionnels

Les molécules polaires tiennent ensemble par leurs dipôles (loi de Coulomb, attraction entre $\delta+$ et $\delta-$)

Cette attraction électrostatique est d'autant plus forte que les charges partielles $\delta+$ et $\delta-$ sont élevées (forts dipôles) et que la distance de ces charges est petite (atomes petits).

Tableau 07: différence d'électronégativités probable selon le tableau périodique de Pauling.

La liaison	O-H	O-Al	C-H	C-O
Différence d'électronégativité	1.4	2	0.4	1

- Nous concluons d'après le tableau des possibilités existantes des liaisons que la liaison O-Al prend la grande valeur de différence d'électronégativité, donc le dioxyde de carbone préfère à relier avec la gibbsite et ses dérivés dans une liaison résiduelle entre l'oxygène et l'aluminium.

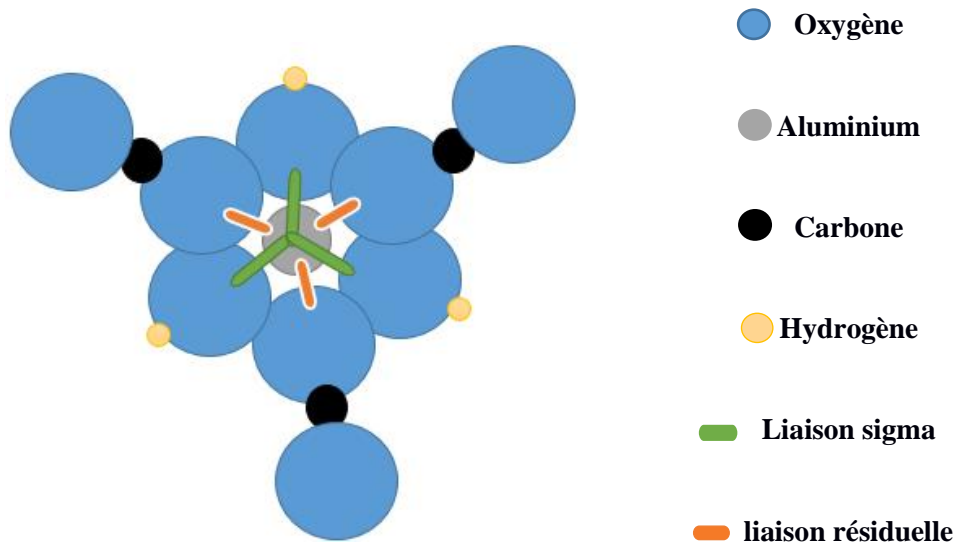
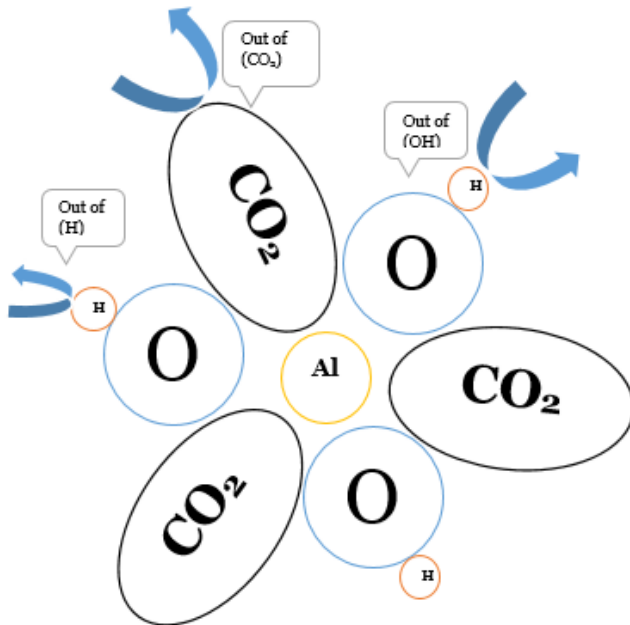


Figure 43 :Structure moléculaire de la gibbsite sans calcination liée avec les molécules de CO₂.

phase 1 : Gibbsite de départ (brute de réception)**Figure 44:Gibbsite sans traitement thermique**

Au début la gibbsite prend la structure hexagonale ; et avec l'apparition de température élevée les molécules d'eau commence à s'évaporer, cette évaporation est accompagnée par la sortie du dioxyde de carbone, parce que la sortie des molécules d'eau perturbe la valence de la structure et par conséquent la sortie de dioxyde de carbone rend obligatoire pour maintenir l'équilibre.

- **phase 2 : Formation de la bohemite**

Dans la deuxième phase on a une formation de la bohemite vers 200°C jusqu'à 273°C, lorsque la température dépasse cet intervalle le reste des molécules d'eau sortent sous forme des vapeurs cette évaporation est accompagnée par la sortie du dioxyde de carbone comme la première phase.

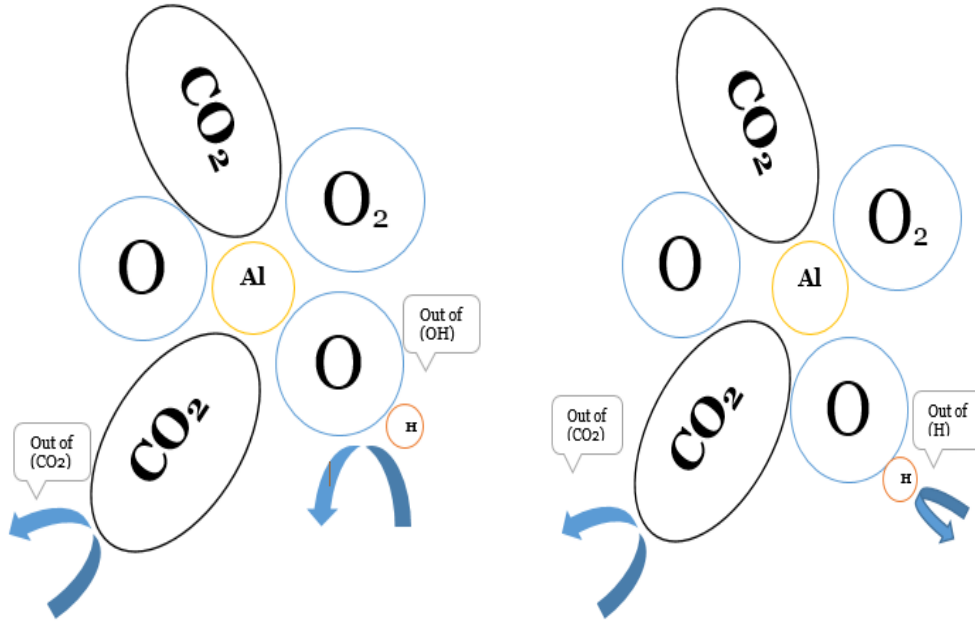


Figure 45 :Structure de la bohemite.

- **phase 3 : Formation d'un produit intermédiaire**

-Après la sortie de l'eau et du dioxyde de carbone, l'atome d'aluminium reliée avec d'autre par un intermédiaire d'oxygène ce qui forme un nouveau produit.

-Dans ce stade on a une grande perte massique et volumique, pour cette raison l'oxygène secourir, pour protéger la structure de l'effondrement ; et puis l'un des dioxydes de carbone sort pour permettre la formation de l'alumine.

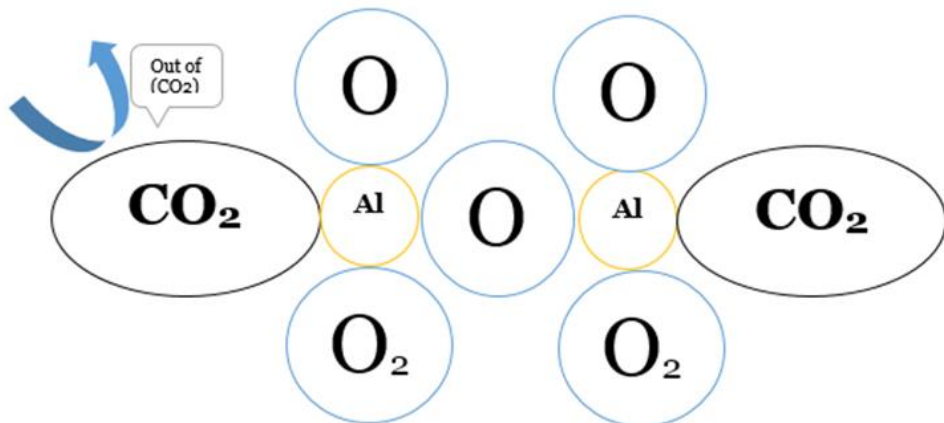
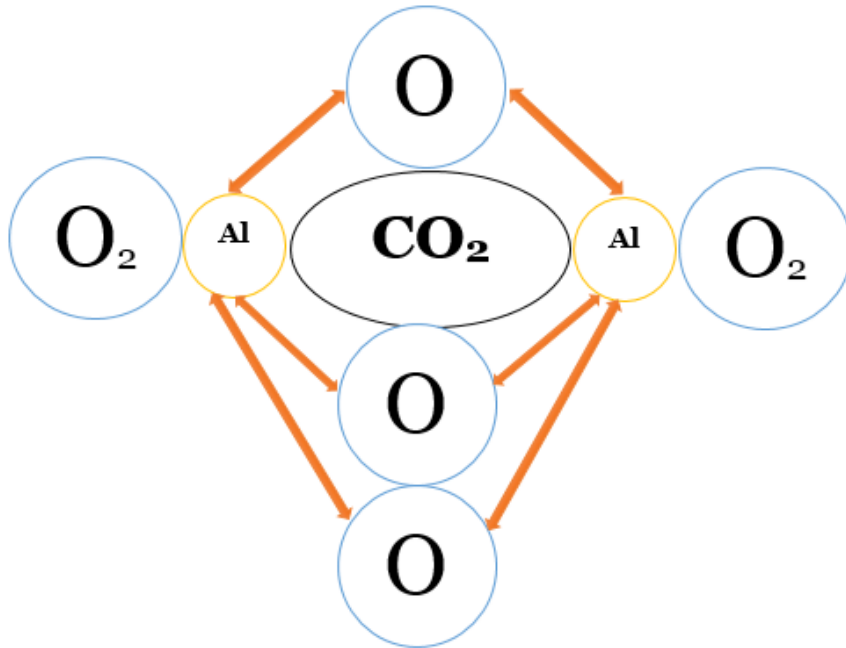


Figure46 :Produit intermédiaire avant la formation des premières molécules de l'alumine.

- **phase 4 : Formation de l'alumine- γ**



lorsque les premiers particules de l'alumine sont formées la structure sera dans un état d'instabilité à cause de la grande perte massique et volumique.

Figure 47 :Les premières molécules d'alumines formées (alumine- γ)

- **phase 5 : Formation de l'alumine- κ**

Dans cette phase le dioxyde de carbone se rentre pour améliorer la stabilité de la structure, par contre l'oxygène sort (l'oxygène qui entre dans la deuxième phase pour secourir l'infrastructure) Afin de ne pas chevaucher la formation de l'alumine stable (alumine alpha).

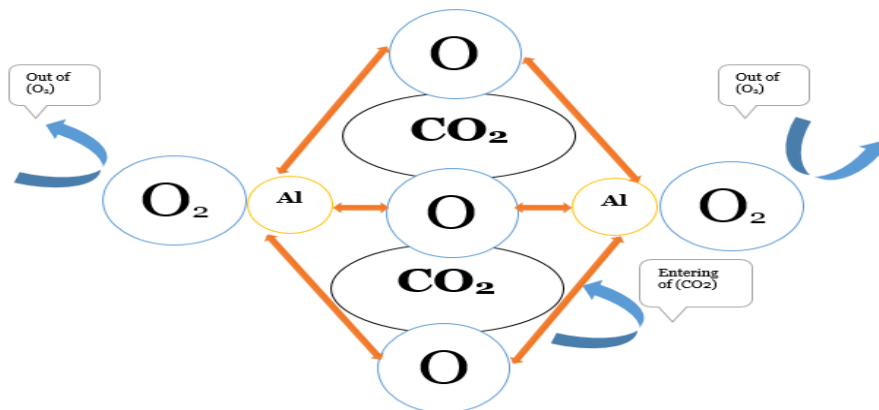
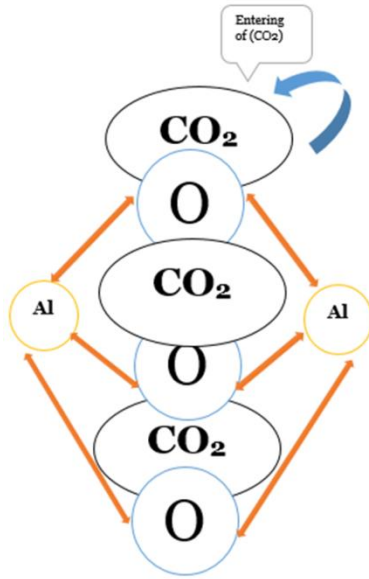


Figure 48 :Les secondes molécules d'alumine formées (alumine- κ)

- **phase 6 : Formation de l'alumine- α**



A la fin du changement structural la quantité de dioxyde de carbone à rajouter complètement (la quantité initiale) pour le retour au cas de la stabilité primaire, et nos produits à cette phase des atomes d'aluminium liés entre eux et très adhérents avec trois atomes d'oxygène et trois dioxydes de carbone (effet de frittage).

Figure 49 :Les deniers molécules d'alumines formées (alumine- α).

4. Etude par microscopie électronique à transmission (MET)

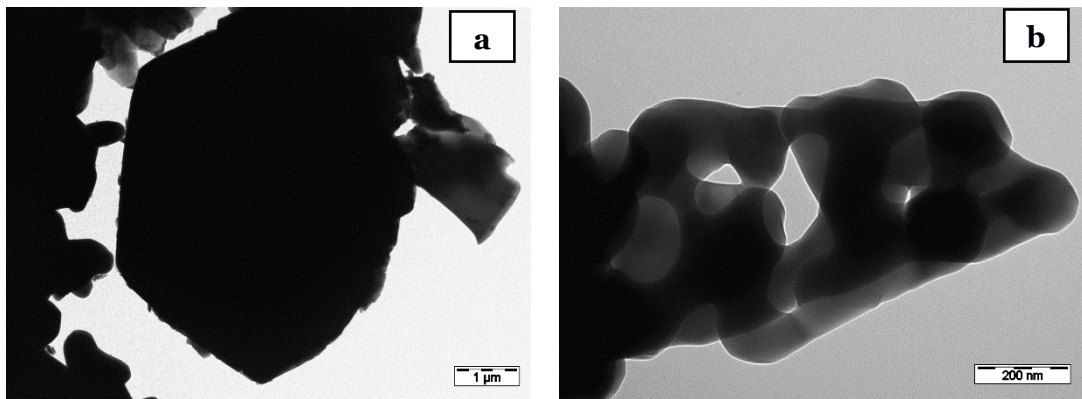


Figure 50 : (a) Image MET de la gibbsite sans traitement thermique avec résolution 1 μm (b) Image MET de la gibbsite calcinée à 1200 $^{\circ}\text{C}$ avec résolution 200 nm.

- Comme il est indiqué dans l'image (a) la gibbsite de départ prend la forme polygonale est principalement hexagonale car la présence de trois piliers de dioxyde de carbone.
- L'image (b) montre la présence des pores résultants de la réduction d'oxygène qui sort à la fin de transformation structurale pour former la phase stable- α ; Dans ce stade on a

une cohésion des atomes d'aluminium les uns avec les autres avec un intermédiaire de trois piliers de dioxydes de carbone et ce qui contribue également à former des pores.

4.1. Taille des cristallites

Les informations sur la taille des cristallites (D) pour les composés (c'est à dire, la gibbsite, la boehmite, χ - Al_2O_3 , κ - Al_2O_3 et de α - Al_2O_3) ont été obtenues à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction à l'aide de la formule Scherrer:

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta(hkl)\cos\theta(hkl)}$$

Où λ , longueur d'onde des rayons X (1,54056 Å),

$\theta(hkl)$ l'angle de diffraction de Bragg,

$\beta(hkl)$ et la ligne de la largeur à mi-hauteur.

Les valeurs des paramètres $\beta(hkl)$ et $\theta(hkl)$ à partir du pic de diffraction des rayons X sont estimés par a justement gaussien. Cette formule n'est pas limitée par l'orientation préférentielle et est valable pour un profil de diffraction des rayons X ordinaire. Pour améliorer les statistiques, des pics les plus intenses dans les profils sont été choisis pour déterminer la taille des cristallites. Les pics de la gibbsite(002), (110) et(200), et les pics de la boehmite (2 00), (1 2 0)et(0 31).Le pic de χ -alumine (214), les pics de κ -alumine (122), (022) et (132), et les pics de l'alumine alpha (0 1 2), (1 0 4), (1 1 3), (0 2 4) et (1 1 6) ont été utilisées dans l'détermination de la taille des cristallites de ces matériaux. La taille des cristallites calculée des composés en fonction de la température de calcination. Il a été rapporté que l'alumine α - Al_2O_3 peut être obtenu directement à partir de χ - Al_2O_3 contournant la phase intermédiaire κ - Al_2O_3 lorsque sa taille de cristallite est aussi petite qui est égale à 10 nm[26, 27]. L'analyse de diffraction des rayons X indique que la séquence de transformation implique la formation de κ - Al_2O_3 comme une phase intermédiaire entre χ -et α - Al_2O_3 , même si la taille des cristallites de χ - Al_2O_3 est inférieure ou égale à 8nm.

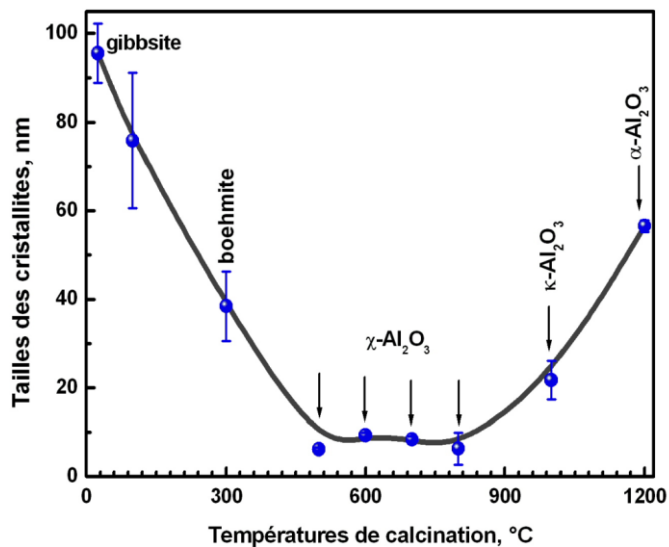
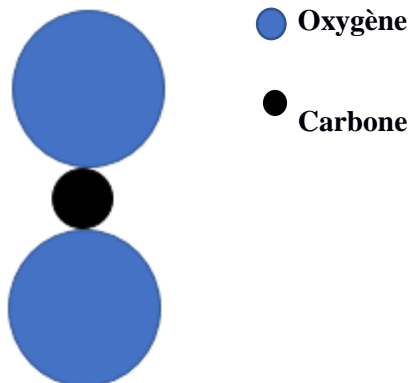


Figure 51 : Taille des cristallites

4.2. Relation entre la taille des cristallites et le nombre des piliers de dioxyde de carbone

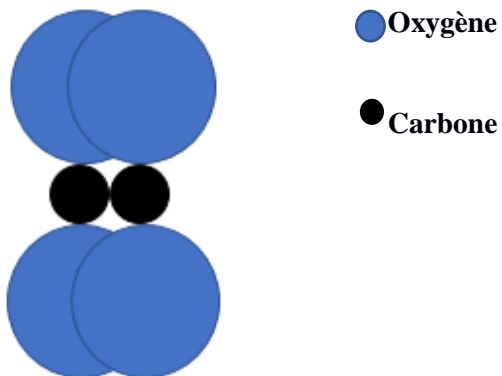
a. Un seul pilier

- Taille des cristallites minimales
- Cas d'alumine- γ
- Pourcentage de carbone minimal
- Présence des groupes AlO_4 (le cas idéal)

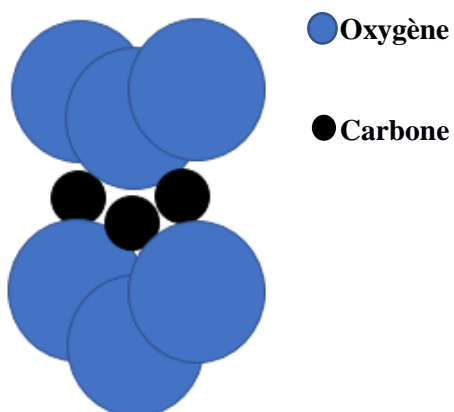


b. Deux piliers

- Taille des cristallites moyenne
- Cas de la bohemite et l'alumine- κ
- Pourcentage de carbone moyen
- Présence des groupes AlO_5 (le cas idéal)

**Trois piliers**

- Taille des cristallites maximale
- Cas de la gibbsite et l'alumine- α
- Pourcentage de carbone maximal
- Présence des groupes AlO_6 (le cas idéal)



CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le but de cette étude est de connaître la véritable source de la teneur en carbone dans la gibbsite. A l'aide de l'analyse FTIR nous avons découvert que le dioxyde de carbone est à l'origine de cet élément, nous croyons d'abord que c'est un élément de contamination pas plus, mais les courbes des pourcentages atomiques des éléments Al, O, C, développent le contraire, nous avons trouvé que le carbone est un élément principal pour la formation et la stabilisation des structures de la gibbsite et ces différentes phases de transitions. L'analyse MET a montré que la présence de cet élément dans la phase stable- α à 1200 °C conduit à l'adhérence des atomes d'aluminium et celui-ci coïncide avec la sortie d'oxygène, ce qui forme des pores pour l'entrée dans une nouvelle phase de frittage.

- La relation entre la présence de carbone et la taille des cristallites est importante, plus le rapport de pourcentage de carbone augmente plus la taille des cristallites augmente et vice-versa. Egalement les piliers de dioxyde de carbone à une relation avec les groupes octaédriques et tétraédriques, lorsqu'on a trois piliers de dioxyde de carbone on trouve les groupes AlO_6 (cas de la gibbsite et alumine- α), deux piliers AlO_5 (cas de la bohemite et d'alumine- κ), un seul pilier AlO_4 (cas d'alumine- χ).
- La meilleure phase ou position pour doper ou ajouter des éléments à l'alumine de transition pour améliorer leur caractéristiques, c'est la phase- χ à 800 °C car à ce moment-là la structure est très fragile et facile à casser les liaisons entre l'aluminium et l'oxygène.
- Finalement, nous concluons que le rôle du carbone dans une matière inorganique (gibbsite et les aluminés de transitions) est très important surtout pour la stabilité d'infrastructure parce que si la teneur en carbone augmente la structure devient plus stable.

ANNEXE

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 de 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-calculer 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) X1=?	22.83%	
------------	--------	--

3- calculer le % de zinc dans acétate de zinc

Masse molaire $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 = 184\text{g/mol}$

Masse molaire Zn = 66g/mol

184g/mol	100%	X2=35.71%
----------	------	------------------

66g/mol	X2	
---------	----	--

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(X1) dans le mélange

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

X2=35.71% Zn 5.71g de zinc X3=15.92(g) acétate de zinc

100% $ZnC_4H_6O_4(g) = ?$ X3

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

<i>Alumines</i>	<i>Symboles</i>
Alumine alpha	$\alpha - Al_2O_3$
Alumine gamma	$\gamma - Al_2O_3$
Alumine êta	$\eta - Al_2O_3$
Alumine delta	$\delta - Al_2O_3$
Alumine thêta	$\theta - Al_2O_3$
Alumine kappa	$\kappa - Al_2O_3$
Alumine rho	$\epsilon - Al_2O_3$
Alumine khi	$\chi - Al_2O_3$

<i>Les hydroxydes d'aluminium</i>	<i>Nomenclature</i>
$\gamma - Al(OH)_3$	Gibbsite
$\alpha - Al(OH)_3$	Bayerite
$\gamma - Al(OOH)$	Boehmite
$\alpha - Al(OOH)$	Diaspore

<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

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 η , γ and θ transition aluminas, Acta Cryst. B47 (1991) 617-630.
- [4] WILSON SJ 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.
- [5] 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.
- [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] ŞOVAR, 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 appliquées 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.

Les références de 3et 4chapitres

- [1] R. S. Zhou, R. L. Snyder, The Bayer digestion behaviour of transition aluminas formed from roasted gibbsite, ActaCryst. B4710 July 2013, Pages 22-28
- [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 η , γ and θ transition aluminas, ActaCryst. B47 (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, StruckurendesHydrargillitsundder ZwischenstufenbeimEntw-issern, 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 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 κ -Al₂O₃, Computational Materials Science 29(2004)138-144
- [26] Y. YOURDSHAHYAN, U. Engberg, L. Bengtsson, B.I. Lundqvist Theoretical investigation of the structure of κ -Al₂O₃, Physical Review B 55(14)1997;8721-8725
- [27] P. SOUZA Santo, H. Souza Santos, S. P. Toledo, standard transitionaluminas 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 κ -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 χ -, κ - and α -aluminas formed from gibbsite, Journal of Solid State Chemistry 183 (2010) 901-908
- [32] LEWIS J, Schwarzenbach D, Flack H D. Acta Crystallographica A38 (1982) 733-739 Electric field gradients and charge density in corundum alpha-Al₂O₃. _database_code_ amcsd 0009325

- [33] P. HANSSON, M. Halvarsson, S. Vuorinen, characterization of the κ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃ transformation in different single layer coatings of CVD κ -Al₂O₃, Surface and coatings technology, 76-77 (1195) 256-264.
- [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, 2nd ed., 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 γ -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. Schmuëcker, 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, Jian Jiao, Banghao Chen, Zhen Ma, Hongfeng Yin, Sheng Dai. Surface alumina species on modified titanium dioxide: A solid-state 27Al MAS and 3Q 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.