



**Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université « Abbas Laghrour » - Khenchela
Institut des Sciences et Technologies
Département des Sciences de la Matière**



N°:

**Mémoire présenté *Pour l'obtention*
*du diplôme de Mastère (LMD)***

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie, physique de la matière condensée

Session : 2017/2018.

Intitulé :

**Evolution de la gibbsite calcinée
entre 100 et 1200 °C**

Présenté par :
GUERCIF Rokia
MABROUKI Hanane

Encadré par : Dr.MALKI.A

Membres de jury :

AYCHI Mohamed	Président	Université Abbas LAGHROUR-Khenchela
MALKI Asma	Rapporteur	Université Abbas LAGHROUR-Khenchela
BADISSE Zakaria	Examineur	Université Abbas LAGHROUR-Khenchela
Roghi Sabrina	Examinatrice	Université Abbas LAGHROUR-Khenchela

Présenté le : ...01./...07./ 2017

Remerciement

Ce travail est l'aboutissement d'un long cheminement scolaire qui a nécessité de la part de nombreuses personnes des sacrifices pour notre personne et qu'il nous fait plaisir de remercier

Jaimerais en premier lieu remercier mon dieu Allah qui ma donne la volonté et le courage pour la réalisation de se travail

A Mon Encadreur « Dr.MALKI ASMA »

Votre compétence, votre encadrement ont toujours suscité mon profond respect

Vos qualités pédagogiques et humaines sont pour moi un modèle.

Votre gentillesse, et votre disponibilité permanente ont toujours suscité mon admiration.

Veillez bien madame recevoir mes remerciement pour le grand honneur que vous m'avez fait d'accepter l'encadrement de ce travail

Aux membres du jury

Président du Jury :Monsieur Aychi Mohammed

Examineur : Badisse Zakaria

Examinatrice :Roghi Sabrina

Vous nous avez honorés d'accepter avec grande sympathie de siéger parmi notre jury de thèse

Veillez trouvez ici l'expression de notre grand respect et nos vifs remerciements.

DÉDICACES

Je dédie cette thèse à ...

A mon père, Mabrouki Mohammed cherif

Tu as toujours fais des sacrifices pour moi et tu m'as toujours tendu la main dans les moments difficiles quand j'avais besoin de ton aide. Tu as impatiemment attendu le jour où ce travail sera achevé, le voici accompli. Saches père que je réussirai tant que tu es à mes côtés et je poursuivrai le Chemin que tu m'as tracé même si tu n'es plus là
Retrouves papa dans ce simple travail la force que tu m'as transmise et récolte aujourd'hui le fruit du gain que tu as semé hier.

اللهم ارحمه برحمتك وأسكنه فسيح جناتك

A ma mère, Mabrouki Zakia

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon très cher mari Idriss

Quand je t'ai connu, j'ai trouvé l'homme de ma vie, mon âme soeur et la lumière de mon chemin.

Ma vie à tes cotés est remplie de belles surprises.

Tes sacrifices, ton soutien moral et matériel, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études.

Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail

n'aurait vu le jour.

*Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein
et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de
mon amour sincère et fidèle.*

A ma très chère sœur :Hayet

*En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous. vous
êtes toujours dans mon*

coeur. Je vous remercie pour votre hospitalité sans égal et votre affection si sincère.

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de

bonheur, de santé et de réussite.

***A mes très chères soeurs 'SALIHA ; SAIDA ; SOUHILA; NAWEL ; Imane ; mariem ' et
ses épous 'Fathi ; Rachid ; Houari ; Mourad ; Hamid ; athermane' et ses enfants
faress ;chayma ;mariem ;loulou ;aya ;habib ;youmna ;haythem ;ahemed ;rokja ;jawed ;serine ;
Jinan ;Khadija ;tassenime ; Adil ;mayssem ;sondasse ;Mohamed ;et les gémeaux (Lokman et
raïde)***

A ma grand mère :Masouda ;Chamama

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

A mes oncles, tantes, cousins et cousines.

Vous avez de près ou de loin contribué à ma formation. Affectueuse reconnaissance

A mes très chers frère s :Nour el dine ,Imad ,Abd el hakim,Amrane

*Pour l'amour, les encouragements et le soutien moral que vous m'avez toujours exprimés.
Retrouvez dans ce manuscrit le témoignage de mon profond respect, de ma grande gratitude
et éternel amour.*

Son oublier tata djamila, farida

A mes meilleures amies :SAMSOUMA ; RIMA; HAYET ;Asma trad

A Ma Collègue ROKIA

A tous les membres de ma famille, petits et grands

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon Affection

*Tous mes ami(e) et mes camarades de classe :(Khadija k ;Khadija el
achi ;wiza ;khauola ;chahra ;aicha ;samira ;nawel ;rabab ;hanna ;mouhamed)*

Hanane

SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre .1. Etude générale sur les hydroxydes et les oxydes d'aluminium	4
1.La Bauxite	5
1.1.Composition chimique de la bauxite	6
1.1.1.Les Hydroxydes et oxydes de fer	6
1.1.2.Les Minéraux du titane	6
1.1.3.Les Minéraux argileux	6
2.Le procédé Bayer	9
2.1.Précipitation du précurseur	10
2.2.Calcination du précurseur	10
2.2.1 Définition	11
2.2.2 Loi	11
2.2.3 Réactions chimiques et physiques	12
2.2.4 But de calcination	12
2.2.5 Problème de calcination	13
3.Les différents hydroxydes d'aluminium	14
3.1. La gibbsite, ou hydrargillite, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$	14
3.2.Labœhmite, $\gamma\text{-AlO(OH)}$	14
3.3.Le diaspore, $\alpha\text{-AlO(OH)}$	15
3.4.Le corindon, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	15
4.Les alumines de transition	16
6.Caractéristiques de l'alumine	18
7.Les applications de l'alumine	20
Chapitre .2. Etude cristallographique des transformations de la gibbsite après Calcination	24
1 .Introduction	25
1.1. Les Hydroxydes d'aluminiums	25
1.2. Définition de la gibbsite	25
2. Les alumines de transitions	26
2.1. Cas de la gibbsite (brut de réception)	27
2.2. Cas des phases de transitions induites calcination de la gibbsite	30
2.2.1.Cas de la Boehmite et Alumine- χ (calcination à 200-400C°)	30
2.2.3. Cas d'Alumine- χ (calcination à 773-1073K ou 500-800C°)	32
2.2.4. Cas d'Alumine- χ + alumine- κ (calcination à 1173K ou 900C°)	34
2.2.5. Cas d'Alumine- κ (calcination à 1273 – 1373K ou 1000-1100C°)	36
2.2.6. Cas d'Alumine alpha (calcination à 1473K ou 1200C°)	38
Chapitre .3. Les techniques expérimentales	42
1. Analyse par les rayons X	43
1.1. Introduction	43
1.2. Objectif	43
1.3. Principe	43
1.4. Matériels utilisés	44
1.5. Préparation de l'échantillon	44
1.6. Exemple	45
2. Analyse par Spectroscopie infrarouge	45

2.1. Introduction	45
2.2. Objectif	46
2.3. Principe de la spectroscopie infra rouge	46
2.4. Matériels utilisés	46
2.5. Préparation de l'échantillon poudre	47
2.6. Exemple	49
3. Analyse par microscopie électronique à balayage	49
3.1 Introduction	49
3.2. Objectifs	50
3.3. Principe	50
3.4. Matériels utilisés	51
3.5. Préparation de l'échantillon	52
3.6. Exemple	53
4. Analyse par microscopie électronique à transmission	53
4.1. Introduction	53
4.2. Objectif	53
4.3. Principe	53
4.4. Matériels utilisées	54
4.5. Préparation de l'échantillon	55
4.6. Exemple	55
5. Analyse Thermique	56
5.1. Introduction	56
5.2.Principe de fonctionnement	56
5.2.1. Principe de l'analyse thermogravimétrique (TG)	56
5.2.2. Principe de l'analyse différentielle(ATD)	57
5.3. Objectif de l'analyse thermogravimétrique (TG)	57
5.4. Objectif de l'analyse différentielle(ATD)	58
5.5. Matériel utilisée de l'analyse thermique	58
5.6. Préparation de l'échantillon de l'analyse thermogravimétrique (TG)	58
5.7. Préparation de l'échantillon de l'analyse différentielle (ATD)	59
5.8. Exemple	59
6. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN)	60
6.1. Introduction	60
6.2. Objectif	60
6.3. Principe	60
6.4. Matériel utilisée	61
6.5. Préparation de l'échantillon pour l'analyse RMN	62
6.6.Exemple	62

Chapitre .4. Résultats et discussions :

1. Analyse par ATD/TG, FTIR, MET, MEB/EDX	64
1.1. Cas de la gibbsite (brut de réception)	65
1.1.2. Analyse par infrarouge (FTIR)	65
1.1.3. Analyse par microscope électronique à transmission (TEM)	65
1.1.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB/EDX OU EDS)	67
1.2. Cas des phases de transitions induites calcination de la gibbsite	67
1.2.1. Analyse par couplage des analyses thermiques (ATD/TG)	67
1.2.3. Cas d'Alumine-χ (calcination à 773-1073 K ou 500-800 C°)	72
1.2.3.2. Analyse par infrarouge (FTIR)	72

1.2.3.3. Analyse par microscope électronique à transmission (TEM)	73
1.2.4. Cas d'Alumine- χ + alumine- κ (calcination à 1173 K ou 900C°)	73
1.2.5. Cas d'Alumine- κ (calcination à 1273 – 1373K ou 1000-1100C°)	74
1.2.5.2. Analyse par infrarouge (FTIR)	76
1.2.5.3. Analyse par microscope électronique à transmission (TEM)	76
1.2.6. Cas d'Alumine alpha (calcination à 1473 K ou 1200C°)	77
1.2.6.2. Analyse par infrarouge (FTIR)	78
1.2.6.3. Analyse par microscope électronique à transmission (TEM)	79
1.2.6.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB/EDX OU EDS)	79
2. Analyses par spectroscopie à résonance magnétique à angle magique ^{27}Al MAS RMN, de l'évolution des phases lors de la calcination de la gibbsite	80
2.1. Partie I : résultats de caractérisation par spectroscopie ^{27}Al MAS RMN	82
2.1.1. Occupations relative des sites d'aluminium de La gibbsite en fonction de la température de calcination	82
2.1.1.1 La gibbsite non traitée et traitée thermiquement sous l'air à 373 K	82
2.1.1.2. La gibbsite traitée thermiquement sous air entre 473 K et 1173 K	83
2.1.1.3. La gibbsite traitée thermiquement sous air à 1273 K et à 1373 K l'alumine- κ	84
2.1.1.4. La gibbsite traitée thermiquement sous air à 1473 K (l'alumine - α)	84
2.2. Partie II, calcul du rapport $\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$ dans les alumine de transition	
conclusion générale	87
Annexe	89
Référence Bibliographique	90

*LISTE DES
FIGURES*

Figures de l'introduction générale

Fig.1 : Production de l'alumine dans le monde en 2010 (a), et production mondiale l'aluminium de puis 1950 à 2012(b)	1
---	---

Figures de chapitre .1.

Fig.2: Image de la bauxite	6
Fig.3: Composition typique de la bauxite	8
Fig.4: Schéma de processus globalderaffinage et de fusionde bauxite	8
Fig.5: Procédé Bayer	9
Fig.6 : Schéma des cycles de calcinations	13
Fig.7: L'hydrargillite	14
Fig.8: La boehmite	14
Fig.9: Le diaspore	15
Fig.10: Le corindon	15
Fig.11: La décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium et les déférentes alumines de transition	16
Fig.12: Réactions de formation des différentes structures métastable Al_2O_3 à partir des hydroxydes et séquences de transformations de phase vers la phase stable $\alpha-Al_2O_3$.	18
Fig.13: Pièces en alumines pour déférentes applications	21

Figures de chapitre .2.

Fig.14 : Des grains de Gibbsites, Structure moléculaire de la gibbsite, ImageMEB	26
Fig.15 : Décomposition thermique de la gibbsite de façon générale	26
Fig.16 : Les structures cristallographiques des déférentes transformations de la gibbsite en fonction de température	27
Fig.17 : Décomposition thermique de la gibbsite étudiée	27
Fig.18 : Structures cristallographique de la gibbsite à l'aide du logiciel Diamond	28
Fig.19 : Spectres de diffraction X de la Gibbsite en accord avec la fiche JCPDS-ICCD 33-0018	29
Fig.20: Spectres de diffraction X de la boehmite correspondant au composé G04 et G05 (en plus de celui de la gibbsite G03) en accord avec les fiches JCPDS-ICCD 21-1307	31

Fig.21: structure de la boehmite (obtenue par le logiciel mercury)	32
Fig.22: Spectre de diffraction X d'Alumine- χ en accord avec les fiches JCPDS-ICCD 04-0880 et 13-0373	34
Fig.23: Spectres de diffraction X de l'alumine- χ + l'alumine-ken accord avec les fiches JCPDS-ICCD 04-0880 et 13-0373	36
Fig.24 : Spectre de diffraction X alumine- κ en accord avec les fiches ASTM 01-1305et 04-0880	38
Fig.25 : La structure moléculaire de l'alumine- κ à l'aide du logicielDiamond	38
Fig.26 : Spectre de diffraction X de l'alumine alpha en accord avec la fiche JCPDS-ICCD46-1212	40
Fig.27 : la structure moléculaire de l'alumine- α à l'aide du logiciel diamond	41

Figures de chapitre .3.

Fig.28 : Principe de fonctionnement de diffractogramme	44
Fig.29 : Diffractomètre PANalyticalX'PertProMRD	44
Fig.30 : Échantillons sous atmosphère inertes	45
Fig.31 : Echantillon des poudres sur différents supports	45
Fig.32 : Exemple de l'analyse par diffraction des rayons x de KNiF3	45
Fig.33: Les Différents Domaines De Rayonnements	46
Fig.34 : Spectromètre infra rouge Perkin-Elmer	47
Fig.35 : Exemple de L'analyse de l' infra rouge	49
Fig.36: Principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage	51
Fig.37: Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F	52
Fig.38 : préparation des échantillons pour analyse MEB	52
Fig.39 : Image d'un polymère observée par le MEB	53
Fig.40: principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission	54
Fig.41: Microscope électronique à transmission TECNAI 10	55
Fig.42: Image en microscopie optique d'un film continu de carbone sur grille support en cuivre	55
Fig.43 : Image Montrant Des Dislocations	55
Fig.44 : Principe de fonctionnement ATD-ATG	56
Fig.45 : principe de fonctionnement ATG	57
Fig.46 : principe de fonctionnement ATD	57
Fig.47 : FSETARAMTGDTA92 16, 18	58

Fig.48 :préparation de l'échantillon pour analyse (TG)	59
Fig.49 : préparation d'un échantillon pour analyse (ATD)	59
Fig. 50 :Exemple de mesure ATD- ATG couplées de la kaolinite	59
Fig.51 : principe de fonctionnement RMN	60
Fig.52 :Spectromètre RMN Bruker Avance 500	61
Fig.53 :Échantillon RMN poudre	62
Fig.54 : Exemple de spectre RMN	62

Figures de chapitre .4.

Fig.55 :Spectres FTIR de la Gibbsite .Spectre générale (a), de 200 à 1200 cm^{-1} (b), et spectre de 2300 à 2800 cm^{-1} (c)	66
Fig.56 :Cristal de gibbsite	67
Fig.57 :Image au microscope MET de la gibbsite brute de réception	67
Fig.58 :Poudre de gibbsite à divers grossissements (a), (b), (c) et (d).	68
Fig.59 :Images MEB avec analyses X des divers éléments présents dans le composé d'hydroxyde (a), et image MEB sur les précipités riches en titane (b).	69
Fig.60 :Spectres EDX (a), (b), (c), et (d), de diverses analyses effectuées sur la gibbsite brute	70
Fig.61 : Courbe thermogravimétrique (TG) pour la gibbsite à 10C°/min.	73
Fig.62 :Spectres FTIR de l'alumine chi (a), dans la gamme de nombre d'onde 4000-200 cm^{-1} (b), et dans la gamme de nombre d'ondes 1000-200 cm^{-1} (c).	74
Fig.63 :Les micrographies TEM des cristaux, (a); de la gibbsite+boehmite, (b,c); l'alumine chi sous forme de plaques hexagonales, probablement pseudo-morphiques après calcination des cristaux gibbsite, et (d); alumina chi+kappa	75
Fig.64 :Spectres FTIR de la Fig. 67 : gibbsite traitée thermiquement à 900°C (χ -Al ₂ O ₃ + κ -Al ₂ O ₃) et 1000°C (κ -Al ₂ O ₃).	76
Fig.65 :Spectres FTIR de l'alumine kappa dans la gamme de nombre d'onde 4000-200 cm^{-1} (a), 1000-200 cm^{-1} (b), et dans la gamme de nombre d'ondes 2800-4000 cm^{-1} (c).	78
Fig.66 :Images MET de l'alumine kappa	78
Fig. 67 : Spectres FTIR de l'alumine alpha dans la gamme de nombre d'onde 4000-200 cm^{-1} (a), et dans la gamme de nombre d'ondes 1000-200 cm^{-1} (b)	79
Fig. 68 :images MET de l'alumine alpha.	80
Fig. 69 : Poudre de l'alumine alpha à divers grossissements (a), (b), (c) et (d).	80
Fig. 70 :images MEB avec analyses X des éléments présents (a), et spectre EDX d'analyses de l'alumine alpha	81
Fig. 71 : Spectres RMN MAS ²⁷ Al de gibbsite non traitée (a), et traitée thermiquement dans l'air de 298, 373 et 473 à 873K(b)	82
Fig. 72 : Spectres RMN MAS ²⁷ Al de gibbsite traitée thermiquement dans l'air entre 573 et 1173 K (a), et à 973 K (b)	83

Fig. 73 : Spectres RMN MAS ^{27}Al de gibbsite traitée thermiquement dans l'air entre 1273 et 1373 K (a), et à 1373 K (b)	83
Fig. 74 : Spectres RMN MAS ^{27}Al de gibbsite traitée thermiquement dans l'air à 1473 K (a), et (b)	84
Fig. 75 : Pourcentage des unités $\text{AlO}_4 / \text{AlO}_6$ en fonction de la température de calcination de la gibbsite.	85

**LISTE DES
TABLEAUX**

Liste des tableaux

Tableaux de chapitre .1.

Tab.1: Composition chimique de la bauxite	7
Tab.2 : Problèmes causés par la calcination	13
Tab.3 : Quelques propriétés: mécaniques, thermiques, électriques pour Al ₂ O ₃ .	19

Tableaux de chapitre.2.

Tab.4 : Dénomination des alumines	25
Tab.5: Des données cristallographiques	30
Tab.6 : Des données cristallographiques	36

Tableaux de chapitre .3.

Tab.7 : Les Différents techniques de mesures	56
---	----

Tableaux de chapitre .4.

Tab. 8 : Les positions des bandes expérimentales (Exp) (cm ⁻¹) de la gibbsite, avec leurs affectations (δ ; Al–O déformation, ν ; Al–O élongation).	66
Tab.9 : a, b, c, et d donnent les compositions chimiques obtenues par analyses EDX	71
Tab. 10 : Compositions chimiques de l'alumine alpha	81

Introduction générale

L'alumine et aussi l'aluminium sont pratiquement partout sur le plan industriel, de l'outil le plus simple dans la vie courante, et jusqu'à l'aérospatial. La production annuelle, d'alumine en 1987 ainsi qu'en 1990, était de 30 millions de tonnes, elle a atteint 58 millions de tonnes en 2006. La figure ci-dessous présente l'évolution de la production d'alumine entre 1950 et 2012 pour différents continents. Les chiffres témoignent de l'essor de la production de ce produit.

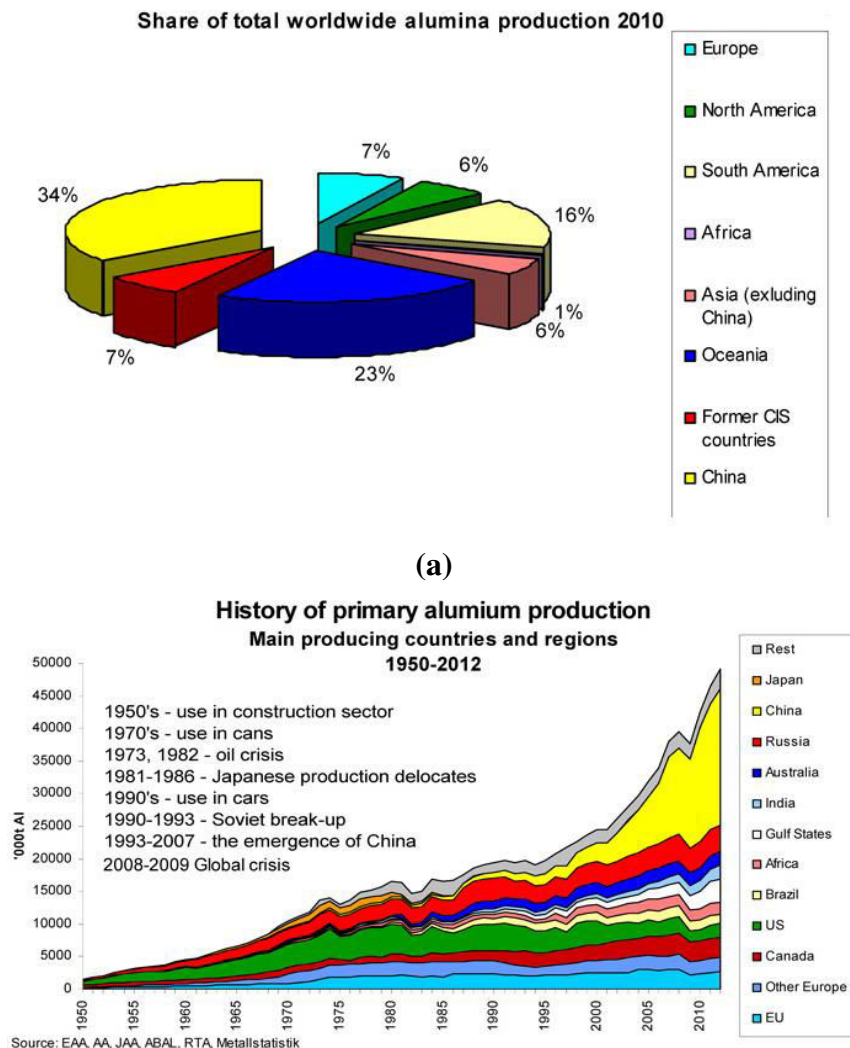


Fig.1 : Production de l'alumine dans le monde en 2010 (a), et production mondiale l'aluminium de puis 1950 à 2012(b) [2]

Nous avons choisi d'étudier la caractérisation structurale des systèmes issues de la transformation de la gibbsite $Al_2(OH)_3$, transformations liées aux changements de températures (calcinations).

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

Gibbsite $\rightarrow \chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Gibbsite \rightarrow **Boehmite** $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La formation de l'alumine- α par calcination de la gibbsite comprend les étapes intermédiaires. Différentes alumines de transition sont formées et peuvent même être présentes simultanément. Du point de vue structural, les alumines de transition sont formées par l'organisation des atomes d'aluminium dans les sites tétraédriques et octaédriques entourés par des atomes d'oxygène. Les coordinations d'unités tétraédriques (AlO_4) se retrouvent seulement dans des alumines de transition. Le nombre de sites tétraédriques ou octaédriques occupés et varie pour différents polymorphes, ce qui conduit à des différences remarquables dans leurs propriétés telles que l'empilement cristallin, la structure électronique et la constante diélectrique. L'alumine χ existe dans la gamme de température comprise entre 500 et 1043 K et à 543 K, le produit conserve encore 13% de l'eau, qui est progressivement perdue lorsque la température augmente. Entre 1143 K et 1363 K, présente ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 + \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ respectivement), et le produit final de la décomposition thermique de la gibbsite est le corindon (~1473 K) dans laquelle tous les ions Al sont en positions octaédriques (unités AlO_6) [4].

Le travail de notre mémoire sera articulé comme suite :

En une première partie, nous présentons l'origine des hydroxydes d'aluminium, le procédé Bayer, les hydroxydes et oxydes d'aluminium, leurs caractéristiques, et leurs applications industrielles

Dans une seconde partie nous étudient la structure cristallographique de la gibbsite non traité et les transformations structurales des phases métastables c-t-d traité thermiquement de 100 à 1200 °C

Dans une troisième partie nous exposons les techniques expérimentales utilisées (l'analyse par la diffraction des RX, la spectroscopie infra rouge IR, la microscopie électronique à balayage MEB,

Introduction générale

la microscopie électronique de transmission MET, l'analyse différentielle thermique ATD, l'analyse thermogravimétrique ATG, Résonance magnétique nucléaire RMN)

Finalement dans la quatrième partie concerne la présentation des résultats obtenus par les méthodes des caractérisations citée ci-dessus, nous rapportons les caractérisations systématiques des différentes phases d'alumine formées par calcination de gibbsite brute de réception (divers paramètres seront analysés avec attention)

CHAPITRE

1

Etude générale sur les hydroxydes et les oxydes d'aluminium

Ce chapitre a pour objectifs de donner des informations bibliographiques sur le minéral de notre étude de recherche (la bauxite), leurs étapes de transformations en hydroxyde d'aluminium, leurs caractéristiques et leurs applications industrielles. En effet, une vision claire sur l'origine de ce minéral, la technique utilisée pour les transformer, ainsi que des diverses données sur ce minéral, permet de comprendre certains de leurs caractéristiques.

1. 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, et 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. [1]



Fig.2 : Image de la bauxite [2]

1.1. Composition chimique de la bauxite :

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

1.1.1. Les Hydroxydes et oxydes de fer :

Sont les plus fréquents sont la goëthite $\alpha\text{FeO}(\text{OH})$, abondante dans les gîtes à gibbsite, et l'hématite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ qui est le minéral ferrugineux le plus important des bauxites à diaspore et à boehmite. On connaît encore : la magnétite, Fe_3O_4 , dans les bauxites métamorphiques notamment ; la maghémite, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, qui dérive de la magnétite par oxydation ; l'hydrohématite et l'hydrogoëthite.

1.1.2. Les Minéraux du titane :

Sont représentées dans les bauxites par le rutile, l'anatase, la brookite, formes différentes de TiO_2 . >on signale aussi de faibles quantités de sphène (SiO_4CaTiO) et titanomagnétite ($\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{TiO}_2$).

1.1.3. 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 $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, très répandus dans les gîtes à boehmite 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. [2]

Tab.1: Composition chimique de la bauxite [2]

Élément	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

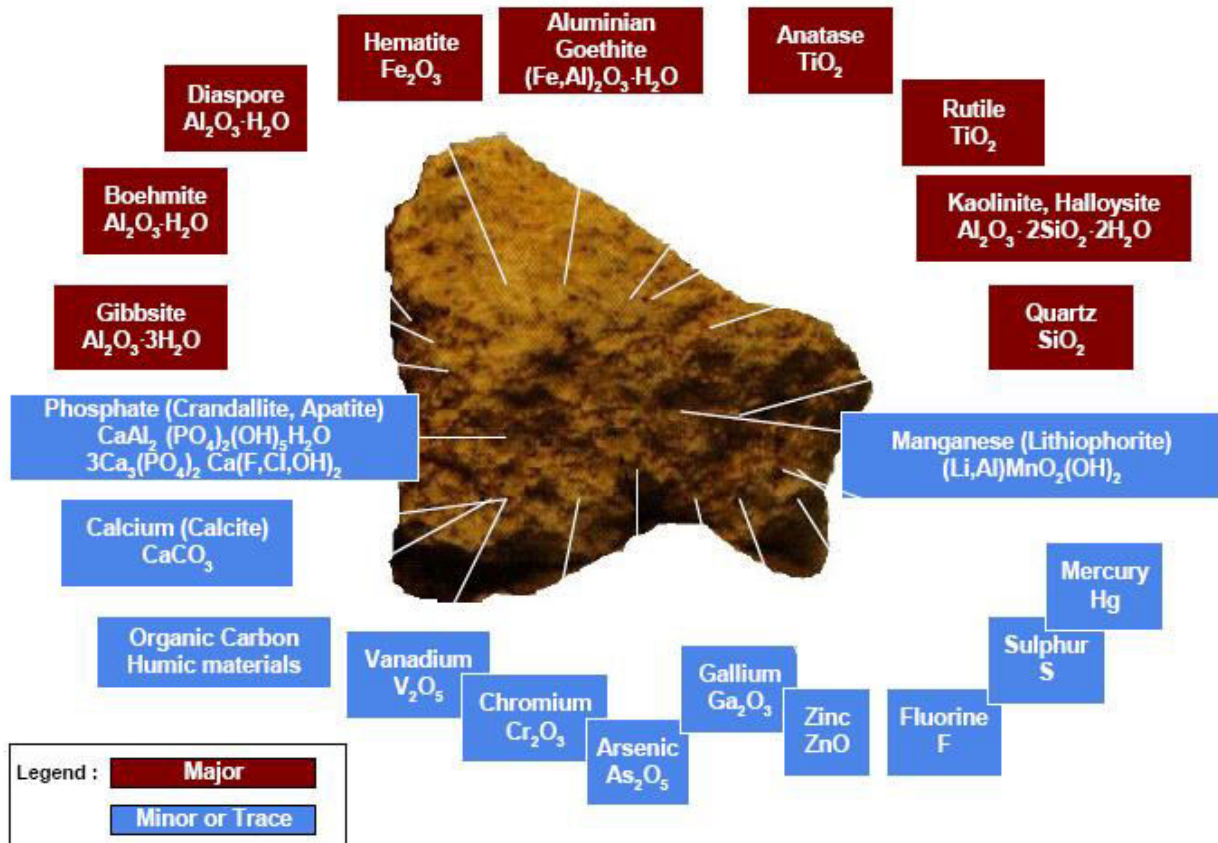


Fig.3: Composition typique de la bauxite [3]

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

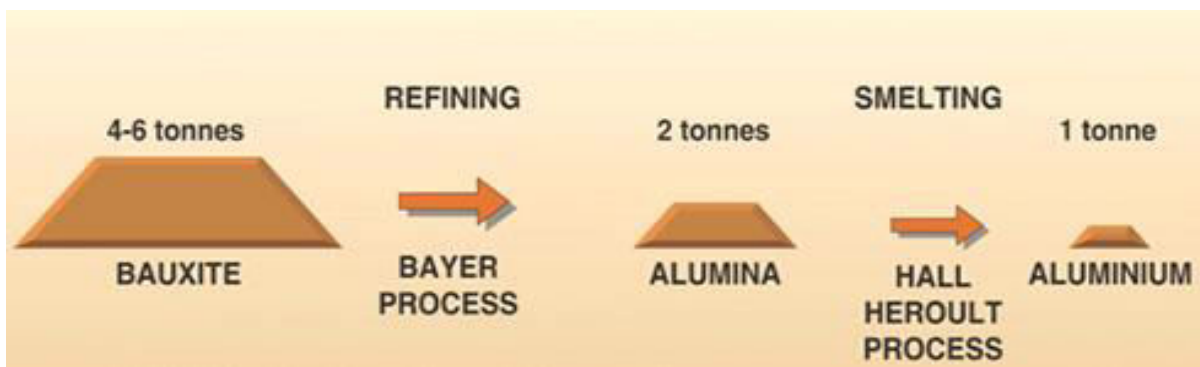


Fig.4 : Schéma de processus global de raffinage et de fusion de bauxite [4]

2. 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.

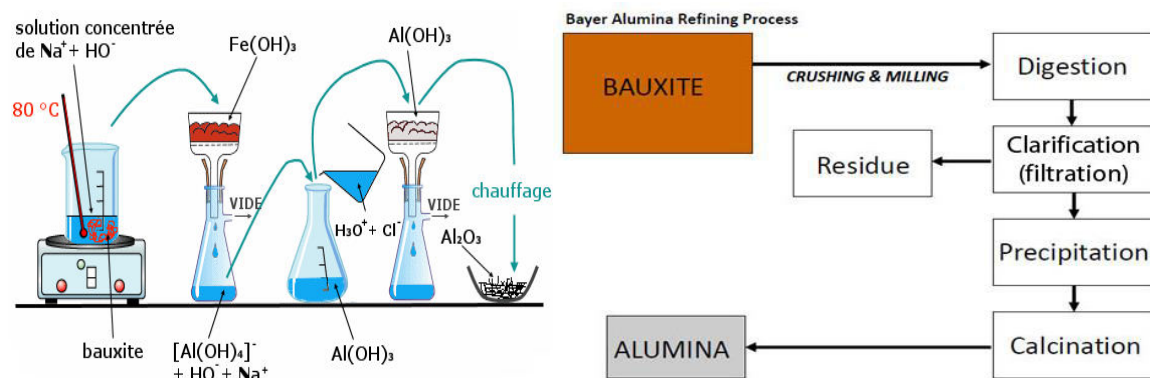


Le Chimiste autrichien Karl Josef Bayer

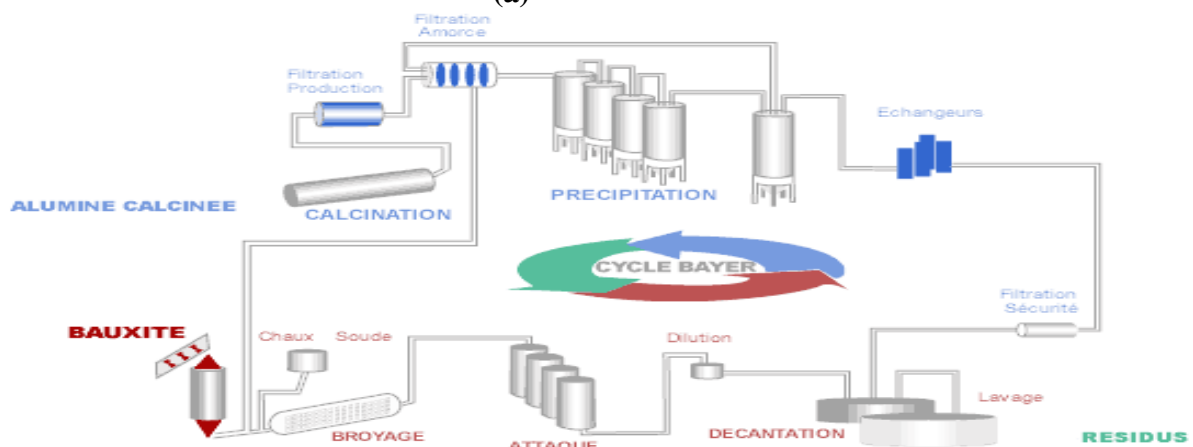
A l'heure actuelle, plus de 95% de l'alumine est produite à partir de la bauxite par ce procédé. Il a été mis en place à l'échelle industrielle pour la première fois en 1893, par la société « alumine pure », à Gardanne avec l'aide de son inventeur. Le site de Gardanne a été retenu pour sa proximité avec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



(a)



(b)

Fig.5: (a) et (b) Procédé Bayer [5]

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

2.1. 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 (figure 5). La bauxite, qui est préalablement broyée, est mélangée avec une solution de soude caustique chaude afin de provoquer la dissolution de l'hydrate. Cette opération s'effectue à haute température et sous pression dans des autoclaves. Les impuretés, ou boues rouges, qui sont demeurées à l'état solide, sont par la suite séparées de la liqueur d'hydrate par floculation, décantation et filtration. Les boues rouges, qui sont composées en plus grande partie d'oxydes de fer, de silicium et de titane sont lavées afin de récupérer les produits chimiques.



La solution d'aluminate de sodium est ensuite pompée dans des décomposeurs dans lesquels est ajouté du 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.

2.2 Calcination du précurseur :

La calcination à des températures inférieures à 1200°C , conduit à la transformation des précurseurs, en oxydes d'aluminium (figure 5). Les phases métastables obtenues à basse température (phases de transition) sont progressivement transformées lorsque la température de calcination augmente. La phase ainsi obtenue est l'unique phase stable de l'alumine : l'alumine- α .

[5]

2.2.1. Définition :

La calcination, dans son acception 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 de là donnaient également à cette opération le nom de calcination. Il sera reconnu plus tard qu'il s'agit de simples oxydations. On donnait donc à la calcination deux objets

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

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

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

2.2.2 .Perte d'allumage :

La perte au feu ou en d'allumage (LOI) est la perte de masse qui résulte de l'échauffement d'un mater

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

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

l'échantillon comme de l'humidité. La calcination permet de l'abstraire de ces effets et donc d'avoir des mesures reproductibles, de pouvoir comparer différents échantillons.

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

2.2.3 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 :
$$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$$
- sous air ou atmosphère oxydante, les métaux s'oxydent ;
- les sels volatils se vaporisent

2.2.4. But de calcination :

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

La calcination des poudres s'effectue dans un four électrique ; la durée de palier est de 4 heures. Donc on a fait une calcination à différentes températures (de 100 à 1200°C) dans un four, suivie d'une stabilisation à 800 °C pendant 2 heures pour permettre la réaction chimique puis d'une diminution de la température jusqu'à la température ambiante (Figure.6.)

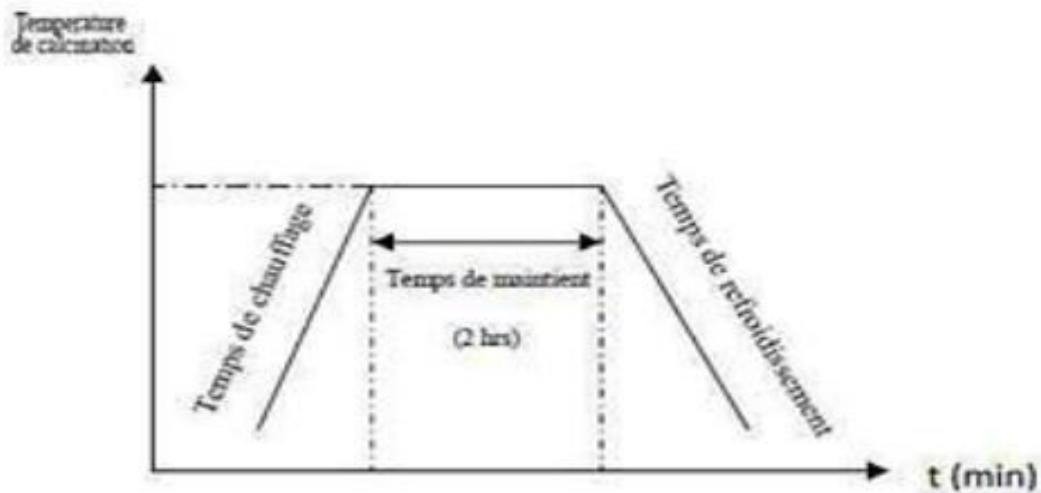


Fig.6 : Schéma des cycles de calcination.

2.2.5 Problèmes de calcination

Un certain nombre de problèmes liés à cette technique peuvent survenir, ils sont énumérés dans le (tableau 2)

Tab.2 : 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

3. Les différents hydroxydes d'aluminium

3.1 . La gibbsite, ou hydrargillite, $\gamma\text{-Al(OH)}_3$:

Cristallise dans le système monoclinique et se présente en petits cristaux (de 2 à 4 microns en moyenne ; quelquefois visibles à l'œil nu) hexagonaux, souvent maclés. Elle constitue parfois des sphérolites à cristallisation fibroradiée. La gibbsite est fréquente dans les bauxites mésozoïques et cénozoïques et, particulièrement, dans les gîtes latéritiques où elle peut être le seul hydroxyde d'aluminium individualisé. Dans les bauxites de karst, elle est généralement associée à un autre hydroxyde d'aluminium. [6]

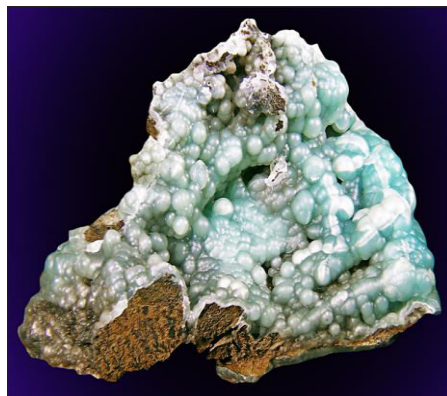


Fig. 7: L'hydrargillite [3]

3.2. La boëhmite, $\gamma\text{-AlO(OH)}$:

Également monoclinique, se présente en cristaux si petits qu'ils ne sont pas identifiables au microscope polarisant. Ce minéral est déterminé au moyen des techniques physiques de laboratoire (analyses thermiques différentielle et pondérale, rayons X, etc.). La boëhmite est très abondante dans les bauxites de karst, où elle peut être seule ou associée à la gibbsite ou à l'autre monohydrate d'alumine, soit encore aux deux (fait assez rare). Elle est connue dans les bauxites latéritiques, où il semble qu'elle soit un minéral secondaire.



Fig.8 : La boëhmite [3].

3.3. Le diaspore, α -AlO(OH) :

Cristallise dans le système orthorhombique ; la taille des cristaux est intermédiaire entre celle des cristaux de gibbsite et de bœhmite (de 2 à 3 microns en moyenne, de 40 à 100 microns au maximum). L'habitus le plus commun est celui de petites écailles finement engrenées. Le diaspore forme parfois des sortes de concrétions tubulaires. Dans les bauxites karstiques, le diaspore est souvent associé à la bœhmite. Accompagné du corindon, c'est un minéral de métamorphisme des bauxites.



Fig.9 : Le diaspore [3]

3.4. Le corindon, α -Al₂O₃ :

Cristallise dans le système hexagonal. Il a longtemps été considéré uniquement comme un minéral de métamorphisme des bauxites (« émeris » de Grèce, du Salar), où il pseudomorphose des cristaux de diaspore ou bien se présente en petits cristaux prismatiques.

Il a été reconnu, depuis, dans les bauxites de karst non métamorphisées comme minéral détritique et comme minéral authigène en association avec la gibbsite en petites masses pierreuses cryptocristallines



Fig. 10: Le corindon [3]

4. Les alumines de transition :

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, et la cinétique de décomposition. Chaque structure d'hydroxyde passe par au moins deux structures de transition quand la température s'élève avant de parvenir à la structure de l'alumine alpha. Une structure basse température très désordonnée par la perte d'eau, et au moins une structure haute température mieux ordonnée. Dans la réalité, les inévitables hétérogénéités granulométrique, thermique et cinétique font qu'il est impossible d'isoler des formes pures. Les principales propriétés des alumines de transition sont dues à leur texture très particulière, leur activité de surface et leur stabilité thermique. Les alumines de transition sont caractérisées par leur porosité. La décomposition thermique des hydroxydes

S'effectue sans modification des dimensions des particules, mais avec une perte de masse importante et une densification de l'alumine, d'où l'apparition d'une porosité et d'une structure différente pour chaque hydroxyde de départ. La structure des formes de transition dépend de la température de décomposition. Au-dessous de 800°C environ, la structure découle directement de celle de l'hydroxyde de départ du fait de la faible mobilité des atomes. Au-dessus de 800°C la mobilité accrue permet un réarrangement atomique. [7]

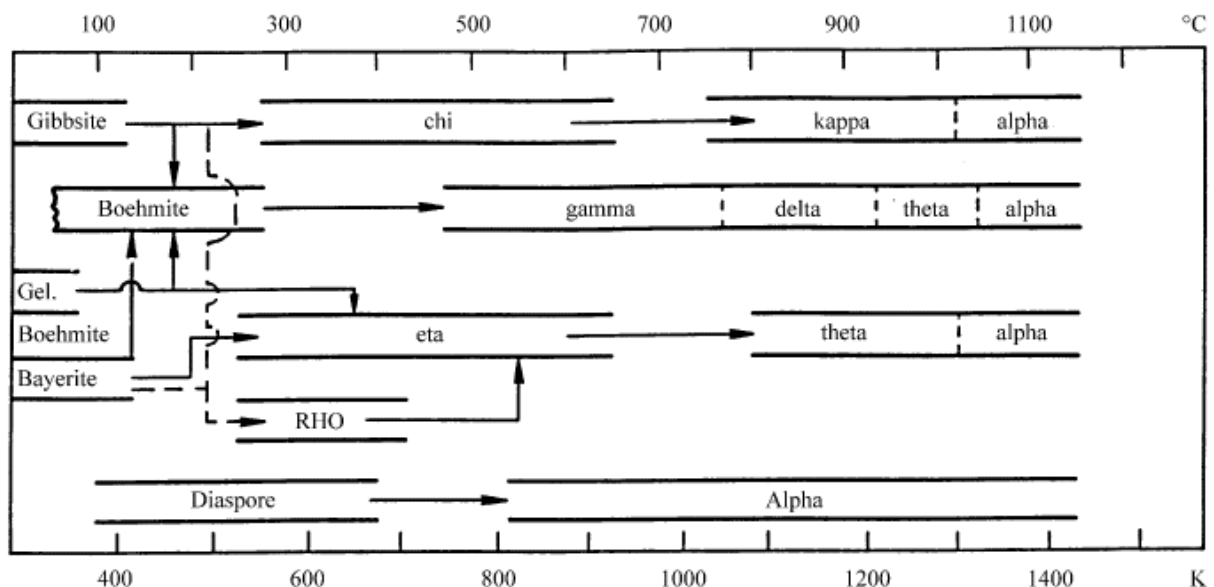


Fig.11 : La décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium et les différentes alumines de transition [7].

Dans un article paru en 1998, Lévine et Brandon font une mise au point sur le polymorphisme de l'alumine et les séquences de transition entre les différentes phases [4]. L'alumine cristallise

sous différentes formes, l'une stable (α -Al₂O₃), les autres métastables (γ -, δ -, θ -, κ -, ϵ -, η -, χ -Al₂O₃). Elle existe aussi à l'état amorphe. Les phases métastables sont souvent considérées comme des alumines de transition (ou basse température). Les phases α , γ , δ , θ et κ sont observables sous forme d'alumine pure, tandis que les autres (ϵ , η , χ) ne le sont qu'en présence d'ajouts tels que ZrO₂, des silicates et des alcalins.

La phase alpha a une structure rhomboédrique. Les ions O²⁻ forment un empilement hexagonal compact. Les cations Al³⁺ occupent 2/3 des sites octaédriques. Cette phase est stable au-delà de 1150°C. La transformation qui aboutit à sa formation est exothermique et irréversible.

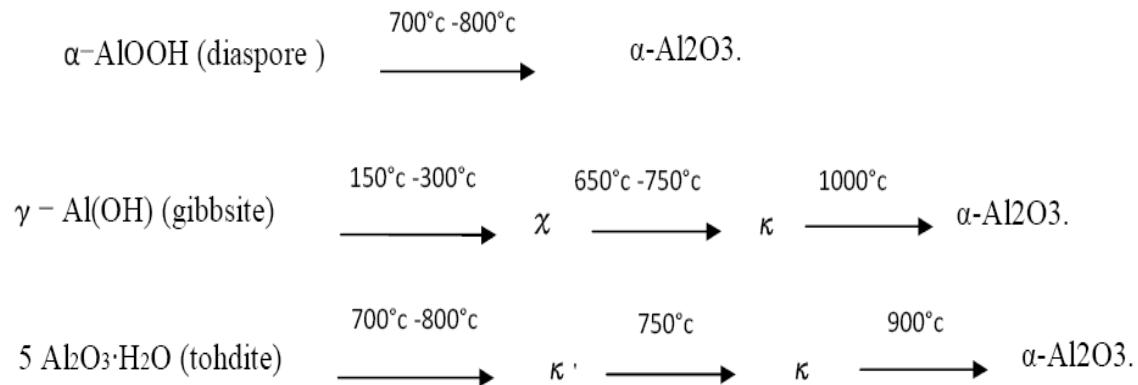
La phase gamma est de type spinelle AB₂O₄ lacunaire :

- 32 ions O²⁻ occupent tous les sites dédiés aux ions oxygènes de la structure type spinelle (empilement cubique compact),
- 21^{1/3} ions Al³⁺ sont répartis sur les 24 sites dédiés aux cations A et B et forment deux types de couche : sur une couche, l'ensemble des sites octaédriques est occupé tandis que sur la deuxième les ions Al³⁺ sont répartis dans les sites tétraédriques et octaédriques,
- 2^{2/3} lacunes sont distribuées aléatoirement sur les sites tétraédriques.

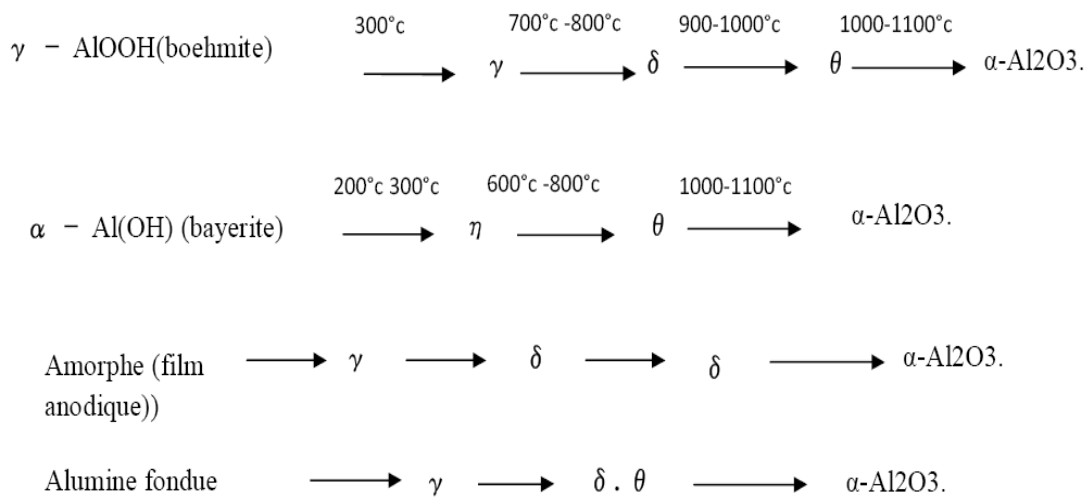
Les phases éta, delta et thêta sont aussi composées d'un sous réseau d'oxygène en empilement cubique compact, avec des distributions différentes d'une phase à l'autre des ions Al³⁺ dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer vers la phase alpha.

La phase kappa a une structure orthorhombique, avec des plans compacts d'ions O²⁻, les ions Al³⁺ occupant des sites tétraédriques et octaédriques.

Ces phases peuvent être obtenues par déshydratation partielle des hydroxydes d'aluminium, γ -Al(OH)₃(gibbsite) ; α -Al(OH)₃ (bayerite) ; γ -AlO(OH) (boehmite), α - AlO(OH) (diaspore), ou de l'oxyde hydraté 5Al₂O₃·H₂O (tohdite). La figure10, repris de18 l'article de Levin et Brandon, présente ces différentes transformations et les domaines de température dans lesquels on les observe. Ce tableau résume également les séquences de transformation d'une phase métastable à l'autre, vers la phase stable α lorsque l'on augmente la température.



A-Forme métastables à structure hexagonale compacte



B- Forme métastables à structure cubique compacte

Fig. 12: Réactions de formation des différentes structures métastable Al₂O₃ à partir des hydroxydes et séquences de transformations de phase vers la phase stable α-Al₂O₃. [7]

5. Caractéristiques de l'alumine :

L'alumine se distingue des autres céramiques par des propriétés offrant un bon compromis mécanique-thermique-isolation et électrique. L'alumine est l'un des plus rentables et matériau largement utilisé dans la famille des céramiques techniques. Les matières premières à partir desquelles cette céramique de qualité technique de haute performance est faite sont facilement disponibles et à un prix raisonnable, ce qui entraîne une bonne valeur pour le coût des formes d'alumine fabriqués. Avec une excellente combinaison de propriétés et un prix attractif, il n'est pas surprenant que l'alumine trouve une très large gamme d'applications.

- bonne résistance mécanique en compression ;

- haute rigidité ;
- bonne dureté et résistance à l'usure ;
- bonne résistance à la corrosion (flux liquides et gazeux) ;
- bonne stabilité dimensionnelle aux hautes et basses températures ;

Excellentes propriétés diélectriques (dans la gamme des courants continus jusqu'aux hyperfréquences) ;

- résistant fort à l'attaque acide et alcaline à des températures élevées,
- sa stabilité en température,
- son inertie chimique, thermique et ses propriétés de biocompatibilité.

Tab.3 : Quelques propriétés : mécaniques, thermiques, électriques pour Al₂O₃. [10]

	Units of measure	94% Al ₂ O ₃	96% Al ₂ O ₃	99.5% Al ₂ O ₃
Mechanical				
Density	gm /cc	3.69	3.72	3.89
Porosity	%	0	0	0
Color	-	White	White	Ivory
Flexural strength	MPa	330	345	379
Elastic modulus	GPa	300	300	375
Shear modulus	GPa	124	124	152
Bulk modulus	GPa	165	172	228
Poisson's ration	-	0.21	0.21	0.22
Compressive strength	MPa	2100	2100	2600
Hardness	Kg/mm ²	1175	1100	1440
Fracture toughness K _{IC}	MPa*m ^{1/2}	3.5	3.5	4
Maximaum use temperature	°C	1700	1700	1750
Thermal				

Thermal conductivity	W/m*k	18	25	35
Coefficient of thermal expansion	10 ⁻⁶ /°C	8.1	8.2	8.4
Specific heat	J/Kg*K	880	880	880
Electrical				
Dielectric strength	Ac-Kv/mm	16.7	14.6	16.9
Dielectric constant	At 25°C, 1MHz	9.1	9.0	9.8
Dissipation factor	At 25°C, 1MHz	0.0007	0.0011	0.0002
Volume resistivity	Ohm*cm	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴

6. 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. [7]



Fig.13 : Pièces en alumines pour différentes applications [9]

CHAPITRE

2

Etude cristallographique des transformations de la gibbsite (après calcination)

Le chapitre II a pour objectifs d'étudier la structure cristallographique de la gibbsite sans calcination et les transformations structural des phases métastables de la gibbsite calcinée thermiquement de 100 à 1200 °C

1 .Introduction :

1 .1 Les Hydroxydes d'aluminiums :

Il existe deux types des hydroxydes d'aluminiums : les tri hydroxydes $Al(OH)_3$ et les oxyhydroxydes $AlOOH$, chacun existant sous plusieurs formes cristallographiques. Les voies de synthèse des hydrates sont nombreuses, allant de l'hydrargillite issue du procédé Bayer au gel amorphe précipité.

Les formes cristallographiques les plus courantes de l'hydroxyde d'aluminium sont :

Tab.4:Dénomination des aluminés

Dénomination minéralogique	Composition chimique	Dénomination cristallographique
Bayérite	Trihydroxyde d'aluminium	$\alpha - Al(OH)_3$
Nordstrandite	Trihydroxyde d'aluminium	$\beta - Al(OH)_3$
Gibbsite ou Hydrargillite	Trihydroxyde d'aluminium	$\gamma - Al(OH)_3$
Diaspore	Oxyhydroxyde d'aluminium	$\alpha - AlOOH$
Boehmite	Oxyhydroxyde d'aluminium	$\gamma - AlOOH$
Corindon	Oxyde d'aluminium	$\alpha - Al_2O_3$

Gibbsite ou Hydrargillite : $\gamma - Al(OH)_3$ = L'hydrargillite est de loin la forme

1.2. Définition de la gibbsite :

Synthétique 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.

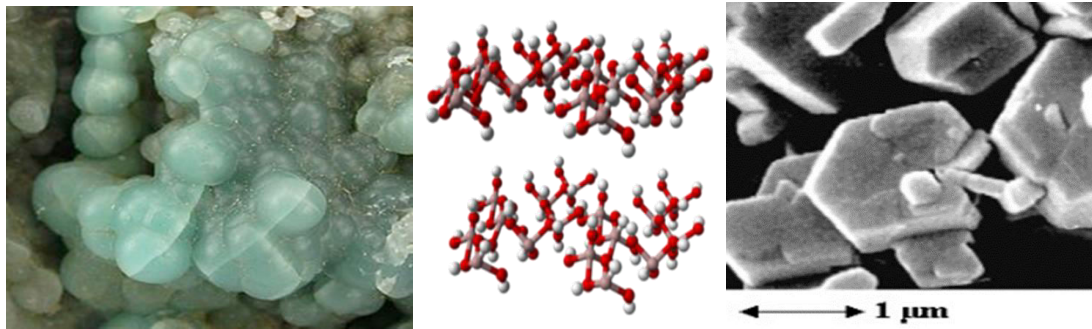


Fig. 14 : Des grains de Gibbsites Structure moléculaire de la gibbsite Image MEB

2. Les alumines de transitions :

Lors de la décomposition thermique des hydrates, la perte progressive d'eau entraîne la formation des alumines de transition. Ce sont des alumines de structure cristallographique intermédiaire entre l'hydrate et l'alumine alpha.

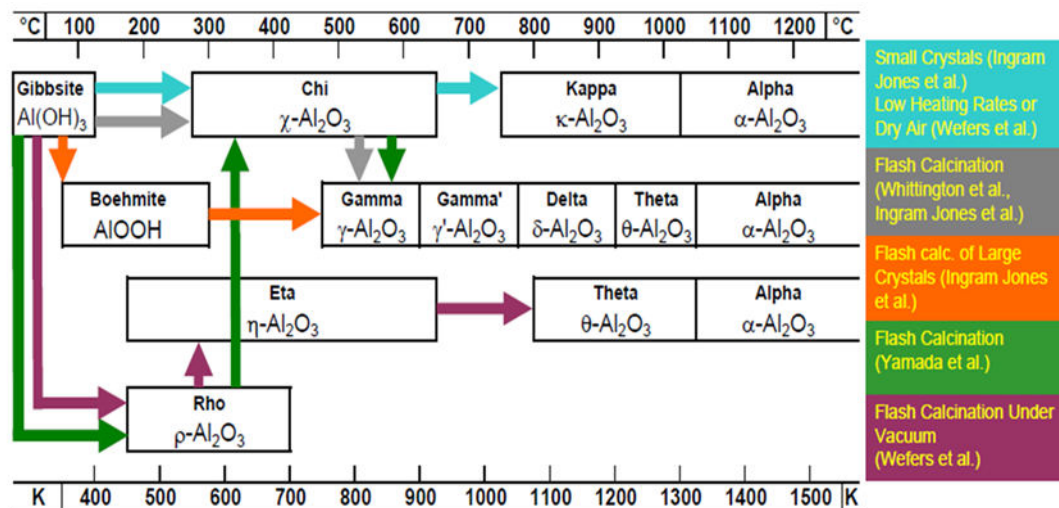


Fig. 15 :Décomposition thermique de la gibbsite de façon générale

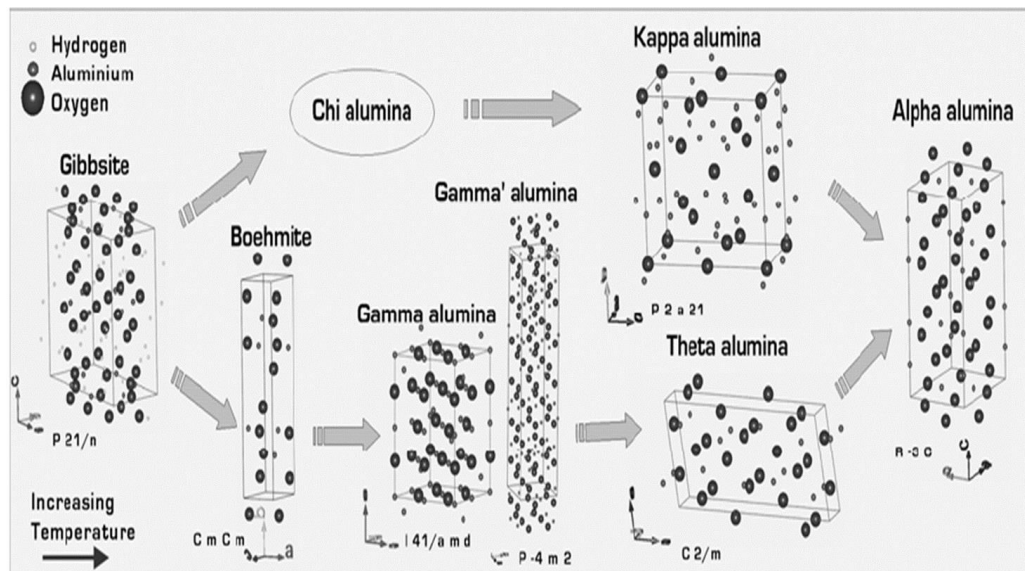


Fig. 16 :Les structures cristallographiques des différentes transformations de la gibbsite en fonction de température

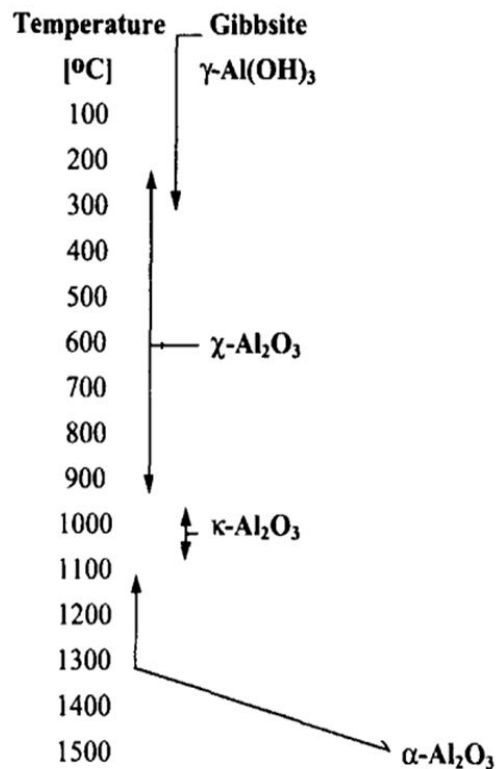
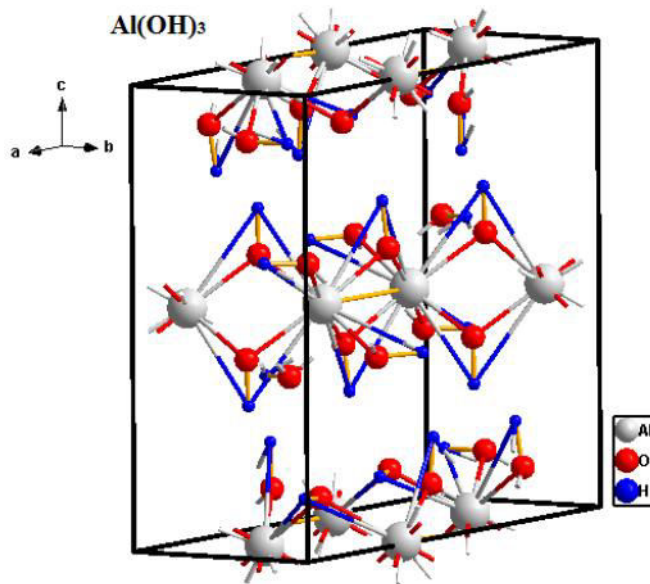


Fig. 17: Décomposition thermique de la gibbsite étudiée

2.1. Cas de la gibbsite (brut de réception) :

La gibbsite présente une symétrie monoclinique (Fig.18.) avec le groupe d'espace $P 2_1/n$ ($n^\circ 14$), $a=0,8655\text{nm}$, $b=0,5072\text{nm}$, $c=0,9716\text{nm}$, $\beta=94,607^\circ$) d'habitude pseudo-hexagonale et principalement tabulaires [8,9], cet hydroxyde est constituée de feuillets d'octaédres. L'empilement des feuillets se fait selon une suite-AB-BA-AB-selon l'axe C. La structure de la

gibbsite est analogue à la structure de base des micas. La maille élémentaire contient huit unités $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les octaèdres sont constitués d'un ion central aluminium au degré d'oxydation +3 lié en coordination octaédrique à six ions hydroxydes de charge formelle -1. Chaque hydroxyde n'est lié qu'à deux ions aluminium et un tiers des octaèdres ne possèdent pas d'ion aluminium en leur centre.



Groupe spatial : $P2_1/n$

Paramètres de maille :

$a=8.655\text{Å}$, $b=5.072\text{Å}$, et $c=9.716\text{Å}$

$\alpha= \beta=94.607^\circ$, et $\gamma=120^\circ$

Fig. 18: Structures cristallographique de la gibbsite à l'aide du logiciel diamond

Le feuillet qui en résulte est neutre électriquement $(+3/6) + (-1/2) = 0$ (charge +3 pour les atomes d'aluminium qui se répartissent sur trois liaisons avec les hydroxydes, charge -1 pour les hydroxydes liés à deux aluminium). L'absence de charge sur les feuillets fait qu'il n'y a pas d'ions entre eux pour faire office de « glu » et les maintenir liés par des liaisons ioniques. Ils ne sont liés que par des liaisons faibles ce qui fait que la gibbsite est un minéral très facilement clivable [8, 9, 10]. Dans la (fig19) Le diagramme de diffractions par rayons X obtenu sur cette poudre de gibbsite (brute de réception) montre un bon accord avec le fichier 33-0018 JCPDS-ICCD.

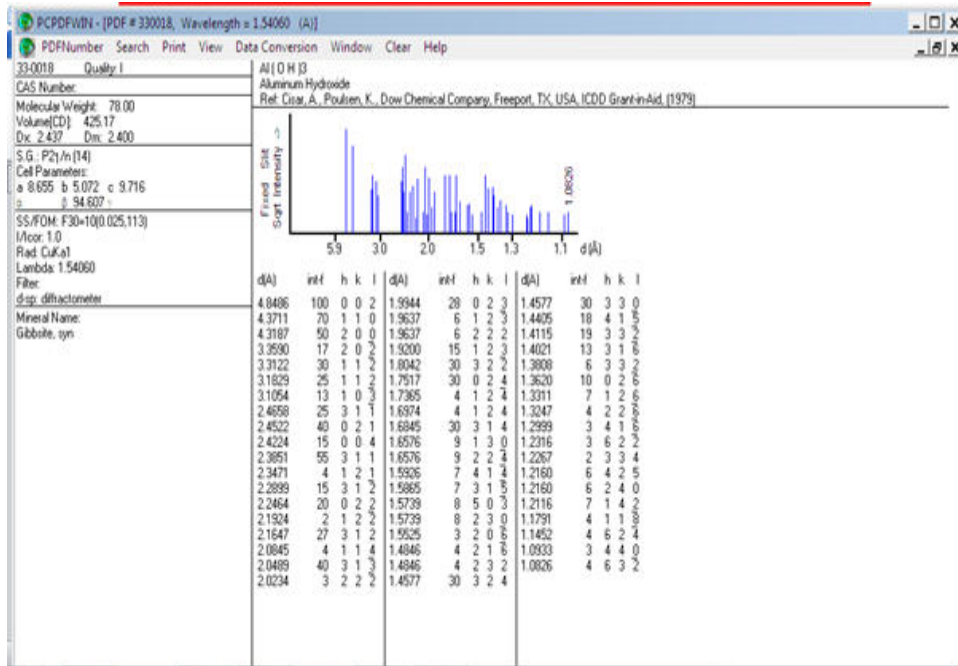


Fig.19 : (a) la fiche JCPDS-ICCD 33-0018

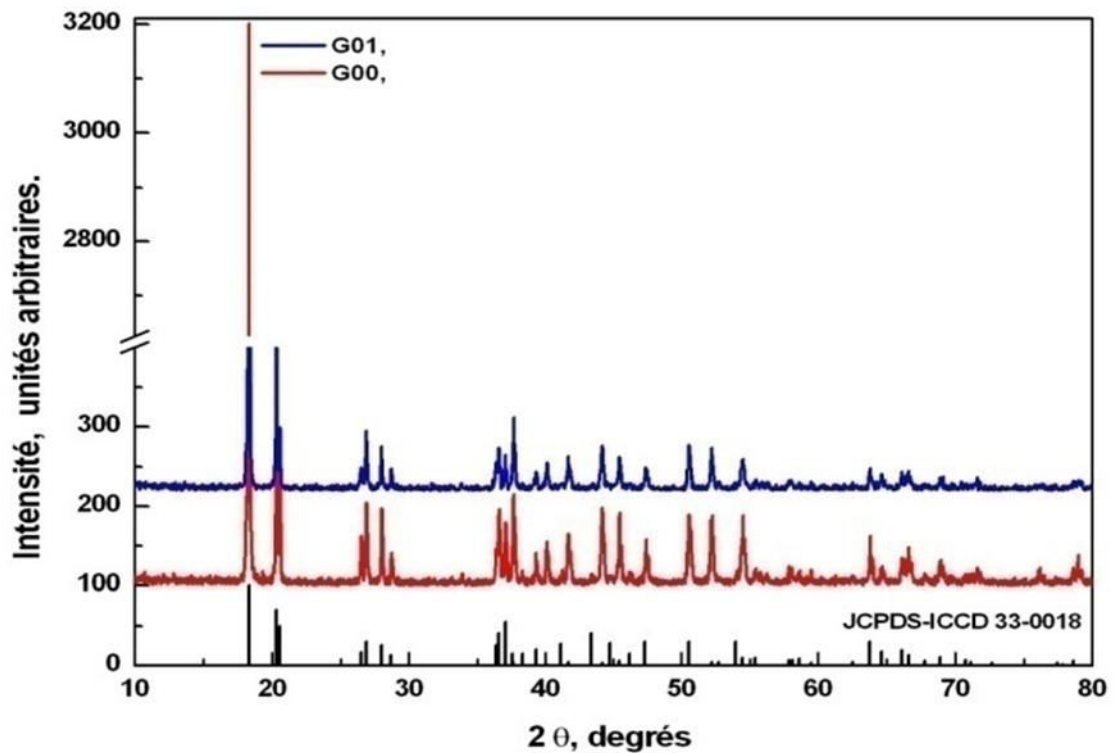


Fig. 19 :(b) Spectres de diffraction X de la Gibbsite en accord avec la fiche JCPDS-ICCD 33-0018

Tab.5 :Des données cristallographiques

	Groupe d'espace	Système	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Rp	Rwp
Gibbsite poudre	P2 ₁ /n	monoclinique	8.65716	5.06347	9.7082	90	94.5263	90	10.8	22.5
les Aluminium sont en sites octaédriques.										

2.2. Cas des phases de transitions induites calcination de la gibbsite :

2.2.1. Cas de la Boehmite et Alumine- γ (calcination à 473et673K ou 200-400C°) :

Il existe des alumines contenant de l'eau en très faible quantité (de l'ordre du pourcent en poids) et de cristallinité peu marquée. Il s'agit des alumines de transition. Elles proviennent de la déshydratation des hydroxydes ou oxy-hydroxydes pour des températures inférieures à 1200 C°. Ces composés peuvent donc être notés $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, avec x très inférieur à 1. Au delà de 1200°C on obtient le corindon, forme cristallisée de Al_2O_3 et totalement anhydre. Entre 473et673K, la gibbsite est convertit en boehmite et oxyde d'aluminium amorphe(début de $\gamma-Al_2O_3$). Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons entre 573et673K sont présentés dans la (fig.20) et sont en bon accord avec le modèle de référence(21-1307 du fichier JCPDS-ICCD) correspondant à la boehmite orthorhombique($AlO(OH)$) la structure de groupe d'espace A mam(n°63) et des paramètres de maille a =0,3700nm, b=1,2227nm et c =0,2868nm.[19- Hill R J.,20- Bokhimi X]

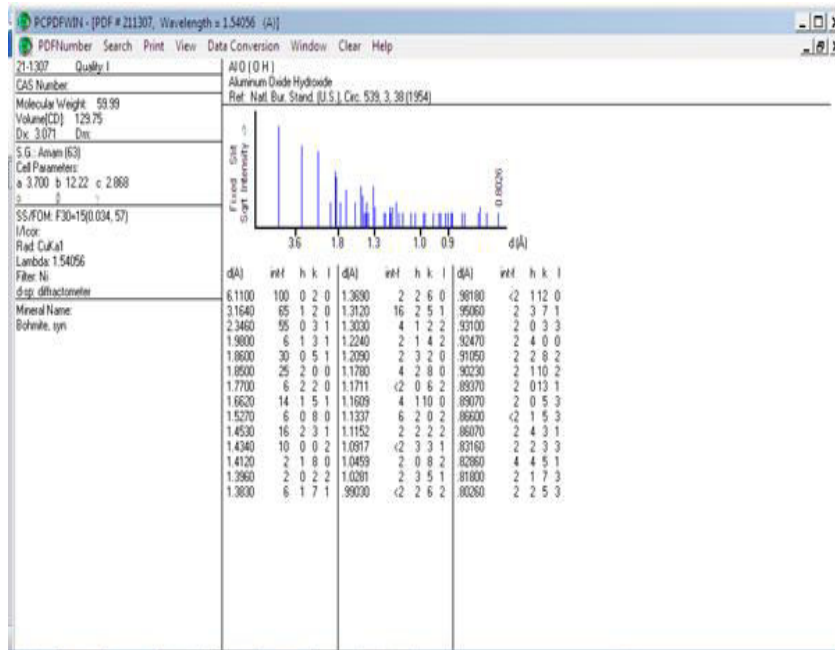


Fig.20 : (a) la fiche JCPDS-ICCD 21-1307

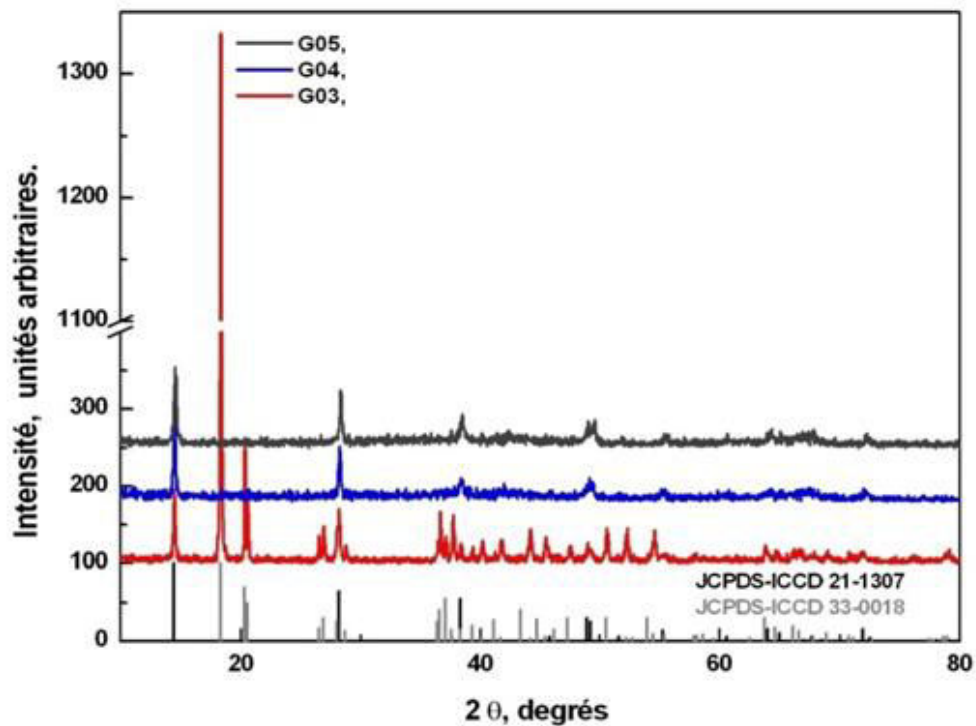


Fig. 20 : (b) Spectres de diffraction X de la boehmite correspondant au composé G04 et G05 (en plus de celui de la gibbsite G03) en accord avec les fiches JCPDS-ICCD 21-1307.

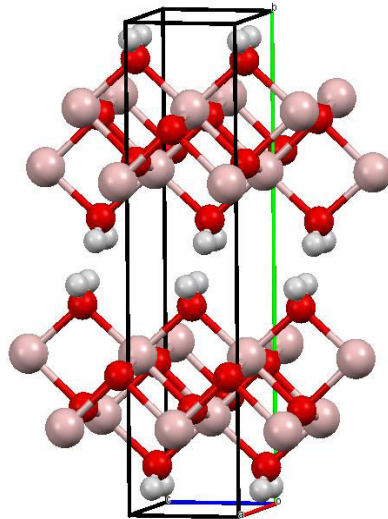


Fig.21: structure de la boehmite (obtenue par le logiciel mercurey)

2.2.3. Cas d'Alumine- χ (calcination à 773-1073K ou 500-800C°) :

Au fur et à mesure que la température de calcination augmente la déshydratation de la gibbsite, conduit à la formation d'une série d'alumines de transitions (fig. 22) ; contenant à la fois des aluminiums en positions octaédriques et d'autres en positions tétraédriques. Lors de la calcination, tous les OH s'éliminent progressivement, diverses alumines de transition se forment alors suivant la séquence Alumine- χ \rightarrow alumine- κ pour atteindre finalement l'alumine alpha qui est la forme la plus stable.

Entre 773-1073K, les spectres correspondent principalement à χ -Al₂O₃. L'analyse aux rayons X montre un bon accord avec les références des fichiers (04-0880 et 13-0373 JCPDS-ICCD) correspondant à une structure cubique et hexagonale, respectivement. A 773K, on s'attend la phase χ (à 543 K ; χ -Al₂O₃ la formule approximative est Al₂O₃0,75H₂O et à 1103K, la formule χ -Al₂O₃ est Al₂O₃.) [6]. La gibbsite est le seul hydroxyde d'aluminium qui produit des cristaux d'alumine- χ par déshydroxylation thermique (fig.21). La proportion des sites tétraédriques est (~29%) χ -alumine [7]. Malgré de nombreuses études, la structure cristalline de la χ -alumine est encore incertaine. Stumpf et al [2] pris une maille cubique (pas spinelle) avec un paramètre de maille $a = 0,795\text{nm}$ (04-0880 du fichier JCPDS). Cependant, les deux structures hexagonales ont été suggérées soit avec les paramètres $a = 0,557\text{nm}$ et $c = 0,864\text{nm}$ [6] (JCPDS-ICCD 13-0373 fichiers) ou avec $a = 0,556\text{nm}$ et $c = 1,344\text{nm}$ [13]. Kogure [14] propose une maille hexagonale avec $a = 0,49\text{nm}$ et c une longueur indéfinie indiquant que χ -alumine formée comme les couches de gibbsite déplaçant un peu plus près les uns aux autres pour former un arrangement aléatoire des anions très condensées. Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons 773, 873, 973 et 1073K sont présentés (fig.24) et sont en bon accord avec les modèles de référence (04-0880 et 13-0373 de fichier JCPDS) correspondant aux structures χ -Al₂O₃ cubique et/ou hexagonal,

respectivement. La quantité de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formé par dissolution de boehmit en était pas suffisante pour être détectée.

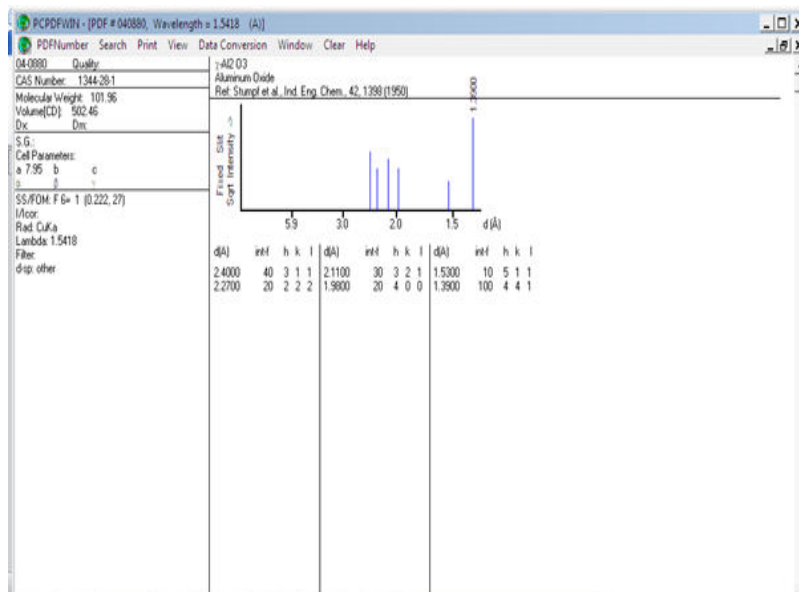


Fig.22 : (a) la fiche JCPDS-ICCD 04-0880



Fig.22 : (b) la fiche JCPDS-ICCD 13-0373

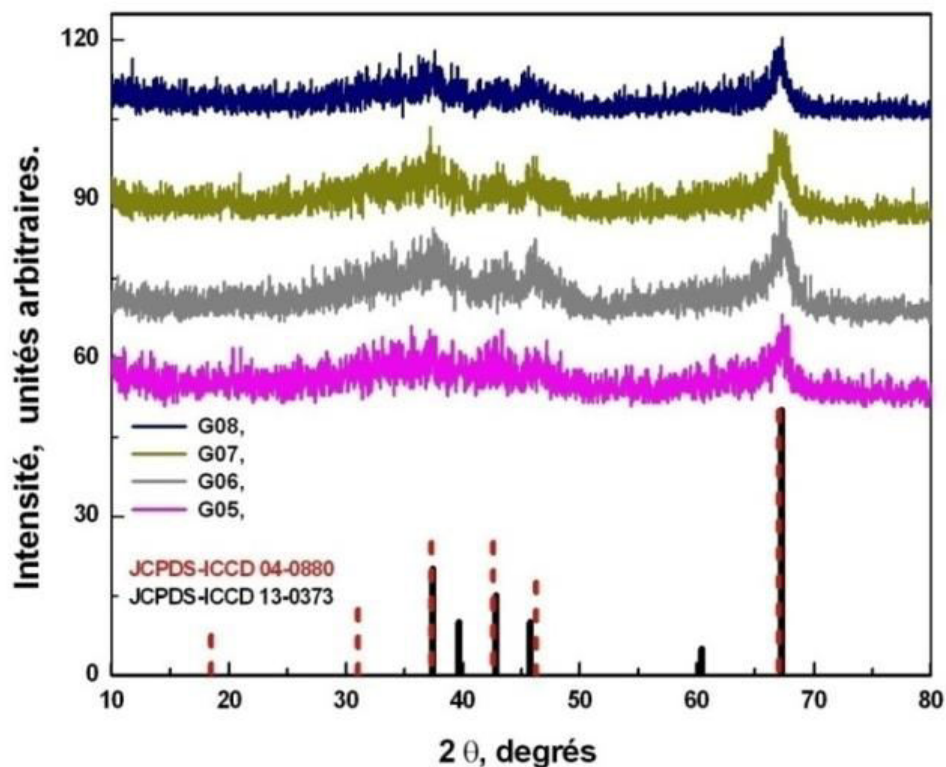


Fig. 22 :(c) Spectre de diffraction X de Alumine- γ en accord avec les fiches JCPDS-ICCD 04-0880 et 13-0373

2.2.4. Cas d'Alumine- γ + alumine- κ (calcination à 1173K ou 900C°) :

A1173K, avec une large réflexion supplémentaire on observe ce qui est dû au début de formation κ -Al₂O₃. À partir de (fig.22), κ -alumine est formé uniquement à partir de la phase de chauffage de γ -alumine, et la structure cristalline de κ -alumine est bien connu [27, 28]. Pour la gibbsite chauffée à l'air à 1173,1273et1373K, la phase κ est prévu (fig.23). La phase κ -alumine est orthorhombique, le groupe spatial Pna21 (n °33) et aboutit à dix atomes avec des positions indépendantes (quatre Al et six O). Les paramètres de la maille sont a =0,4843nm, b=0,8330nm et c=0,8954nm, le volume est 0,34nm³ et la densité est d'environ 3,98 [27]. L'alumine se compose de plans serrés d'oxygènes ABAC empilés avec des aluminiums en positions interstitielles. Les atomes d'aluminium occupent les sites octaédriques et tétraédriques. Le nombre des atomes d'aluminium tétraédriques et octaédriques dans une unité est 12 et 4, respectivement [27, 28, 29, 30, 31, 32, 33].

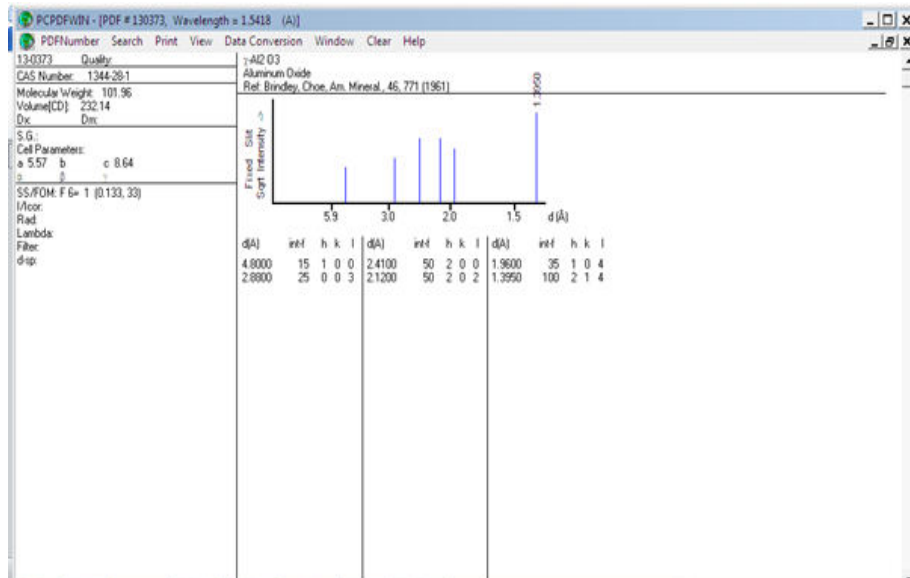


Fig.23 : (a) la fiche JCPDS-ICCD 04-0880

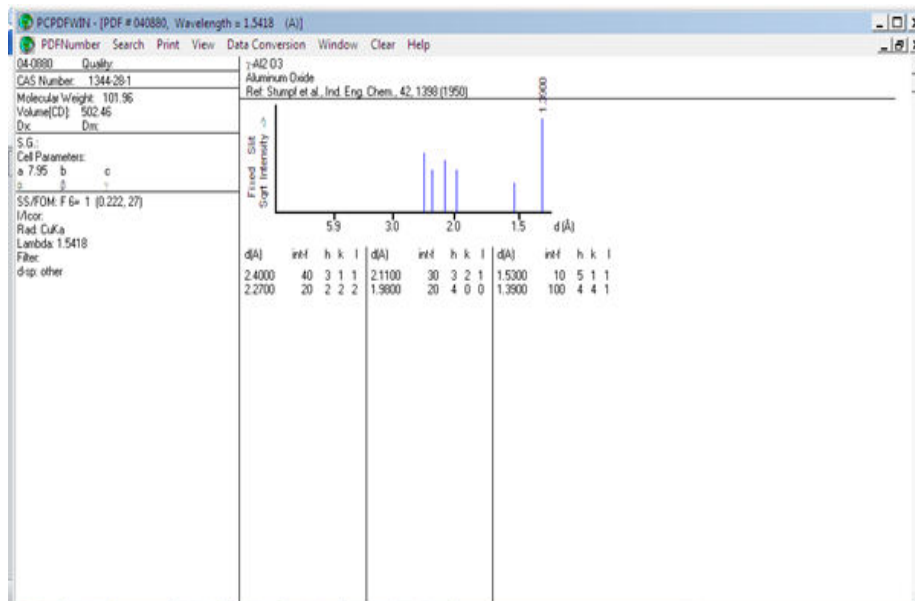


Fig.23 : (b) la fiche JCPDS-ICCD 13-037

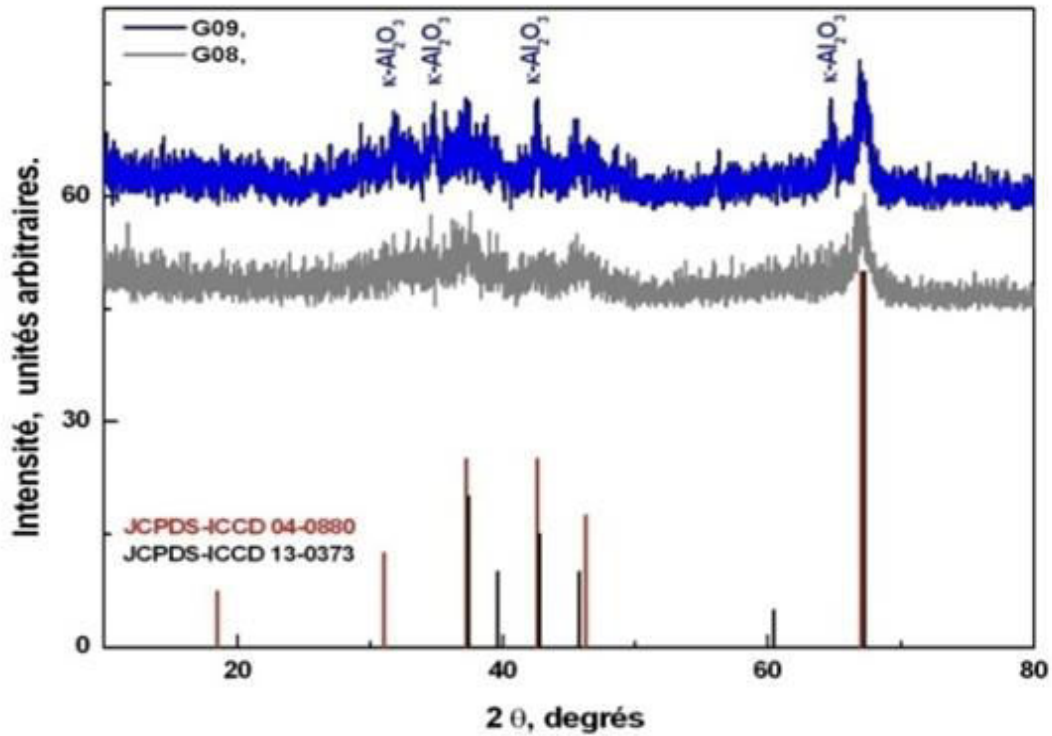


Fig.23:(c) Spectres de diffraction X de l’alumine- γ + l’alumine- κ en accord avec les fiches JCPDS-ICCD 04-0880 et 13-037

Tab.6: Des données cristallographiques

	Groupe d'espace	Système	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)
Alumine- γ		Cubique	0,795 nm	0,795 nm	0,795 nm	90	90	90
		hexagonales	0,557 nm	0,557 nm	0,864 nm	90	90	120
29% des Aluminium en sites tétraédriques et 71% en sites octaédriques.								
alumine- κ		orthorhombique	0.4835nm	0.8330nm	0.8936 nm	90	90	90
25% des Aluminium en sites tétraédriques et 75% en sites octaédriques.								

2.2.5. Cas d’Alumine- κ (calcination à 1273 – 1373K ou 1000-1100C°) :

Le diagramme de diffraction des rayons X de l’échantillon de 1273K est représenté (fig. 24) et est en bon accord avec le modèle de référence (01-1305 du fichier JCPDS). δ - Al_2O_3 et θ - Al_2O_3 ne sont pas

observées a cette température. Lorsque la gibbsite est chauffée à 1373K pendant 4h, les pics correspondant au α -Al₂O₃ sont apparus.

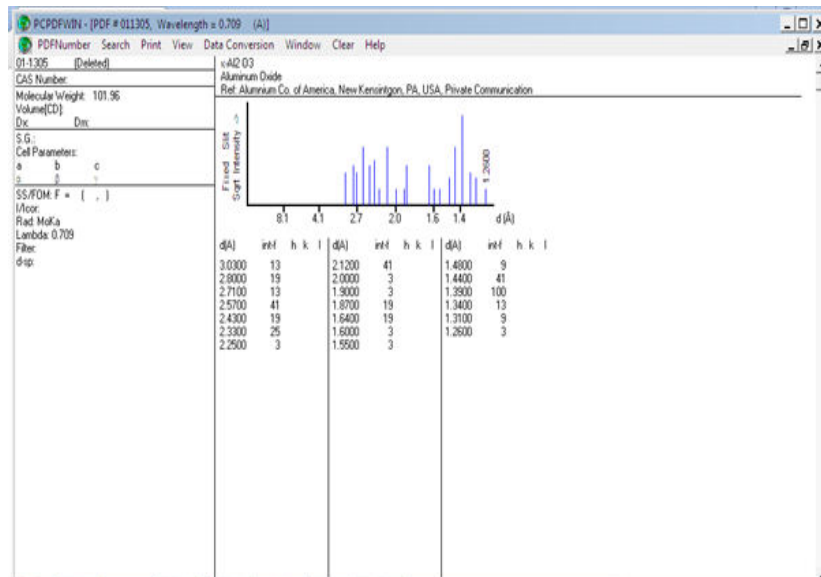


Fig.24 : (a) la fiche JCPDS-ICCD 01-1305



Fig.24 : (b) la fiche JCPDS-ICCD04-0880

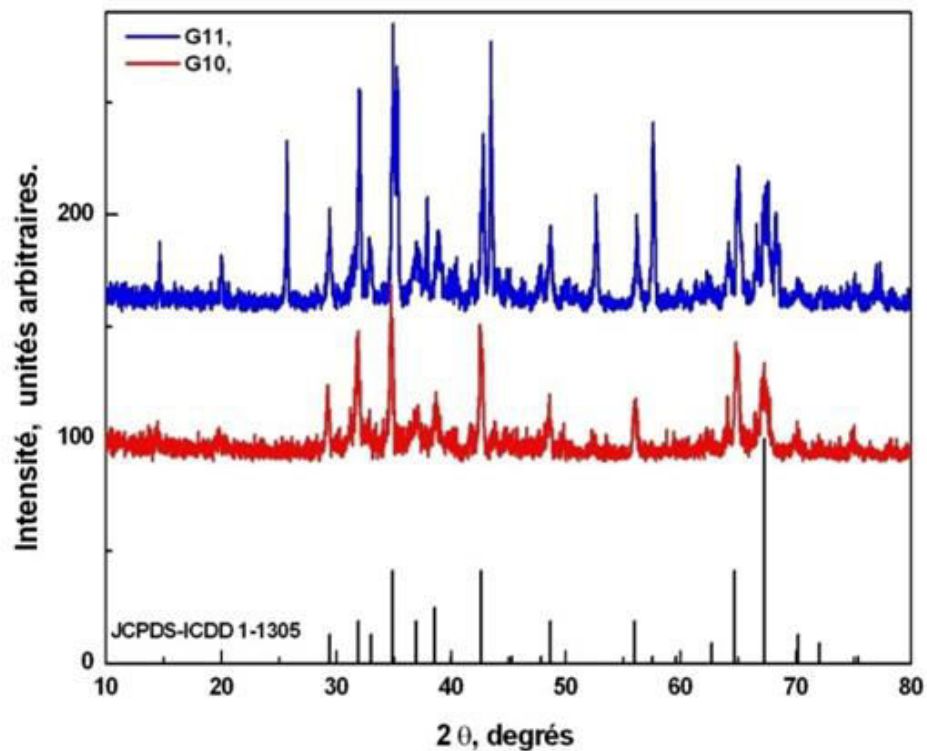


Fig.24:(c) Spectre de diffraction X alumine- κ en accord avec les fiches ASTM 01-1305et 04-0880

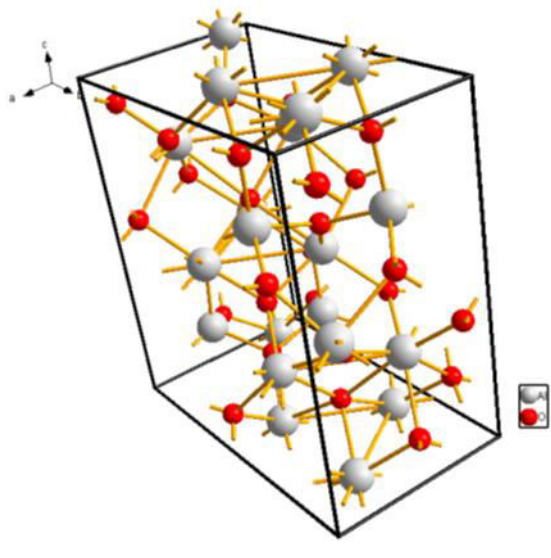


Fig.25:La structure moléculaire de l'alumine- κ à l'aide du logiciel diamond

2.2.6. Cas d'Alumine alpha (calcination à 1473K ou 1200C°) :

A 1473K, seule l'alumine alpha est présente. Pour la transformation $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, les plans d'oxygène pré-emballés sont conservés au cours de cette modification, mais la séquence d'empilement est modifiée de ABA comme dans Al_2O_3 à ABAB comme dans Al_2O_3 [35, 36, 37]. Le spectre de diffraction des rayons X d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (Fig. 22 (courbe (G1473))) est en accord avec les données de référence (fichier 46-1212 de JCPDS-ICCD).

L'alumine- α ou corindon, c'est la phase la plus stable de l'alumine. Le corindon à une structure rhomboédrique dans le quelles ions d'oxygène forment un sous-réseau hexagonal compact avec les ions aluminium occupent 2/3 des sites interstitiels octaédriques. Le groupe d'espace et paramètres de maille sont R-3c($n^\circ 167$), $a = 0,4758$ etc $= 1,2992$ nm[36, 37].

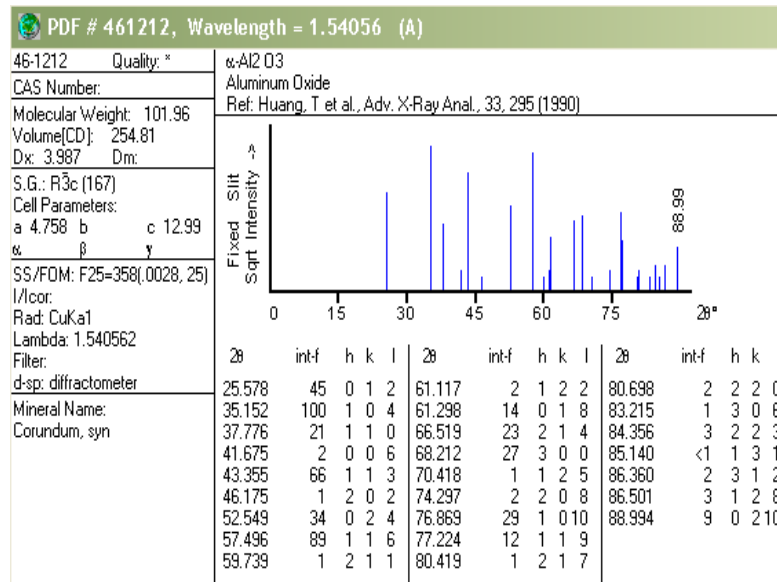


Fig.26 : (a) la fiche JCPDS-ICCD46-1212

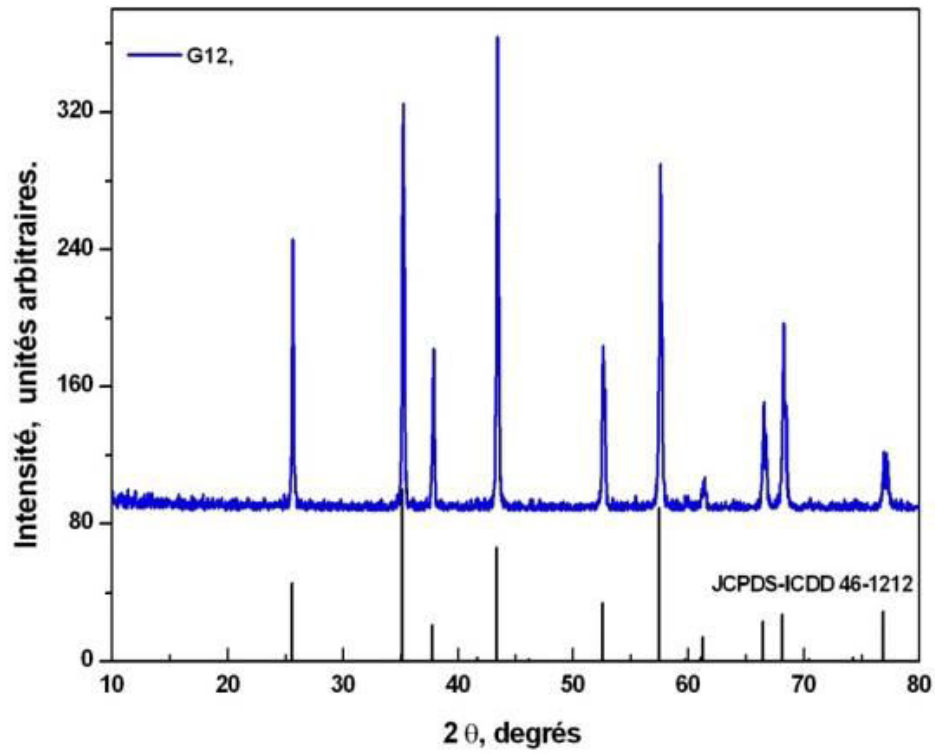
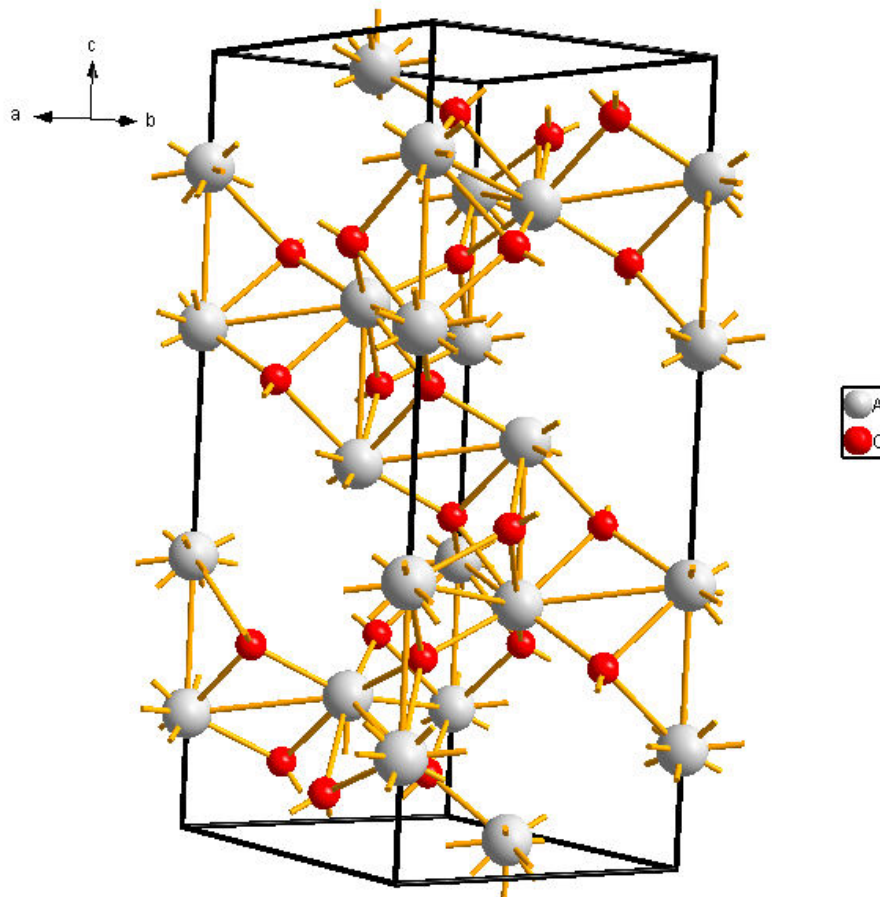


Fig. 26 :(b) Spectre de diffraction X de l'alumine alpha en accord avec la fiche JCPDS-ICCD46-1212



Groupe spatial : R-3c

Paramètres de maille :

a= b=4.758Å, et c=12.99Å

$\alpha= \beta=90^\circ$, et $\gamma=120^\circ$

Fig.27: la structure moléculaire de l'alumine- α à l'aide du logiciel diamond.

CHAPITRE

3

LES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

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

1. Analyse par diffraction des rayons x(DRX)

1.1.Introduction

Les rayons X sont une forme de rayonnement électromagnétique à haute fréquence. La plage de longueurs d'onde correspondante est comprise approximativement entre 5 pico mètres et 10 nanomètres. L'énergie de ces photons va de quelques eV (électronvolt), à plusieurs dizaines de MeV. La distinction entre les rayons X et les rayons gamma (qui sont de même nature et d'énergie semblable) vient de leur mode de production : les rayons X sont des photons produits par les électrons des atomes alors que les rayons gamma sont produits par les noyaux des atomes

1.2. Objectifs

- ✓ Du point de vue qualitatif, les techniques de diffraction par des matériaux pulvérulents permettent :
- ✓ Déterminer la composition chimique de la poudre en comparant le spectre obtenu avec ceux contenus dans une base de données.
- ✓ Déceler la présence d'impuretés.

Tester la cristallinité du matériau...

- ✓ De point de vue quantitatif, ces méthodes permettent d'étudier :

Les paramètres cristallins a , b , c , α , β , γ .

- ✓ Des mélanges de poudres, des solutions solides.
- ✓ La présence d'un éventuel désordre structural.
- ✓ L'évolution en température des paramètres de l'échantillon

1.3. Principe :

Cette méthode permet de retrouver les paramètres de maille d'un cristal. On pile dans un mortier un cristal afin de le réduire en poudre très fine, et de faire ainsi apparaître beaucoup de tout petits cristaux de l'entité chimique, dits cristallites. On fixe cette poudre sur une lame de microscope avec du ruban adhésif double face, et on opère la diffraction, en introduisant cette lame dans la chambre d'un générateur de rayons X



Fig.28: Principe de fonctionnement d'un diffractomètre

1.4. Matériel utilisé :

La diffraction de rayons X c'est une technique de base pour la caractérisation des matériaux, elle permet de déterminer les phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Notre analyse de diffraction des rayons X a été effectuée avec un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro MRD (Fig.29) avec Cu K α de rayonnement ($\lambda = 0,15418$ nm).



Fig.29 : Diffractomètre PANalytical X'Pert Pro MRD

1.5. Préparation des échantillons

Si l'échantillon n'est pas monocristallin, on utilise une autre technique qui est la diffraction sur poudre. On observe des cercles concentriques au lieu des taches de diffractions

Cette technique permet une analyse rapide et non destructive d'un mélange de phases cristallines. Elle est donc très largement utilisée dans de nombreux domaines tels que la minéralogie, la biologie, l'archéologie, la pharmacologie, ...

Poudres cristallines

Une poudre est constituée de microcristaux présentant idéalement toutes les orientations cristallines possibles. Il en résulte que l'espace réciproque observé pour un monocristal est projeté selon une seule dimension. L'image de diffraction d'une poudre formée d'une phase cristalline est constituée de cercles spécifiques de la phase. Un diffractomètre peut donc être considéré comme une empreinte digitale d'une phase cristalline

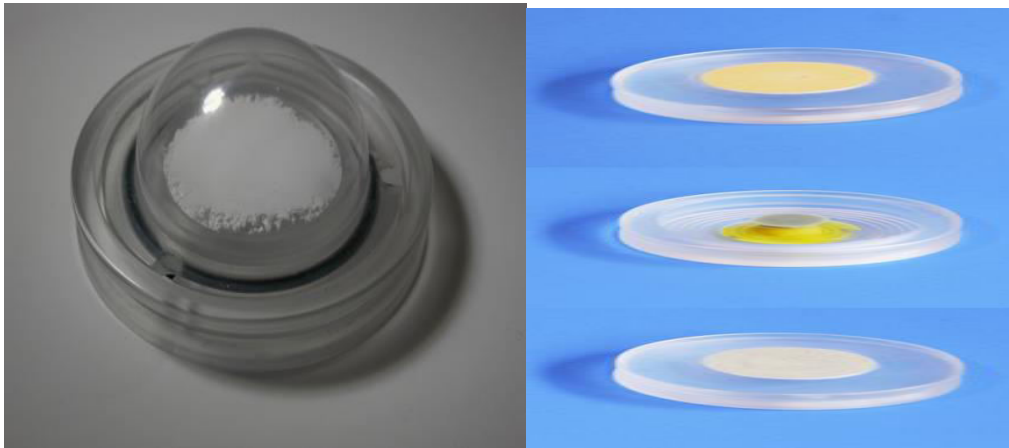


Fig.30: Échantillons sous atmosphère inertes

Fig.31: Echantillon des poudres sur différents supports

1.6. Exemple :

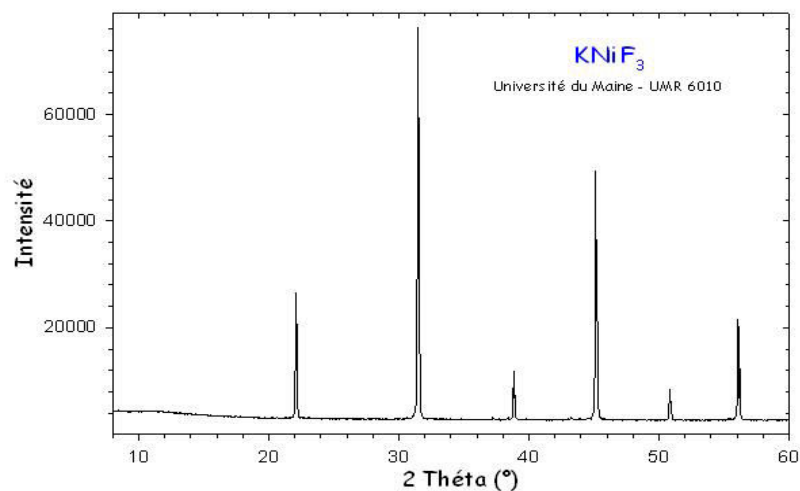
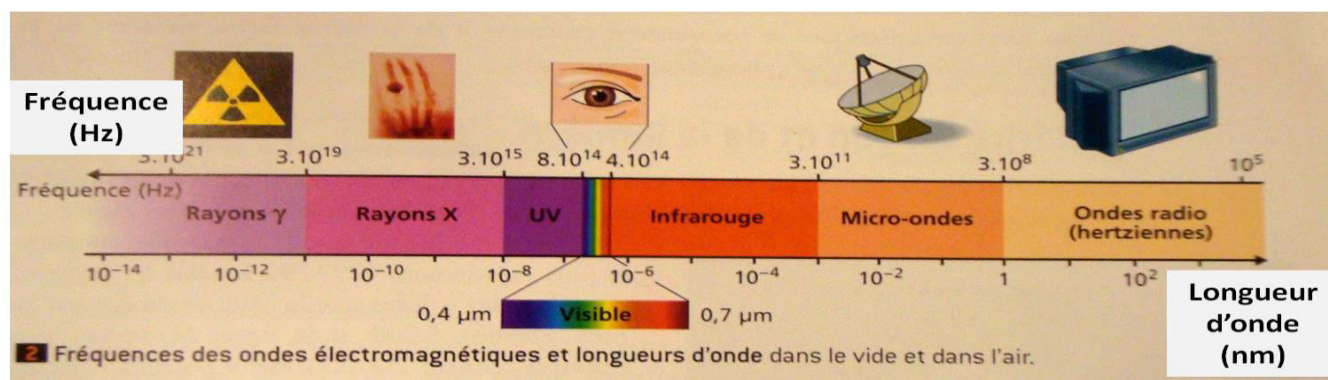


Fig.32: Exemple de l'analyse par diffraction des rayons x de KNiF₃

2. Analyse par Spectroscopie infrarouge (FTIR)

2.1. Introduction

Le rayonnement infrarouge (IR) fut 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}), le 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

Fig.33: Les différents domaines de rayonnements

2.2. 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)

2.3. 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 dépasser 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.

2.4. 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 (Fig.34) avec une résolution de 8 cm^{-1} . Infrarouge à transformée de

Fourier (FTIR) a été utilisé dans la technique du mode de transmission dans la gamme 200-4000 cm^{-1} . Pour chaque échantillon, 120 scans ont été utilisés.



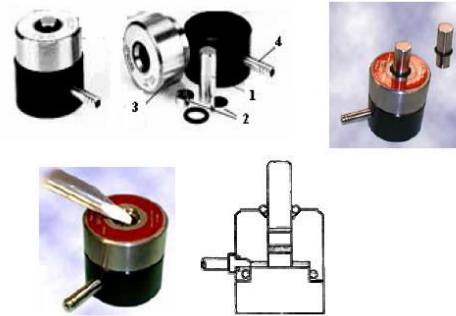
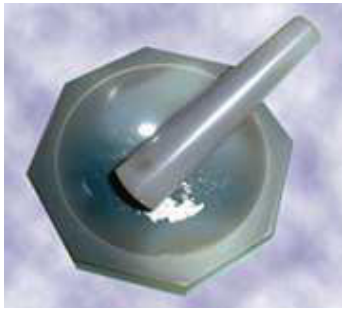
Fig. 34: Spectromètre infra rouge Perkin-Elmer

2.5. Préparation des échantillons



- Moule a pastiller
- KBr
- Mortier en agathe
- Presse hydraulique

- 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.

2.6.Exemple :

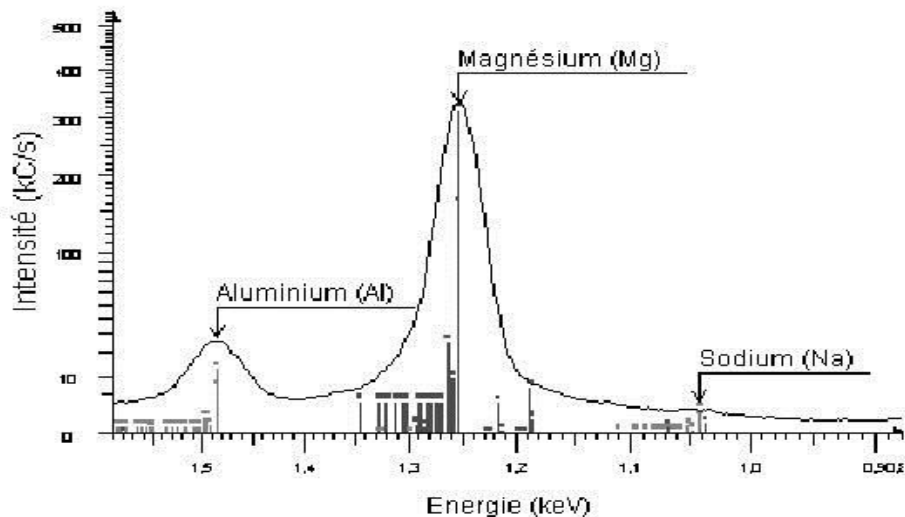


Fig.35 : Exemple d'analyse infra-rouge

3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

3.1 Introduction :

Au cours de ces dernières années et grâce aux progrès réalisés dans les domaines de l'électronique, de l'imagerie, de l'acquisition et des traitements des données, les techniques de microscopie électronique se sont considérablement développées et perfectionnées. Parmi tous les microscopes électroniques, la **microscopie électronique à balayage MEB** ou (**SEM Scanning Electron Microscopy** en anglais)

Est une technique d'observation de surface, présentant une excellente résolution spatiale de l'ordre de quelques nanomètres et une très grande profondeur de champ. Outre l'observation, elle permet

d'obtenir d'autres informations complémentaire, telles que : la composition chimique locale, la structure cristallographique...etc.

3.2. Objectifs :

- ✓ Etudier le phénomène d'interaction électron-matière (émission).
- ✓ Présenter une des techniques d'analyse structurale à l'échelle microscopique chimique, en insistant sur l'origine physique des phénomènes étudiés et sur l'interprétation des données (MEB).
- ✓ Définir le domaine d'application de MEB, son performance et sa limite.
- ✓ Acquérir les bases pratiques microscope et choisir les conditions opératoires optimales pour une utilisation efficace du MEB

3.3. Principe :

Le MEB n'est pas un microscope conventionnel dans le sens où il forme une image séquentielle, l'image est obtenue en balayant l'échantillon point par point à l'aide d'un faisceau focalisé d'électron. En chaque point l'interaction entre le faisceau d'électron et la matière provoque l'émission des rayonnements secondaires : électrons Auger, électrons secondaires, photons X et électrons rétrodiffusés

La variation d'intensité de chacun de ces rayonnements d'un point à l'autre peut être utilisée pour former une image de la surface

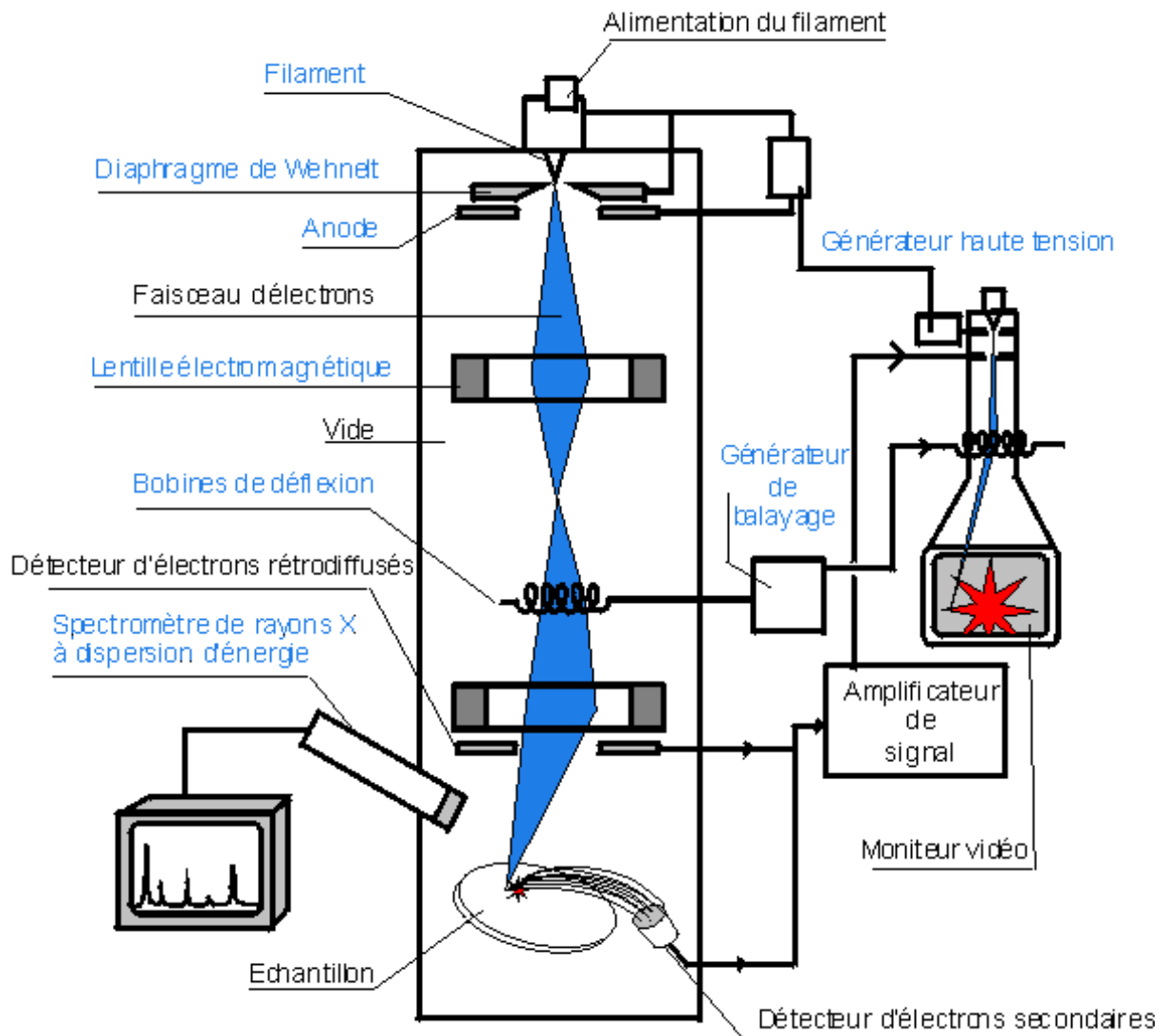


Fig.36 :Principe de fonctionnement de la microscopie électronique à balayage

3.4. Matériel utilisé

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. L'instrument utilisé pour effectuer une image MEB est appelé Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F (Fig.37) avec un ACC de Voltage égale à 15.0 kV et la Gamme de l'énergie entre 0 et 20 Kev en plus la résolution 512 x 384 Pixel



Fig.37:Microscope électronique à balayage (JEOL) 7500F

3.5. Préparation des échantillons

La simplicité d'application et les surfaces lisses et nettes des onglets conducteurs de carbone sont une amélioration significative par rapport à la plupart des autres adhésifs courants qui ont été utilisés dans le montage MEB.

Les deux côtés de l'onglet ont un adhésif conducteur épais (la languette intérieure conductrice est de 35 μm et l'adhésif est de 45 μm de chaque côté pour une épaisseur totale de 125 μm) avec une doublure des deux côtés, un revêtement transparent et une doublure blanche respectivement. Ils sont prêts à être utilisés immédiatement.

Le revêtement de protection supérieur ne doit pas être enlevé jusqu'à ce que l'échantillon soit prêt à être monté. Cela réduit la contamination éventuelle. L'application de l'onglet sur un support ou une surface doit être effectuée lentement et soigneusement pour maintenir la lisibilité de la surface.

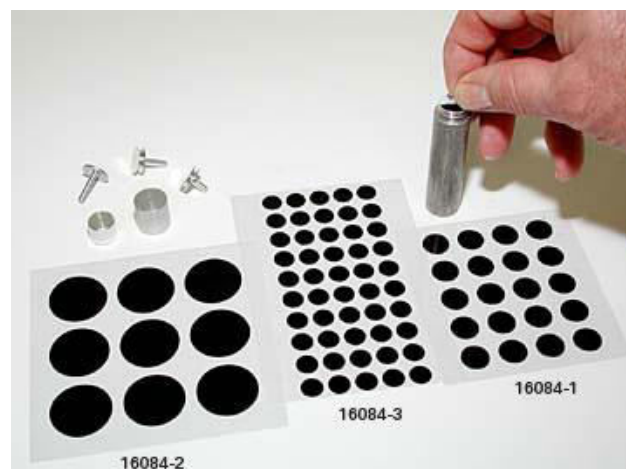


Fig.38 : Préparation des échantillons pour analyse MEB

3.6. Exemple :

Cristaux d'étrangeité, produit de réaction secondaire nuisible dans le béton

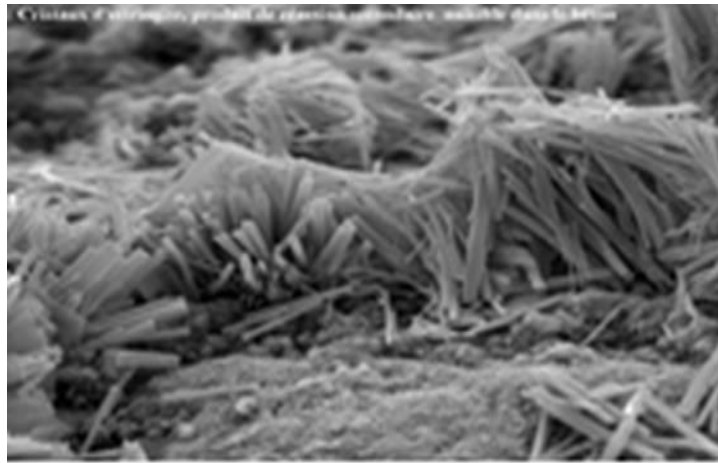


Fig.39 : Image d'un polymère observée par le MEB

4. Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

4.1. 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 $\times 5\,000\,000$. 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.

4.2. 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

4.3. 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

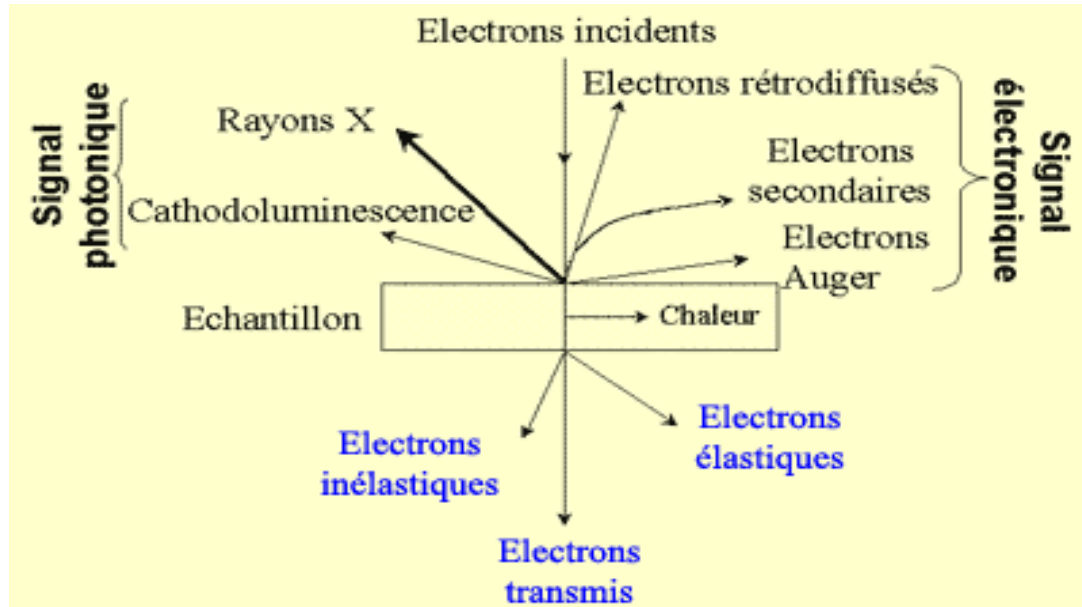


Fig.40 :Principe de fonctionnement d'un microscope électronique à transmission

4.4. Matériel utilisé :

La microscopie électronique en transmission (MET) 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.41) avec un champ électrique de l'ordre de 80 Kev et une grilles de cuivre avec forme var plus dépôt PVD de chrome



Fig.41: Microscope électronique à transmission TECNAI 10

4.5.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 Fig. (.42). (Sur la face de charbon)

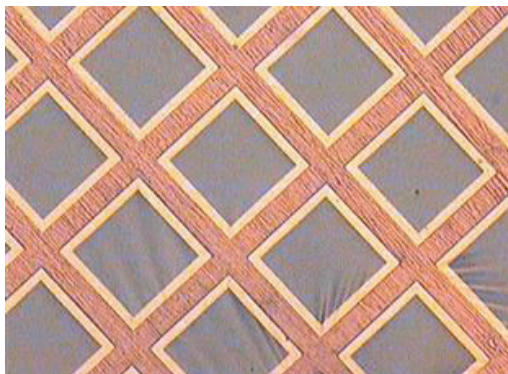


Fig.42: Image en microscopie optique d'un film continu de carbone sur grille support en cuivre

4.6. Exemple :



Fig.43:Image (MET) montre des dislocations

5. Analyses Thermiques

5.1. Introduction :

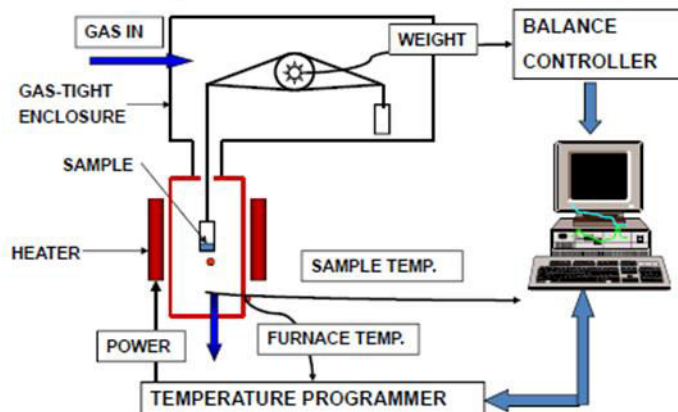
L'analyse thermique désigne toute technique de mesures où le changement d'une propriété d'un échantillon est lié à une variation de température imposée

Tab.7: 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

5.2. Principe de fonctionnement :

- Le dispositif expérimental est relativement simple :



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

Fig.44 : Principe de fonctionnement d'analyses thermiques

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

5.2.1.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.

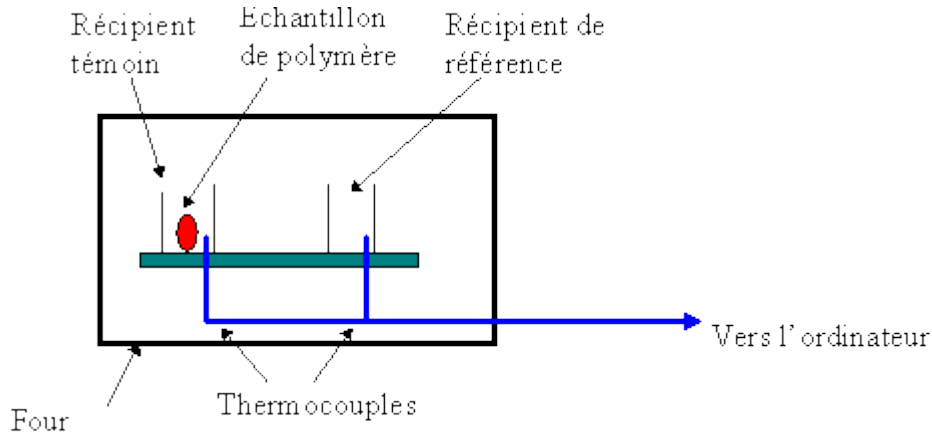


Fig.45 : Principe De Fonctionnement D'analyse Tg

5.2.2.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 considéré.

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

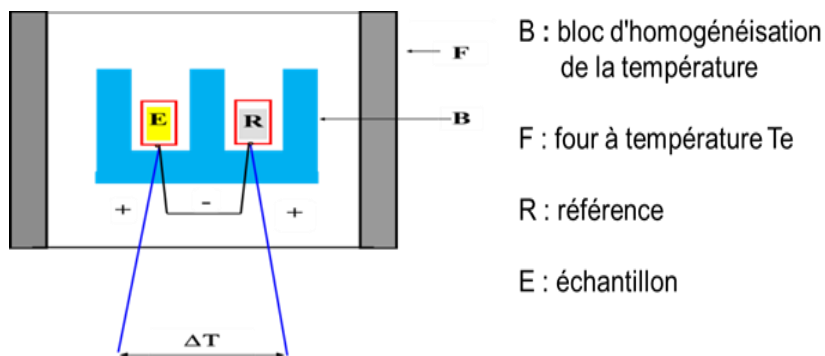


Fig.46 : Principe de fonctionnement d'analyse ATD

5.3. 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

5.4. 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

5.5. 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 enregistrées sous un courant d'air sec avec une vitesse de chauffage de 10 K / min dans un appareillage analyseur thermique SETARAMTGDTA92 16, 18 .Mesures TG ont été corrigées pour fonction de la température de flottabilité en soustrayant les données d'une mesure effectuée sur un échantillon inerte



Fig.47 :Setaramtgdt92 16, 18

5.6. 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

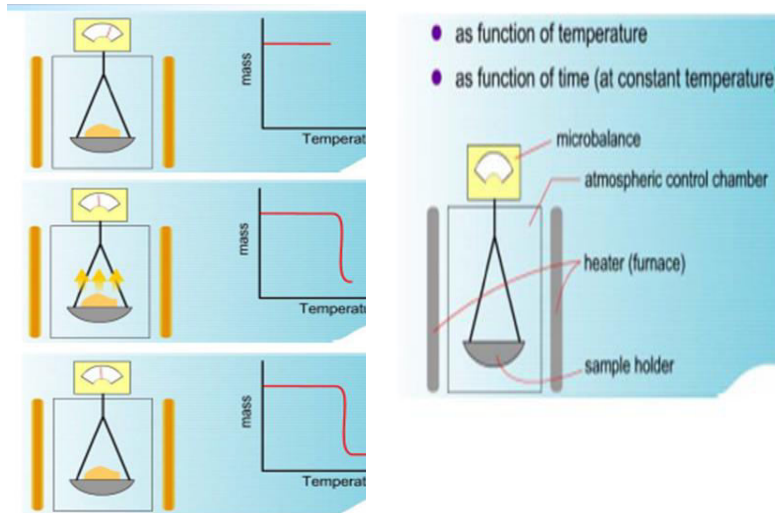


Fig.48:Préparation d'un échantillon pour analyse (TG)

5.7. 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

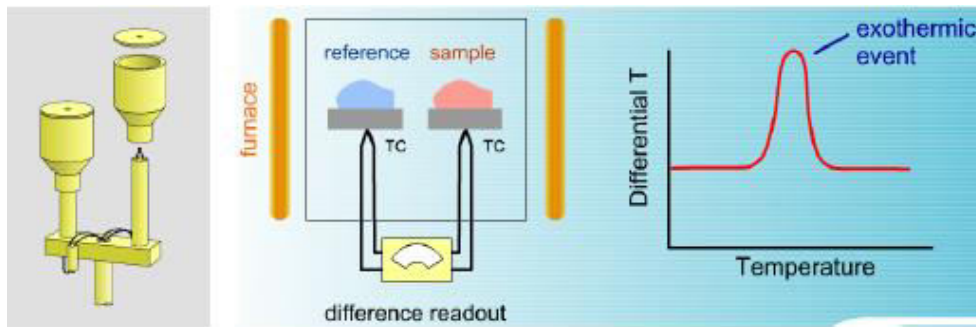


Fig.49: Préparation d'un échantillon pour analyse (ATD)

5.8.Exemple :

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

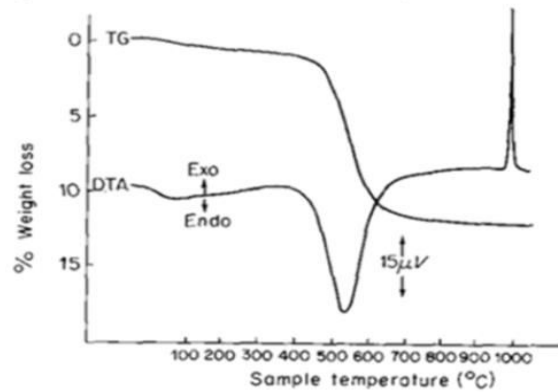


Fig.50:Exemple de mesure ATD- ATG couplées de la kaolinite

6. Analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) :

6.1.Introduction :

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique permettant d'identifier la structure de composés (liquide ou solide), de caractériser leur enchaînement atomique, et d'obtenir des informations sur l'environnement (nature des voisins proches) des noyaux atomiques. Cette méthode d'analyse est puissante et très performante, utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative. Le phénomène de RMN correspond à une absorption sélective d'énergie par des noyaux possédant un moment magnétique, placés dans un champ magnétique et irradiés par une onde électromagnétique. La réunion d'un appareil performant et d'un ordinateur peut conduire à des résultats exceptionnels. La RMN est devenue aujourd'hui un outil indispensable et incomparable

6.2.Objectifs :

- ✓ Pour la détermination structurale de composés moléculaires chimiques.
- ✓ Elle précise la formule développée et la stéréochimie des molécules.
- ✓ Elle revêt une importance particulière en chimie organique, en biochimie et en chimie macromoléculaire (polymères, gels, matériaux).
- ✓ Elle a fait également ses preuves dans la caractérisation de molécules biologiques et minérales (verres, céramiques...)

6.3.Principe de fonctionnement :

Cette technique, qui utilise les propriétés de résonance des atomes placés dans un champ magnétique, est particulièrement puissante.

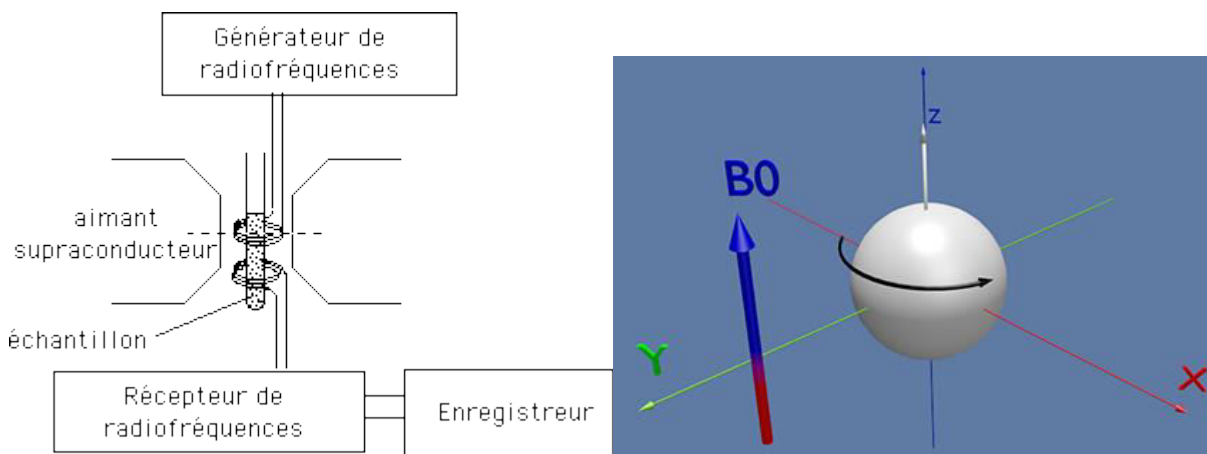


Fig.51: Principe de fonctionnement d'analyse RMN

Le principe consiste à (1) utiliser un champ magnétique pour orienter les "spins" nucléaires des atomes, (2) à exciter ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins, (3) après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial, mais ceci n'est pas instantané : cette relaxation dépend d'une composante appelée spin-réseau (interaction des spins

avec les autres atomes) et d'une composante spin-spin (interaction entre les spins). Le spin nucléaire se définit comme la résultante des moments cinétiques (= rotation sur eux-mêmes) des protons + neutrons (= nucléons) d'un atome. A ce spin nucléaire est associé un nombre quantique I. La RMN concerne essentiellement les noyaux avec un nombre de spin = 1/2 (^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P). Cette méthode permet, à condition de disposer d'une substance parfaitement pure et en quantité suffisante, d'aboutir à la détermination complète des structures avec en particulier la stéréochimie des liaisons entre atomes. Il est possible d'utiliser la RMN du proton (^1H -RMN), celle du carbone (^{13}C -RMN) ou celle du phosphore (^{31}P -RMN). La faible abondance du ^{13}C dans la nature (1% environ) fait que la RMN du carbone est peu sensible.

6.4. Matériel utilisé :

La RMN est une technique qui permet de sonder la matière à l'échelle nanométrique et d'extraire des informations structurales très locales sur les matériaux étudiés. Les spectres ^{27}Al MAS-RMN ont été enregistrés avec un spectromètre Bruker Avance 500 (Fig.52), et les expériences ont été réalisées dans un champ magnétique de 11,7 Tesla (^{27}Al fréquence de Larmor 130 MHz) et 3,2 la sonde des échantillons tournants à 14 KHz. Ces spectres ont été référencés contre $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution à 0 ppm. Une largeur d'impulsion de 1 s a été utilisée pour donner un petit angle de 10° avec un retard de recyclage de 0,1 s et un temps d'acquisition globale de 512 s pour chaque échantillon pointe



Fig.52: Spectromètre RMN Bruker Avance 500

6.5. Préparation de l'échantillon pour l'analyse RMN :

L'échantillon (10 à 500mg) devra être placé dans un rotor de 1 à quelques millimètres de diamètre. Il est préférable que l'échantillon se présente sous forme de poudre (Fig.53), et sera si possible broyé avant l'analyse



Fig.53: Échantillon RMN poudre

6.6.Exemple :

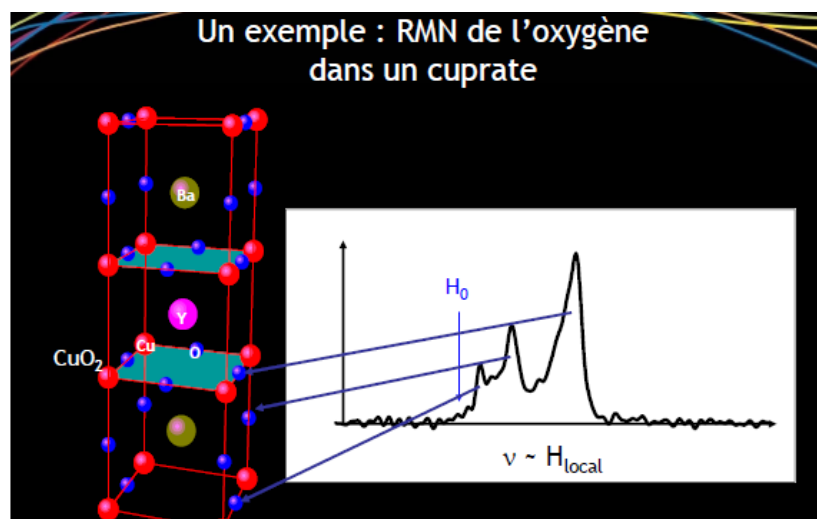


Fig.54: Spectre d'oxygène dans un cuprate par RMN

CHAPITRE

4

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

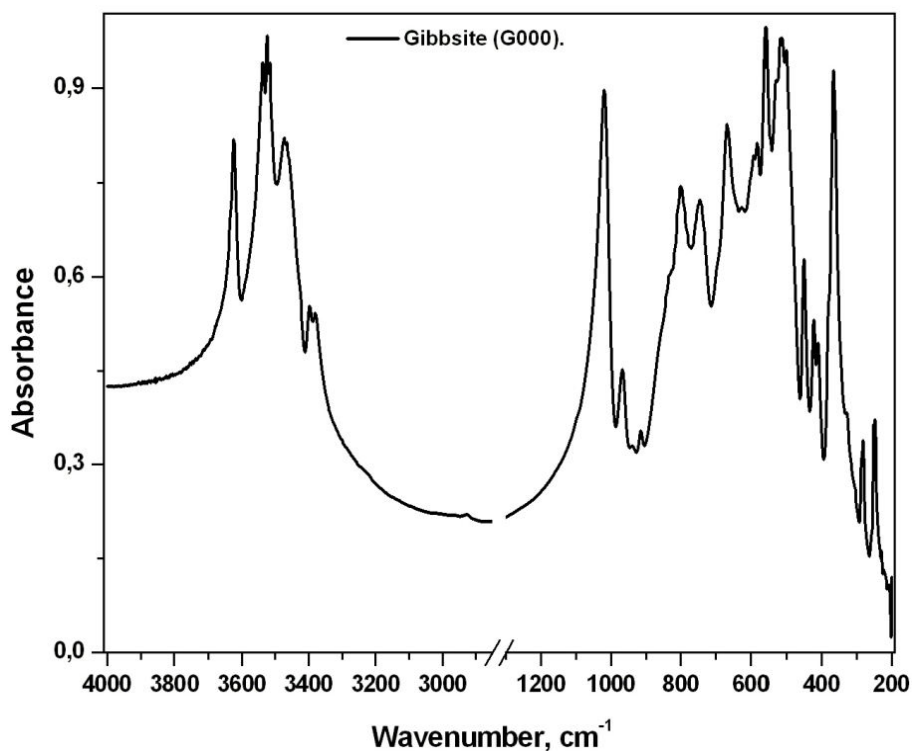
Le chapitre IV a pour objectifs de livrer les résultats obtenus par les diverses techniques de caractérisations et d'analyses (TG, MEB/EDX, MET, DRX, FTIR, ^{27}Al MAS RMN), puis ensuite d'exploiter les résultats obtenus.

1. Analyse par ATD/TG ,FTIR , MET, MEB/EDX

1.1. Cas de la gibbsite (brut de réception)

1.1.2. Analyse par infra rouge (FTIR)

Le spectre FTIR obtenus pour ce composé (poudre de $\text{Al}(\text{OH})_3$) brute de réception est présenté en Fig.55. Les résultats d'analyses sont répertoriés sur le table.8. Dans les énergies élevées, les quatre pics de la bande d'absorption sont très bien résolus (3397, 3467, 3529 et 3623 cm^{-1}) et sont en bon accord avec les spectres expérimentaux et théoriques de [8] Balan et al et Kloprogge et al dans la gamme des bandes d'élongation -OH de la gibbsite [8 Balan E -9 -Saalfeld H -10-Kogur-11- H. D. Megaw]. À plus basses énergies, des bandes s'étendant dans l'intervalle de 200 à 1000 cm^{-1} la signature retrouvée peut être attribuée d'abord à la flexion puis aux élongations des liaisons Al-O (Al est en positions octaédriques). La bande intense à 1020 cm^{-1} est le résultat de la flexion des groupes d'Al-OH [12, 13,14].



(a)

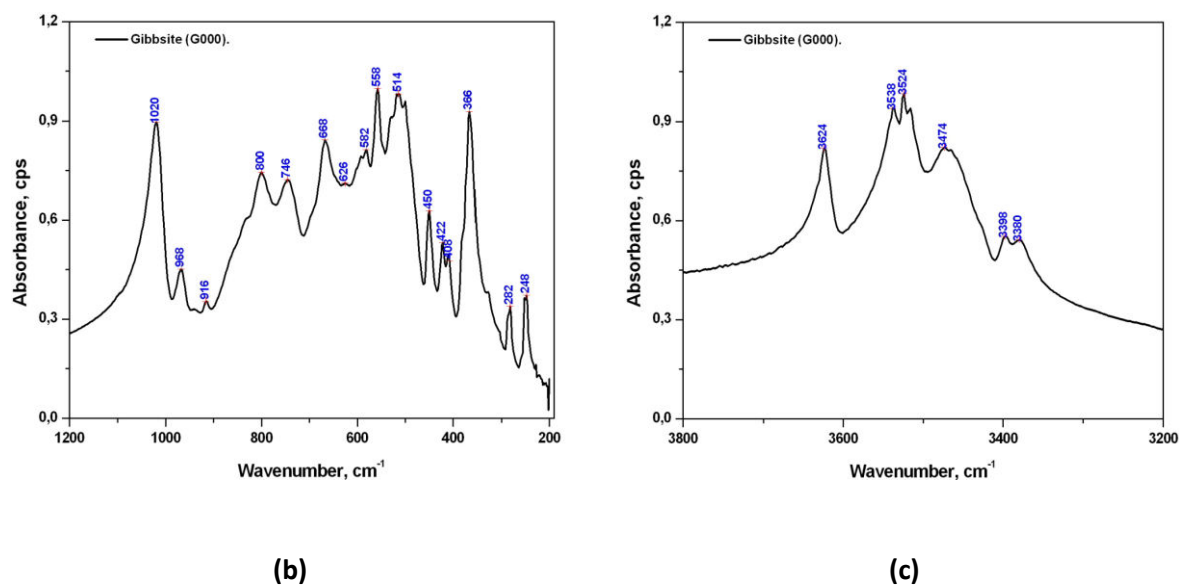


Fig.55 : Spectres FTIR de la Gibbsite .Spectre générale (a), de 200 à 1200 cm-1(b), et spectre de 2300 à 2800 cm-1(c)

Tab. 8 : Les positions des bandes expérimentales (Exp) (cm⁻¹) de la gibbsite, avec leurs affectations (δ; Al–O déformation, ν; Al–O élongation). [15]

Résultats expérimentaux FTIR gibbsite (Objet de cette étude)	Données gibbsite de référence	affectation
251, 282, 367, 410, 423		AlO ₆ (δ)
451, 515, 558, 582, 667		AlO ₆ (ν)
747, 800	743, 802	Modes de surface ou de l'eau
915, 968, 1020	914, 958, 1020	groupes Al–O–H (δ)
3397, 3466, 3528, 3623	3380, 3428, 3520, 3617	groupes O–H (ν)

1.1.3. Analyse par microscope électronique à transmission (TEM)

Certains travaux de littérature ont reportés des observations TEM, expliquant les transformations qui surviennent lors de traitements thermiques de la gibbsite [4- P. Souza Santo, 5- Helena de Souza Santos]. Plusieurs auteurs [6-Wefers et misra, 7-wilson sj et stacey] ont noté que la déshydratation des cristaux gibbsite est pseudo-morphique, c'est à dire que la forme extérieure des cristaux est retenue et il existe une relation d'orientation des axes du cristal de la nouvelle phase à celles du cristal d'origine. Il semble que le pseudo-morphisme va jusqu'à la cristallisation de corindon (composé final lors de la calcination). La morphologie de base de la gibbsite est tabulaire pseudo-hexagonale (plaquettes hexagonales) Fig.56. de taille micrométrique; ces cristaux sont nommés gibbsite tabulaire.

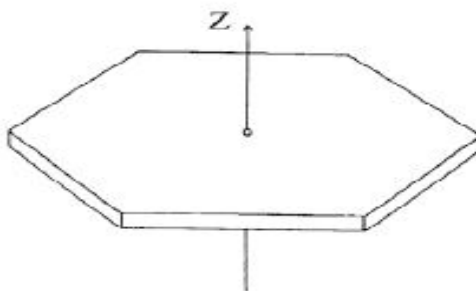


Fig.56 : Cristal de gibbsite [7]

Le MET sur la Fig.57. Montre la morphologie de surface de la gibbsite brute de réception.

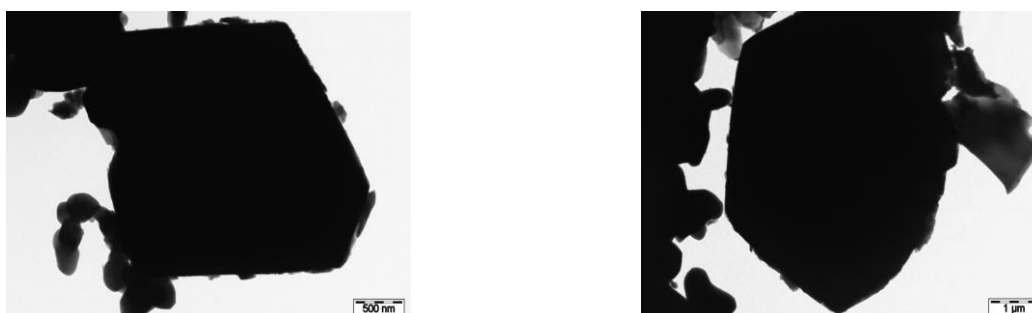


Fig. 57 : Image au microscope MET de la gibbsite brute de réception

1.1.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB/EDX OU EDS)

La Fig. 58 a, b, c prise par microscopie électronique à balayage des cristaux de gibbsite montre que leurs morphologie est en forme de plaquettes. La figure 58 c donne une forme qui est plutôt différentes (grains plus petits) dont nous donnerons les analyses ultérieurement.

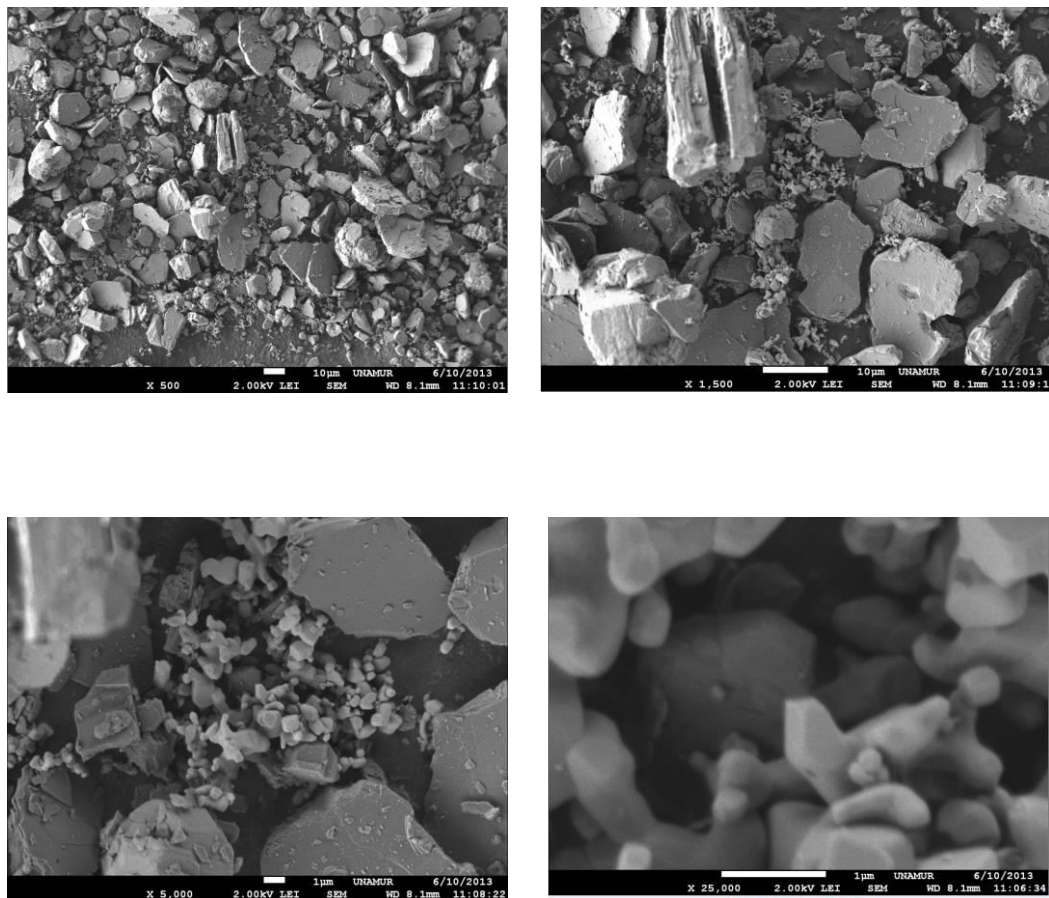
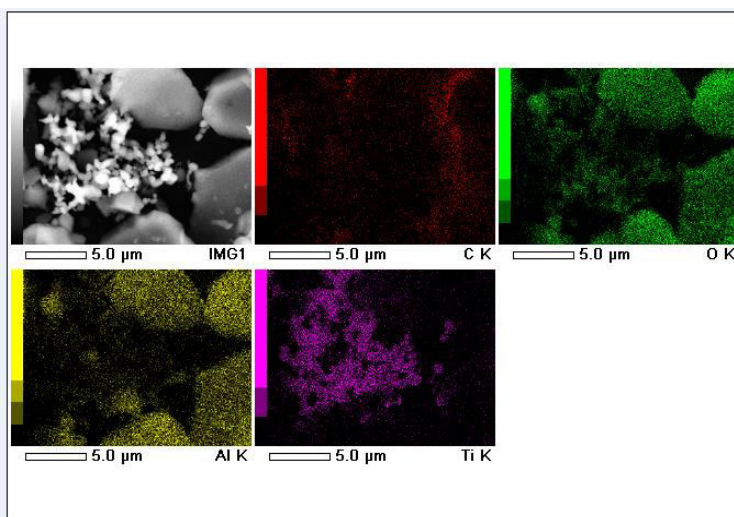


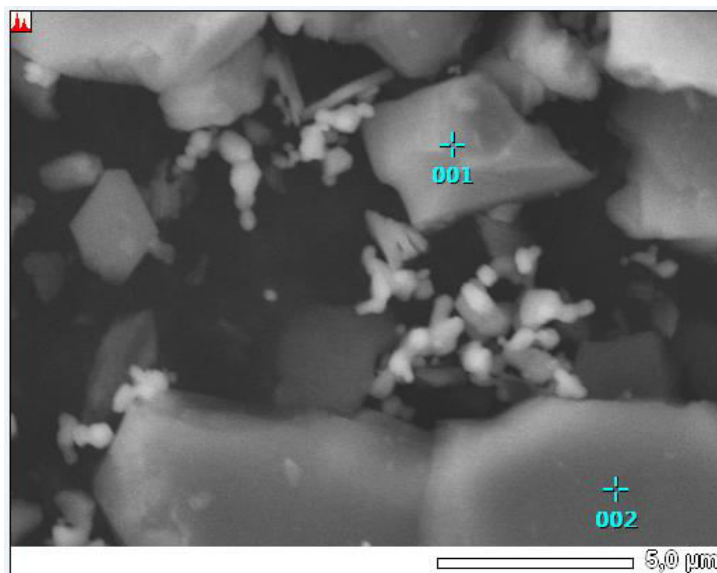
Fig. 58 : Poudre de gibbsite à divers grossissements (a), (b), (c) et (d).

Les analyses qualitatives au MEB/EDX montrent que cette gibbsite est composée principalement des éléments Oxygène et Aluminium. Toutefois il est à remarquer qu'une quantité non négligeable de titane (sous forme oxydée) est présente dans cet hydroxyde.

En effet les figure 59 a et 59 b montrent qu'en plus des cristaux bien identifiés au départ (ceux de la gibbsite), il existe des grains de dimensions plus petites composés très riches en titane.



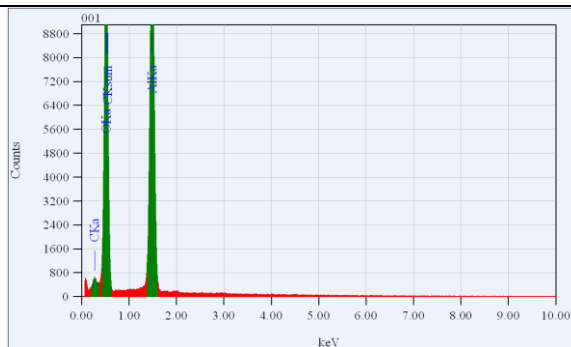
(a)



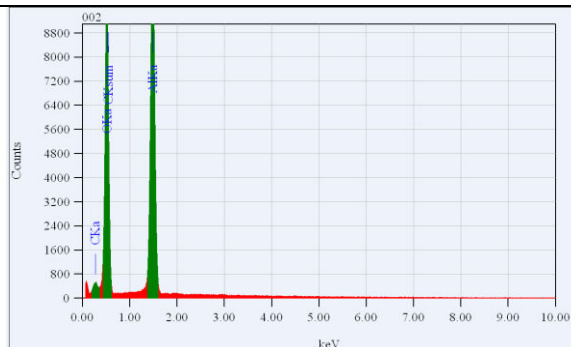
(b)

Fig. 59 : Images MEB avec analyses X des divers éléments présents dans le composé d'hydroxyde (a), et image MEB sur les précipités riches en titane (b).

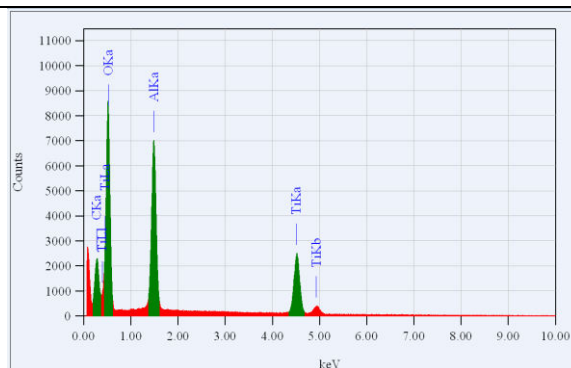
Les observations faites en figures 59 et figure 60 sont étayées par les spectres d'analyses EDX (figures 60) qui montrent bien que certaines parties de la gibbsite peuvent renfermer des particules riches en titane. Afin de comprendre la présence de cet élément, il faudra remonter à l'origine de fabrication de cette gibbsite (procédé Bayer) [3]. En effet le produit de départ étant la Bauxite, ce minéral naturel est composé de 45-60 % Al_2O_3 , 3-25 % Fe_2O_3 , 4-9 % SiO_2 , 2-4 % TiO_2 . Ce dernier composé (TiO_2) peut se retrouver dans le produit final sous forme d'anatase ou de rutile.



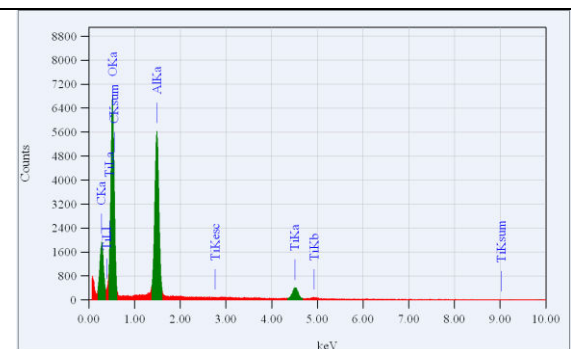
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.60 :Spectres EDX (a), (b), (c), et (d), de diverses analyses effectuées sur la gibbsite brute
 Les tableaux 9 a, b, c, et d donnent les compositions chimiques obtenues par analyses EDX :

Tab. 9 a :

ZAF Method Standard less Quantitative Analysis Fitting Coefficient : 0.1782								
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	7.85	0.28	11.45				1.5753
O K	0.525	64.46	0.20	70.57				78.4399
Al K	1.486	27.69	0.15	17.9819.9848				
Total		100.00		100.00				

Tab. 9 b:

ZAF Method Standard less Quantitative Analysis Fitting Coefficient : 0.1782								
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	8.14	0.27	11.96				1.6201
O K	0.525	62.38	0.18	68.77				76.2388
Al K	1.486	29.48	0.15	19.27				22.1411
Total		100.00		100.00				

Tab. 9 c:

ZAF Method Standard less Quantitative Analysis Fitting Coefficient : 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				

Tab. 9 d:

ZAF Method Standard less Quantitative Analysis Fitting Coefficient : 0.3642								
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	20.89	0.18	29.72				11.3813
O K	0.525	55.00	0.39	58.76				57.6654
Al K	1.486	10.54	0.17	6.68				11.9870
Ti K	4.508	13.57	0.41	4.84				18.9663
Total		100.00		100.00				

1.2. Cas des phases de transitions induites calcination de la gibbsite

1.2.1. Analyse par couplage des analyses thermiques (ATD/TG)

En thermogravimétrie dans la Figure 61, 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 environs de 1000 K. Les courbes TG et DTG sont indiqués par des lignes continues et en pointillés, respectivement. Les allures TG-DTG peut être interprétée comme suit :

La décomposition gibbsite se déroule en plusieurs étapes. a une température légèrement au-dessus de 470K, la boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$ apparaît. Dans la gamme de 473 à 555 K, seule une petite perte de poids est observée (environ 5 %). Cela est dû au fait que toute l'eau est libérée. Lorsque la température augmente au-dessus de 555 K, les particules de gibbsite secondaires se brisent, libérant de la vapeur d'eau. Cela se manifeste par la perte de poids rapide sur la courbe TG de gibbsite (~ 18 % entre 555 et 628K). Jusqu'à la température de fin de la troisième pic DTG (608 K), la perte de poids cumulatif de l'échantillon atteint (~ 23,9 %), ce qui a approché la perte de poids théorique à partir de la conversion de $\text{Al}(\text{OH})_3$ à $\text{AlO}(\text{OH})$ (23,09 %). La formation de boehmite se produit lorsque la calcination entre 473 et 673 K (voir Fig. 61). Le pic DTG avec des maxima à (~ 787 K) (environ 32% de perte de poids) de l'échantillon est dû à la formation $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. 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 [1].

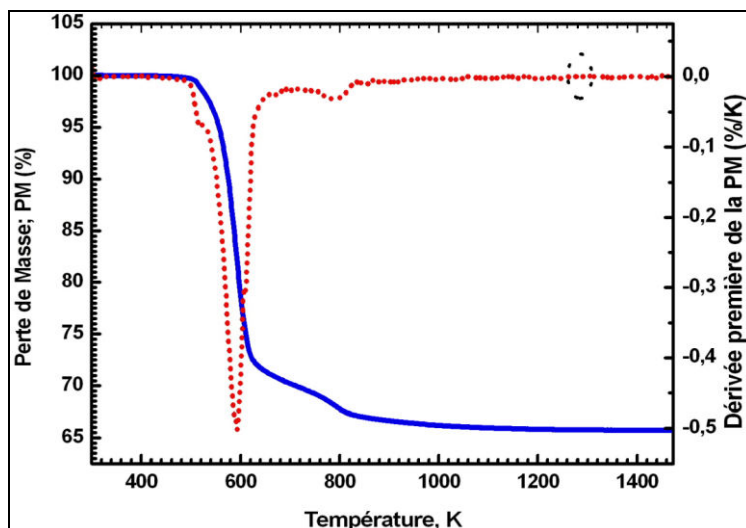
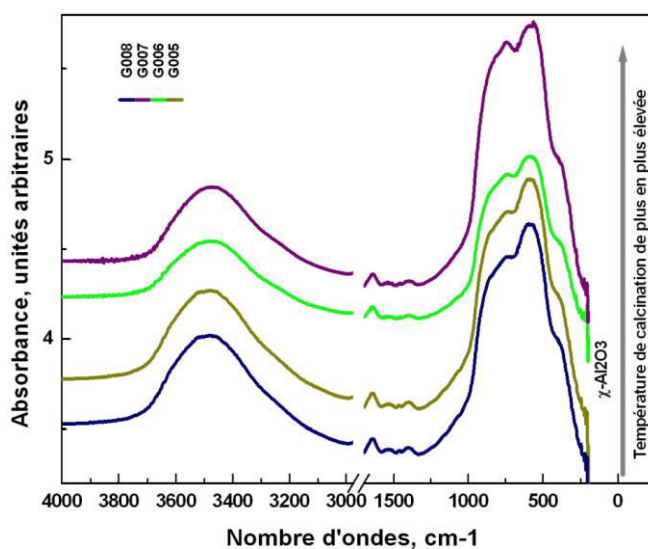


Fig. 61: Courbe thermogravimétrique (TG) pour la gibbsite à $10\text{C}^\circ/\text{min}$.

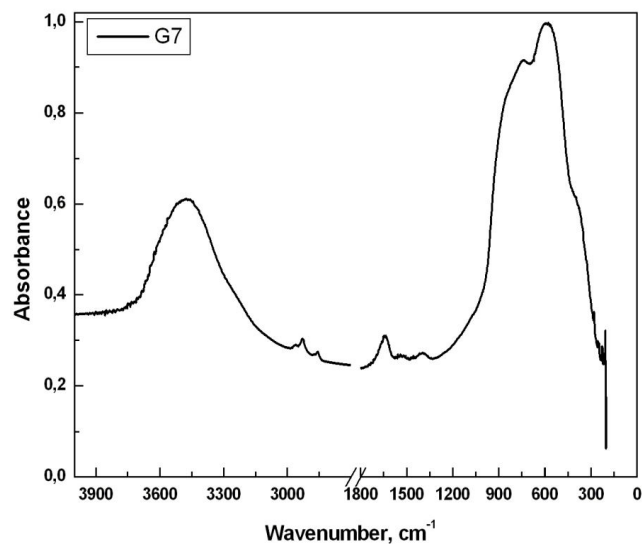
1.2.3. Cas d'Alumine- χ (calcination à $773\text{-}1073\text{K}$ ou $500\text{-}800\text{C}^\circ$)

1.2.3.2. Analyse par infrarouge (FTIR)

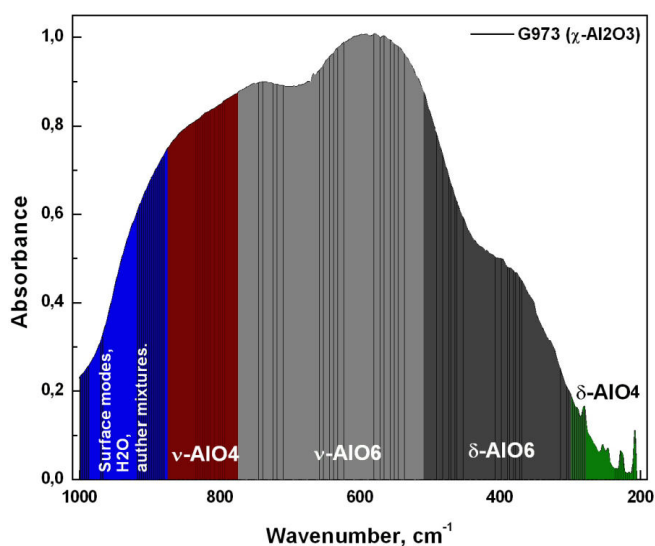
Il est précisé que la structure de l'alumine χ contient des quantités appréciables d'ions hydroxyle de plus est mal cristallisée. En raison de ces informations, il apparaît que son spectre de FTIR Fig.62. Ressemble à une bande large s'étendant sans résolution aucune de 300 à 950 cm^{-1} avec une absorbance maximale à environ 609 , 731 et 834 cm^{-1} . Les spectres FTIR entre 500 C° et 800 C° sont assez similaires et indiquent une présence essentiellement d'alumine χ . Le spectre FTIR à 900 C° correspond à un mélange de χ et de κ , l'apparition de cette phase se manifeste par de nombreux pics fins.



(a)



(b)



(c)

Fig. 62 : Spectres FTIR de l'alumine chi (a), dans la gamme de nombre d'onde 4000-200cm-1 (b), et dans la gamme de nombre d'ondes 1000-200 cm-1 (c).

1.2.3.3. Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

Très tôt, à 300 C°, les cristaux de gibbsite ont été caractérisés. Ainsi les microcristaux de gibbsite sont dehydroxilés en boehmite et les formes originales des cristaux sont maintenues, en formant la boehmite pseudo morphie. La surface des plaques n'est plus lisse; cette étape constitue la première étape de nucléation de la série d'alumine chi, caractérisé par l'apparition de la granularité, mais mieux à 500/600 C°, à l'intérieur des plus minces plaques hexagonales (pseudo-morphes), un arrangement peut être observé des granulés dans un des motifs hexagonaux Fig.63 abc et d donnant l'apparence d'une structure en mosaïque pour les pseudo-morphes.

L'agencement est encore visible à 800 C° et 900 C°, mais il n'est pas facilement observable dans des plaques épaisses ou à des températures plus élevées en raison de l'augmentation de la taille des particules[21, 22, 23, 24, 25, 26].

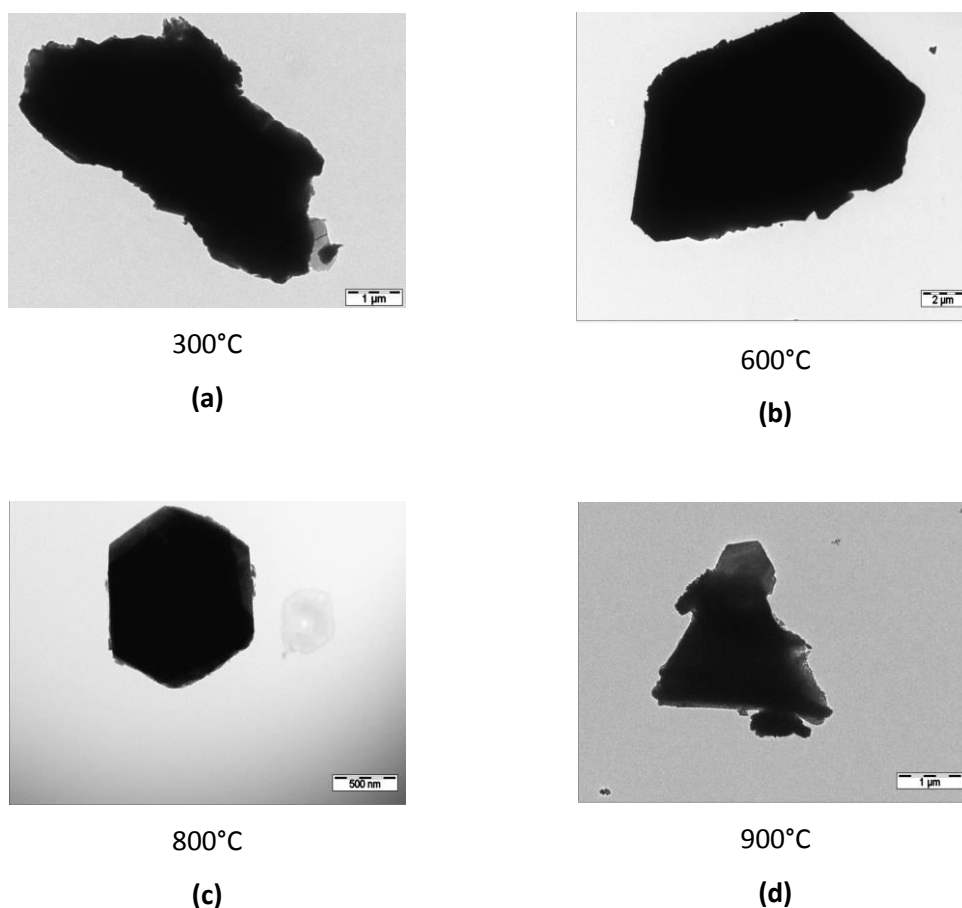


Fig. 63: Les micrographies MET des cristaux, (a); de la gibbsite+boehmite, (b,c); l'alumine chi sous forme de plaques hexagonales, probablement pseudo-morphiques après calcination des cristaux gibbsite, et (d); alumina chi+kappa.

1.2.4. Cas d'Alumine- χ + alumine- κ (calcination à 1173K ou 900C°)

A 1173K, avec une large réflexion supplémentaire on observe ce qui est dû au début de formation κ -Al₂O₃. a partir de Fig. (64), κ -alumine est formé uniquement à partir de la phase de chauffage de χ -alumine, et la structure cristalline de κ -alumine est bien connu[27, 28]. Pour la gibbsite chauffée à l'air à 1173,1273et1373K, la phase κ est prévu Fig. (64). La phase κ -alumine est orthorhombique. Les atomes d'aluminium occupent les sites octaédriques et tétraédriques. Le nombre des atomes

d'aluminium tétraédriques et octaédriques dans une unité est 12 et 4, respectivement[27, 28, 29, 30, 31,32, 33].

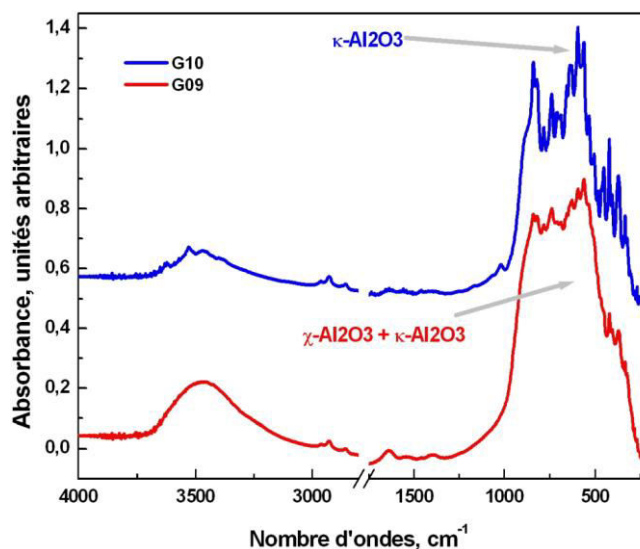


Fig. 64 : Spectres FTIR de la gibbsite traitée thermiquement à 900°C (γ -Al₂O₃ + κ -Al₂O₃) et 1000°C (κ -Al₂O₃).

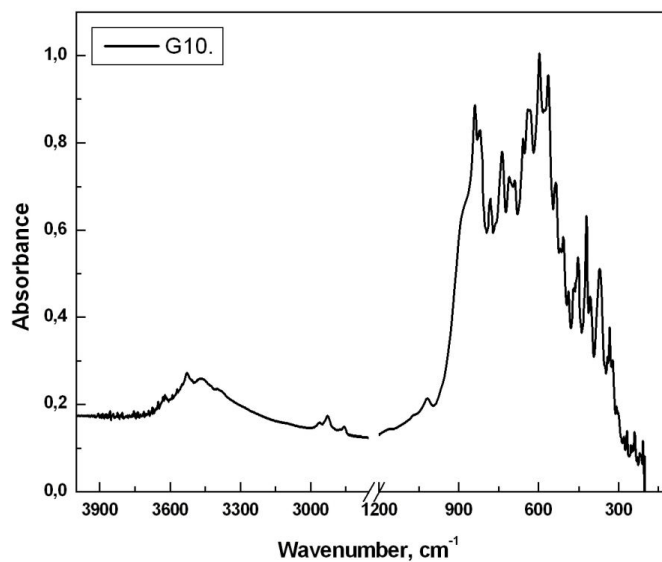
1.2.5. Cas d'Alumine- κ (calcination à 1273 – 1373K ou 1000-1100C°)

1.2.5.2. Analyse par infra rouge(FTIR)

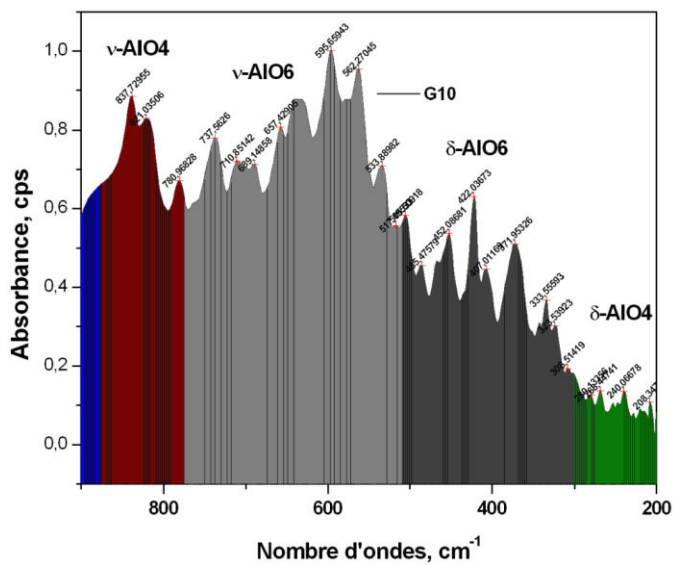
Le spectre FTIR de la forme kappa seul est visible sur la figure 65, après un traitement de calcination de 4 h à 1000 C°, il présente de nombreuses bandes avec des fenêtres de transmission. Le spectre infrarouge de kappa est fait de nombreux pics vibratoires qui sont répartis de manière uniforme de 200 à 1000 cm⁻¹. Ces pics correspondent à la présence des groupes AlO₆ et AlO₄ et leurs modes de vibration qui sont présents dans des alumines de transition. Cette signature est caractérisée par un grand nombre de pics. Cette courbe peut être divisée en régions d'énergie comme suit[34]:

- La région d'énergie de 200 à 450cm⁻¹, la flexion AlO₄(δ).
- La région d'énergie de 440 à 650 cm⁻¹, est dominée par des contributions mixtes de flexion et d'élongations des unités AlO₆(δ).
- La région d'énergie de 650 à 750 cm⁻¹, est dominée par les élongations attribuées aux unités AlO₆(ν), en bon accord avec les structures des autres d'alumines.

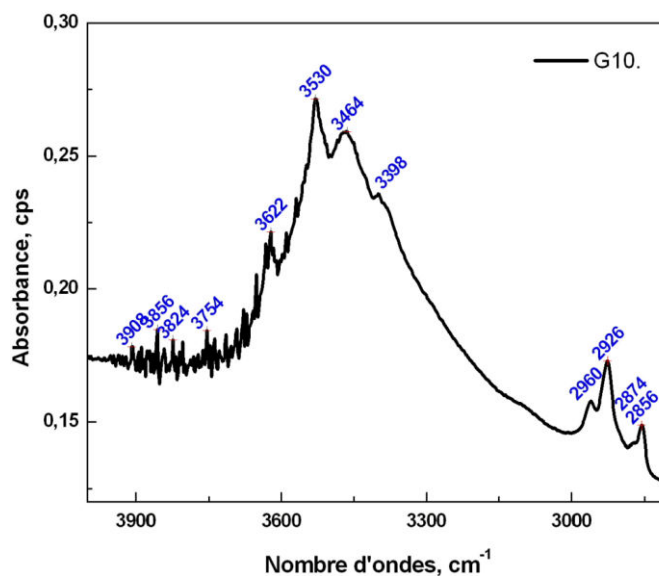
- La région s'étendant de 790 à 900 cm^{-1} est attribuée aux modes d'élongations des unités $\text{AlO}_4(\delta)$, de plus une présence résiduelle de l'alumine- γ peut provoquer la présence de modes supplémentaires dans cette région.
- Enfin, une petite quantité des OH de la gibbsite initiale est toujours présent comme en témoigne la présence de petites bandes attribuées à Al-OH ou OH vers 1016 cm^{-1} .



(a)



(b)



(c)

Fig. 65 : Spectres FTIR de l'alumine kappa dans la gamme de nombre d'onde 4000-200cm-1 (a), 1000-200 cm-1 (b), et dans la gamme de nombre d'ondes 2800-4000 cm-1 (c).

1.2.5.3. Analyse par microscope électronique à transmission (MET)

La figure 66 est un MET d'un cristal d' Al_2O_3 -kappa: il possède un contour irrégulier et il montre un développement de la porosité interne ; apparaissant comme des trous, ont été formés, probablement de la coalescence de plusieurs micropores. Elle a un contour irrégulier, différents de ceux de l'alumine chi. Les particules sont des agglomérats des empilements des plaques de différentes tailles et de profil très irrégulier.

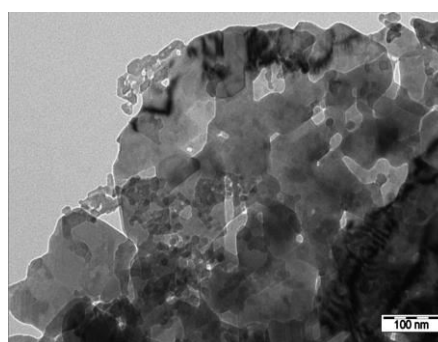
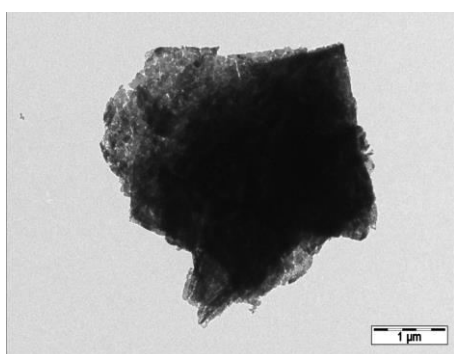


Fig. 66 : Images MET de l'alumine kappa

1.2.6. Cas d'Alumine alpha (calcination à 1473K ou 1200C°)

1.2.6.2. Analyse par infrarouge(FTIR)

Les positions des bandes expérimentales (cm-1) d'alumine formé à partir de la gibbsite calcinée pendant 4 h à 1473 K ($\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$), avec leurs affectation (D; Al-O déformation, E; Al-O élongation).Fig.67.

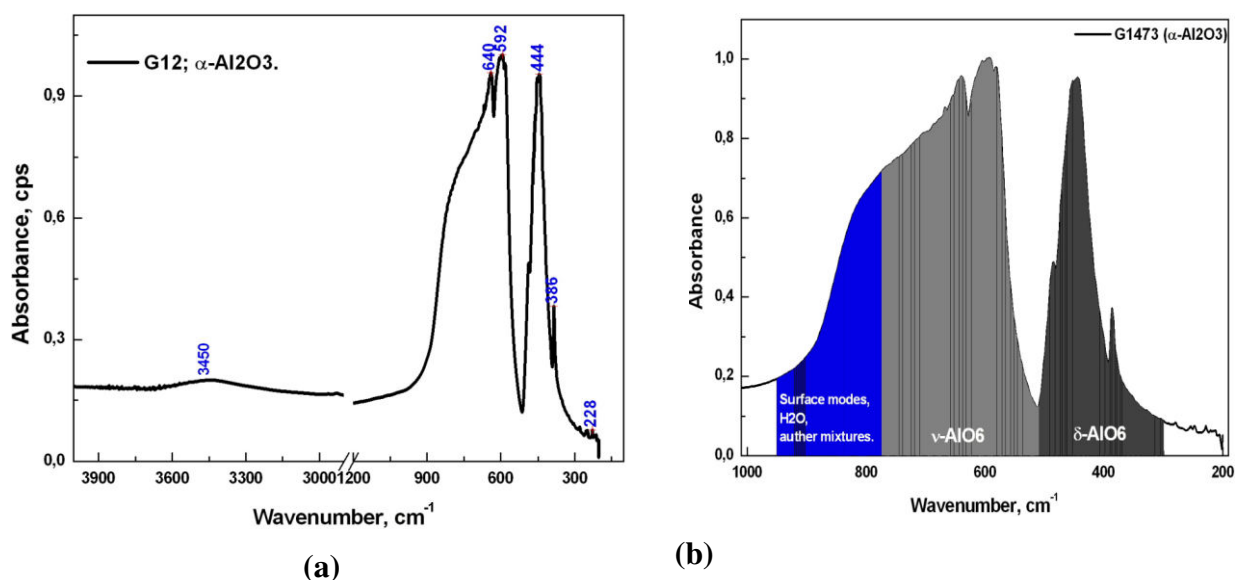
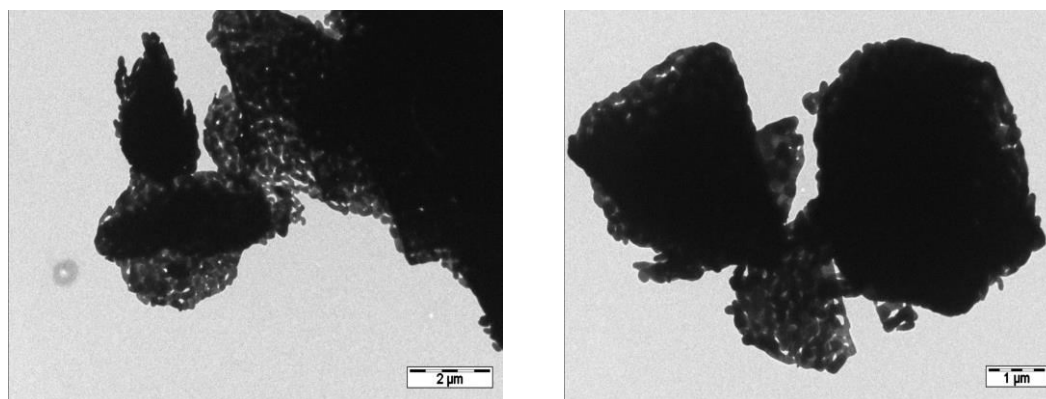


Fig. 67 : Spectres FTIR de l'alumine alpha dans la gamme de nombre d'onde 4000-200cm-1 (a), et dans la gamme de nombre d'ondes 1000-200 cm-1 (b).

1.2.6.3. Analyse par microscope électronique à transmission (MET)

A 1200 C°, les cristaux d'alumine alpha présente l'aspect de grains produit de frittage, la formation de pores, de la croissance et de recristallisation en particules et de plaques rondes, avec de nombreux formants des angles 120 °.Fig.68.



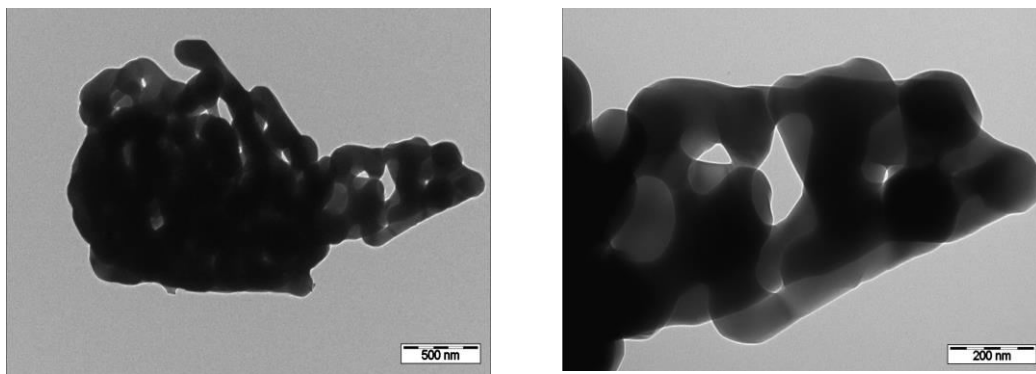


Fig.68 : images MET de l'alumine alpha.

1.2.6.4. Analyse par microscope électronique à balayage (MEB/EDX OU EDS)

A 1473K, seule l'alumine alpha est présente. Pour la transformation $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, les plans d'oxygène pré-emballés sont conservés au cours de cette modification, mais la séquence d'empilement est modifiée de ABAC comme dans $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ à ABAB comme dans $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [32, 33, 34]. Les images MEB en figure 69, montrent la morphologie des cristaux frittés.

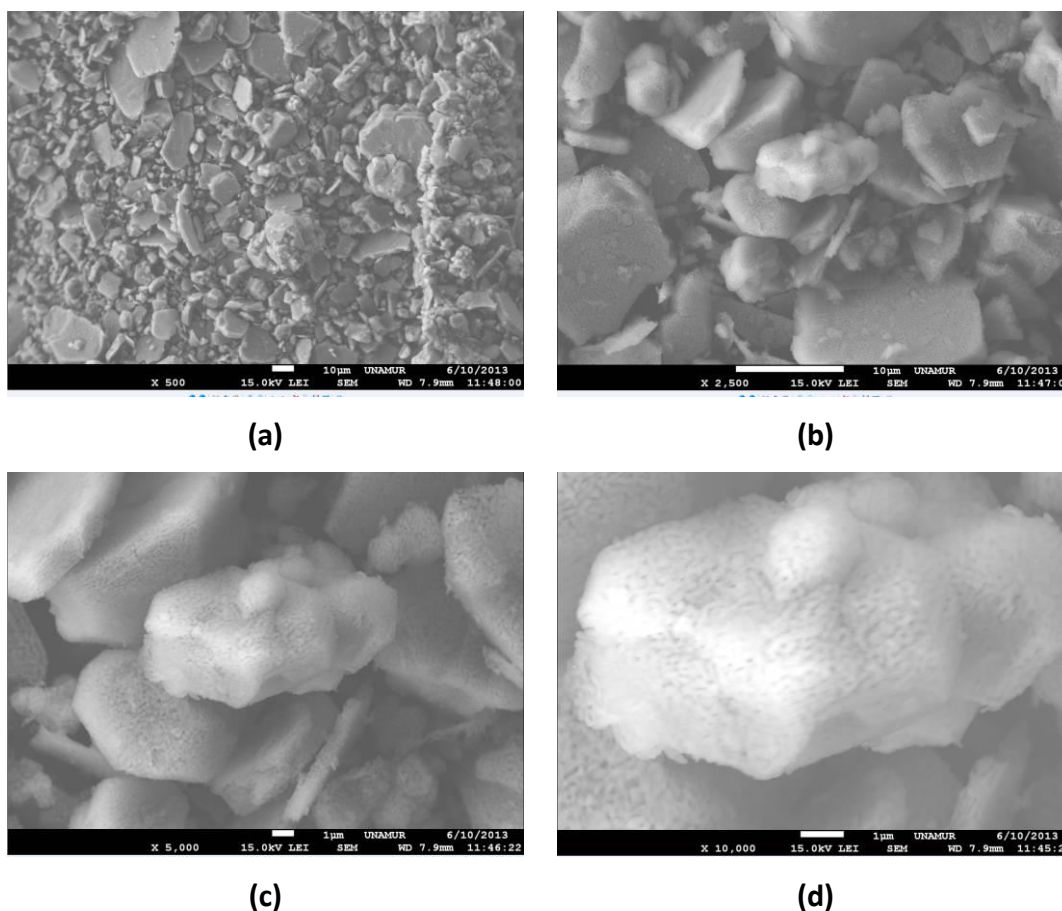


Fig. 69: Poudre de l'alumine alpha à divers grossissements (a), (b), (c) et (d).

La composition de l'alumine alpha obtenue après calcination de la gibbsite à 1200°C durant 4 heures est donnée sur le tableau .3.ci-dessous:

Tab. 10:Compositions chimiques de l'alumine alpha

ZAF Method Standard less Quantitative Analysis Fitting Coefficient : 0.1782								
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	5.85	0.38	9.20				0.9632
O K	0.525	51.84	0.22	61.19				63.0986
Al K	1.486	42.31	0.15	29.61				35.9382
Total		100.00		100.00				

Des analyses EDX sont représentés en figures 70:

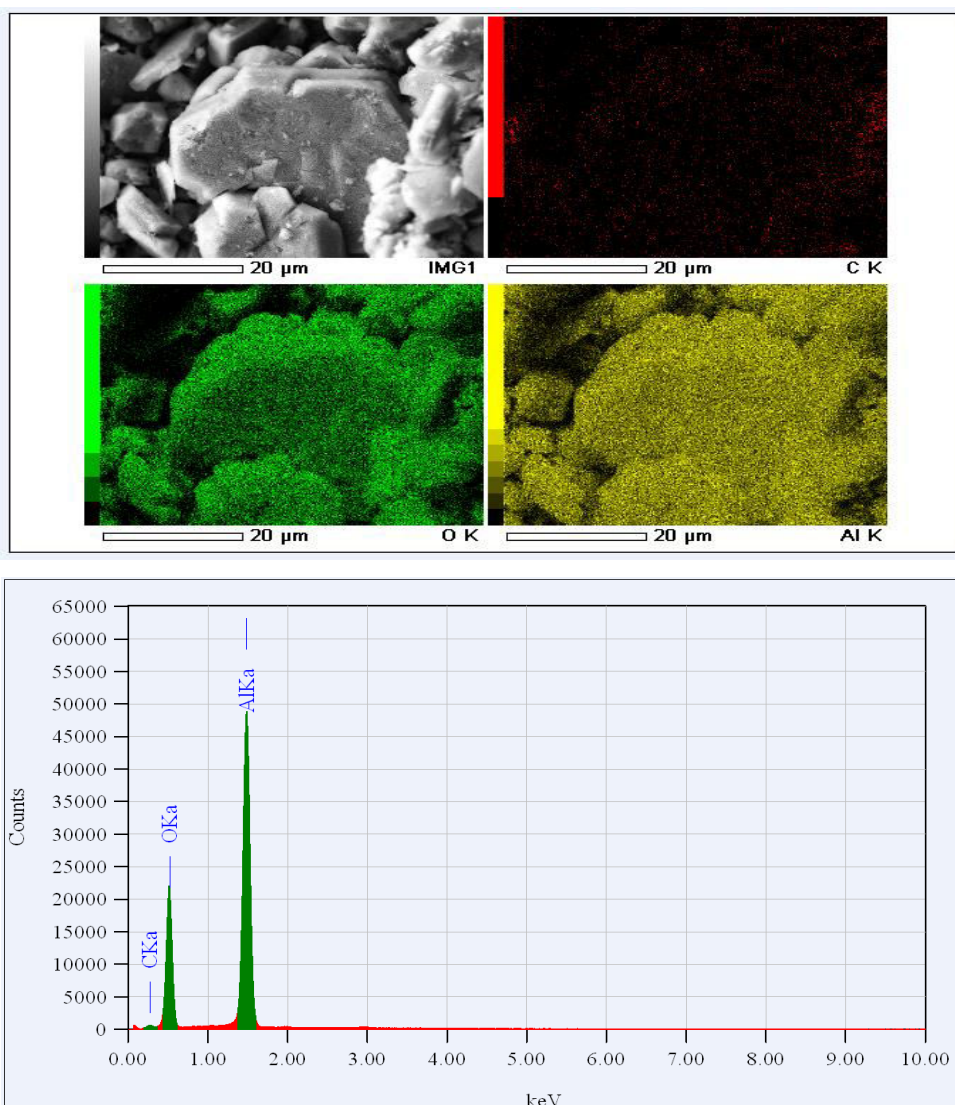


Fig. 70:Images MEB avec analyses X des éléments présents (a), et spectre EDX d'analyses de l'alumine alpha

2. Analyses par spectroscopie à résonance magnétique à angle magique²⁷AIMAS RMN, de l'évolution des phases lors de la calcination de la gibbsite :

2.1. Partie I : Résultats de caractérisation par spectroscopie²⁷AIMAS RMN

Les informations sur l'occupation relative des sites d'aluminium tétraédriques et octaédriques dans les aluminés ont été obtenues en utilisant la spectroscopie à résonance magnétique ²⁷Al RMN MAS à l'état solide. Les gammes de déplacement chimique de l'aluminium dans les différentes coordinations avec l'oxygène (ou groupes hydroxyles) sont typiquement donnée par le shift δ en ppm. Ce shift est compris entre 10 et 20 ppm pour l'aluminium pour les coordinations octaédriques (AlO_6), de 30 à 40 ppm pour l'aluminium à coordination pentaédrique (AlO_5) et de 50 à 80 ppm pour l'aluminium à coordinations tétraédriques (AlO_4) [43,44,45,46,47]. Ainsi, la technique ²⁷Al RMN peut, en principe, être très utiles pour suivre les évolutions des rapports tétraédriques / octaédriques dans les aluminés de transition en fonction du traitement thermique. Les Fig. 71 et 72 montrent les spectres ²⁷Al RMN MAS de la gibbsite non traitée et traitées thermiquement. Les principales remarques sur les allures de ces pics concernent leurs **symétries**, leurs **positions** et leurs **élargissements**.

2.1.1. Occupations relative des sites d'aluminium de La gibbsite en fonction de la température de calcination :

2.1.1.1 La gibbsite non traitée et traitée thermiquement sous l'air à 373 K :

Les spectres de la gibbsite (non traité) tel que reçue notée G298, G373 et G473 sont présentés dans la Fig. 71, a et b. Pour les trois échantillons les pics sont localisés vers δ (~8.60 ppm) et on constate des épaulements vers δ (~1.94 ppm). Ces résultats sont en bon accord avec la littérature [44]. Cette position de pic est compatible avec les groupes AlO_6 des états octaédriques ; à 100% d'occupation, qui est conforme avec les résultats des études de diffraction X.

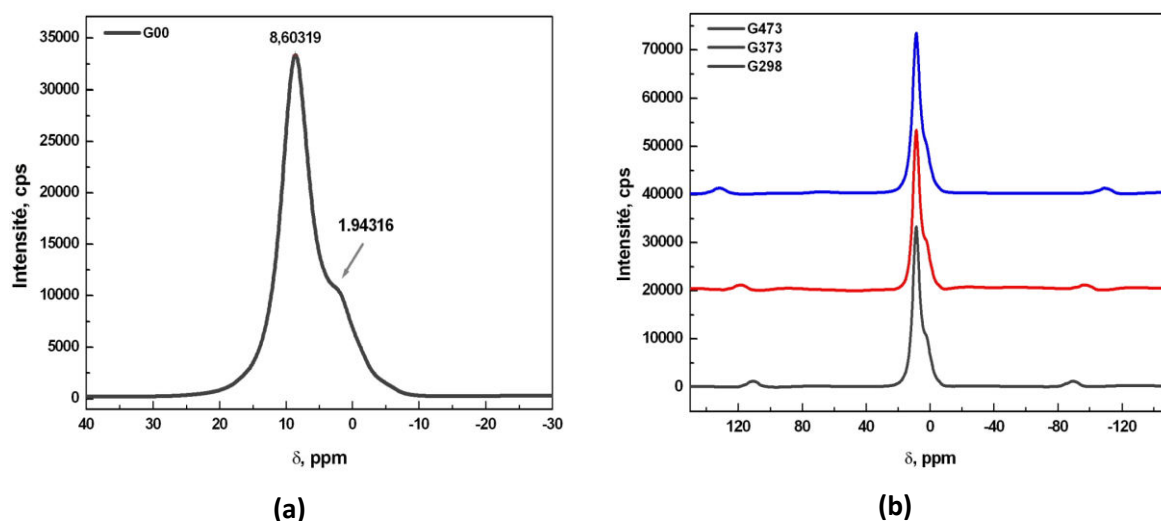


Fig.71: Spectres RMN MAS²⁷Al de gibbsite non traitée (a), et traitée thermiquement dans l'air de 298,373 et 473 à 873K (b)

2.1.1.2. La gibbsite traitée thermiquement sous l'air entre 473 K et 1173 K:

A partir de la température de calcination de 473 K, apparaît les pics correspondants à la formation des groupes AlO_4 ; groupes caractéristiques de la formation et présence des alumines de transition. L'intensité de ce pic localisé vers δ (~ 66 ppm) est relativement faible comparativement au pic relatif aux groupes AlO_6 localisé vers δ (~ 9 ppm). Il est à remarquer que la largeur de ces pics entre 473 K et 1173 K est plus grande comparativement à ceux de la gibbsite non traitée. Les pics sont asymétriques et plutôt larges.

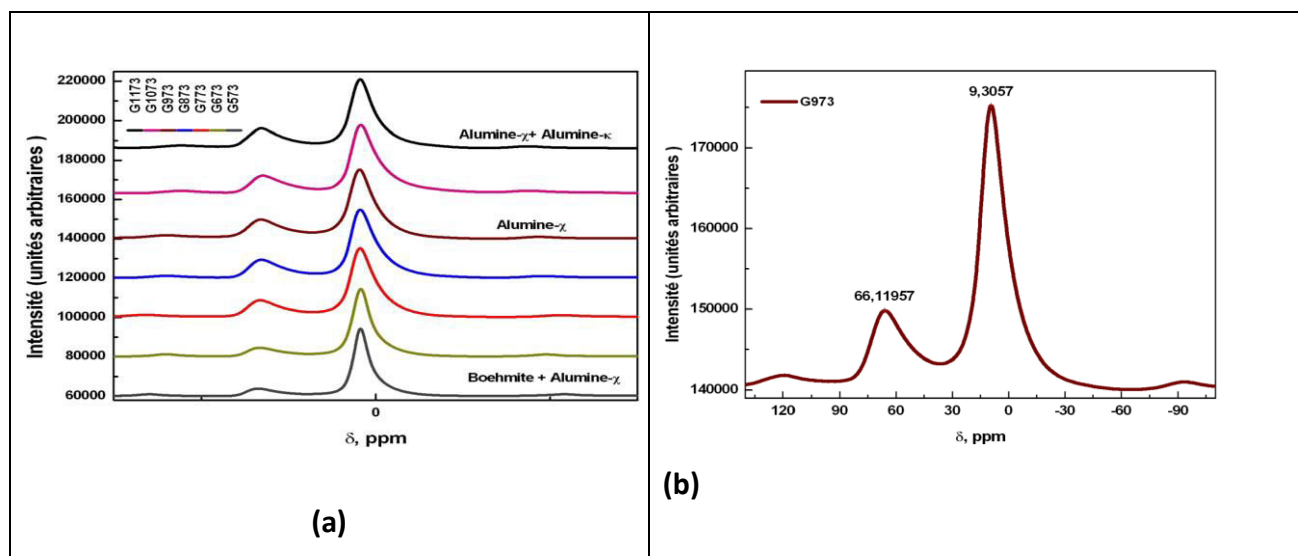


Fig. 72: Spectres RMN MAS²⁷ Al de gibbsite traitée thermiquement dans l'air entre 573 et 1173 K (a), et à 973 K (b)

2.1.1.3. La gibbsite traitée thermiquement sous l'air à 1273 K et à 1373 K l'alumine- κ :

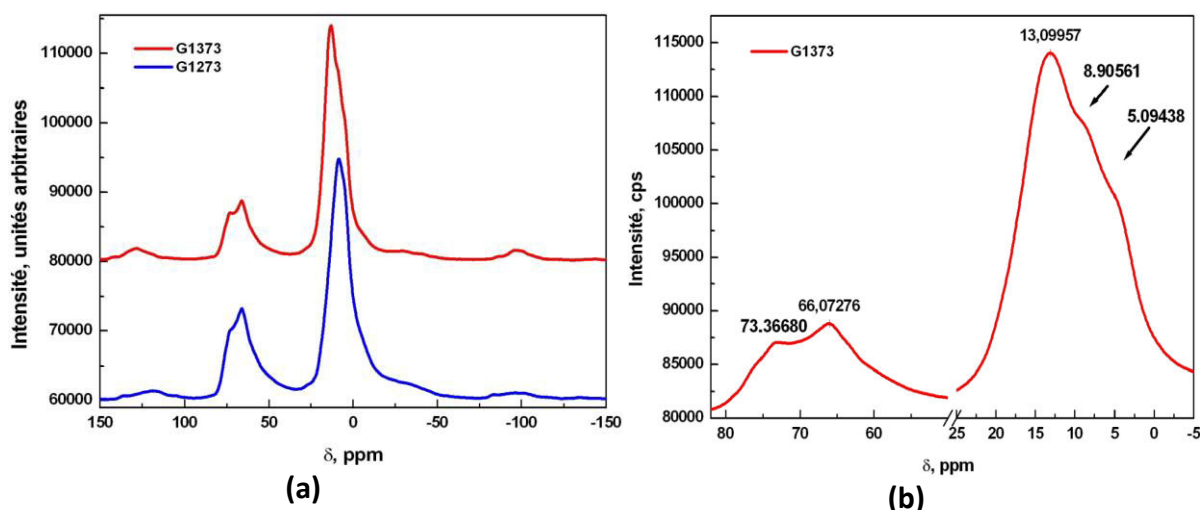


Fig. 73: Spectres RMN MAS²⁷ Al de gibbsite traitée thermiquement dans l'air à 1273 K et 1373 K (a), et à 1373 K (b)

plus basses. En effet ceux semblent plus complexes présentant des positions de pics plus importantes en nombre, ainsi dans la zone entre 50 et 80 ppm- correspondant aux groupes AlO_4 ; nous localisons des pics donnés vers δ (~ 66 ppm) et δ (~ 73 ppm). Tandis que dans la zone entre 0 ppm et 20 ppm ; nous localisons trois pics donnés vers δ (~ 13 ppm), δ (~ 9 ppm) et δ (~ 5 ppm) ces valeurs correspondent à la présence des groupes AlO_6 . A préciser que dans cet intervalle de température, nous avons l'alumine- κ à 1273 K et ensuite l'alumine- κ + l'alumine- α à 1373 K [50].

2.1.1.4. La gibbsite traitée thermiquement sous l'air à 1473K (l'alumine - α) :

La formation du cristal Al_2O_3 - α (corindon) est clairement indiquée dans le spectre ^{27}Al MAS RMN (Fig.74). Comme indiqué dans la littérature et en conformité aux résultats des autres expériences (XRD, FTIR, XPS) le spectre correspondant à cette phase et caractérisé par sa finesse, sa symétrie, et son positionnement δ (13.75 ppm) correspondant à la présence de 100% de groupes AlO_6 .

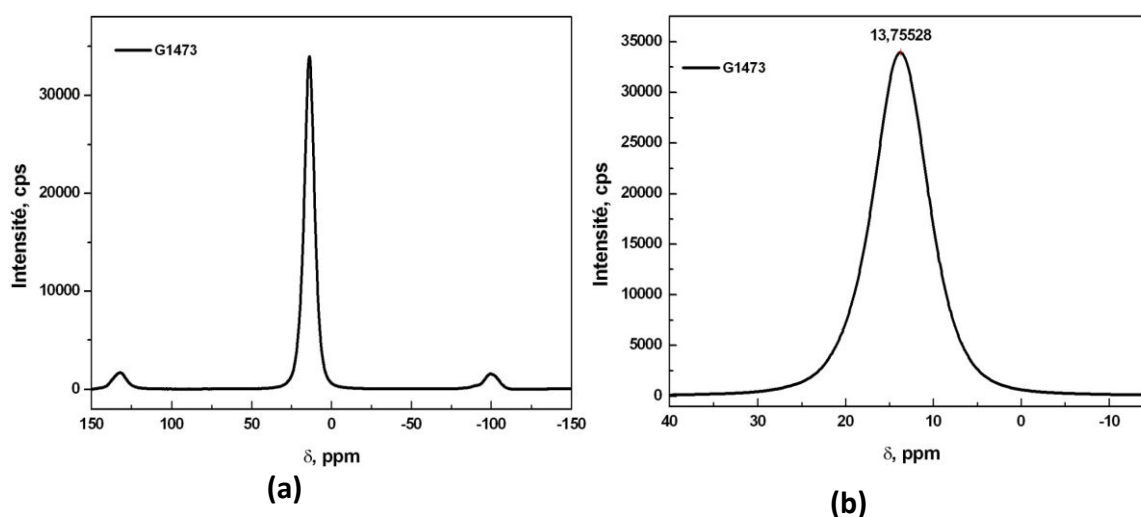


Fig. 74: Spectres RMN MAS ^{27}Al de gibbsite traitée thermiquement dans l'air à 1473 K (a), et (b)

2.2. Partie II : Calcul du rapport $\text{AlO}_4/\text{AlO}_6$ dans les aluminés de transition

En intégrant les aires des pics, le rapport des groupes AlO_4 tétraédriques / AlO_6 octaédriques été déterminé. Le pourcentage de teneur AlO_4 en fonction de la température de calcination est représenté à la Fig.75, il ne varie pas de manière significative entre 750 et 1200K. La proportion de sites tétraédriques es ($\sim 22\%$) et ($\sim 27\%$) en χ - Al_2O_3 et en κ - Al_2O_3 , Respectivement. Le pourcentage d'unités AlO_4 dans les aluminés de transition suit le même comportement que le rapport d' Al/O [50].

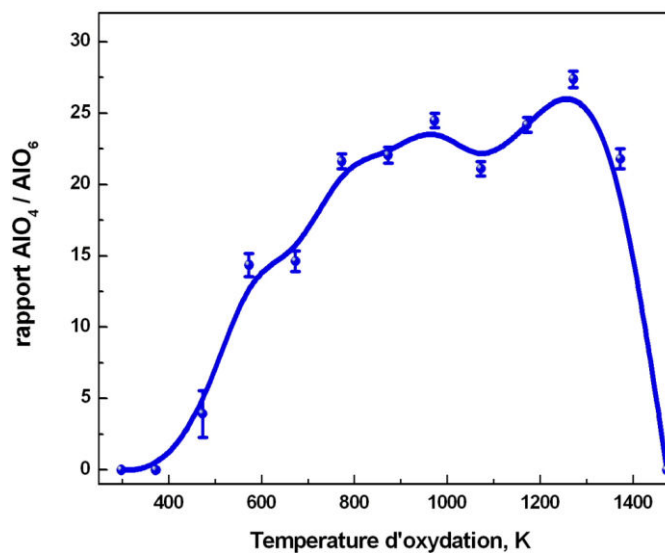


Fig.75: Pourcentage des unités AlO₄ / AlO₆ en fonction de la température de calcination de la gibbsite.

***CONCLUSION
GÉNÉRALE***

Conclusion générale

La Gibbsite a été calcinée de 300 à 1473K (100°C à 1200°C), et la relation entre la température de calcination et divers paramètres intrinsèques de ces composés a été examinée par différentes techniques pour expliquer leur rôle dans les transformations conduisant à la formation des alumines de transition et, finalement, à l'alumine alpha.

Gibbsite non calcinée et calcinée :

La gibbsite renferme une quantité d'oxyde de **titane** qui est répartie de manière non homogène (ce minéral provient de la **bauxite** utilisée pour la fabrication de cette gibbsite),

En plus une faible quantité de **Na** est analysé dans certaines poudres calcinées, cet élément provient du **procédé Bayer** utilisé pour la fabrication de la gibbsite,

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

Gibbsite → **Boehmite** + γ - Al_2O_3 → γ - Al_2O_3 → γ - Al_2O_3 + κ - Al_2O_3 → κ - Al_2O_3 → κ - Al_2O_3 + α - Al_2O_3 → α - Al_2O_3 . Les tailles des cristallites des divers alumines ont été calculées par la formule de Debye-Scherrer, celle de l'alumine χ est inférieure à 10nm.

Les analyses par Spectroscopie FTIR, permettent de suivre les transformations subies par la gibbsite et présentent un accord parfait avec les résultats de diffraction par rayons X. Ces résultats nous permettent ainsi de connaître les signatures FTIR des divers oxydes et hydroxydes et leur mélange. De plus la présence des groupes OH et H₂O ainsi que les évolutions de ceux-ci lors du chauffage, sont clarifiés.

Les informations sur l'occupation relative des sites d'aluminium tétraédriques et octaédriques dans alumines a été obtenue en utilisant la technique d'analyses ²⁷AIMASRMN. Les résultats confirment la présence des unités AlO₆ pour la gibbsite (avec un pic pas vraiment symétrique) et pour l'alumine alpha (avec un pic symétrique), et la présence des unités AlO₆ et AlO₄ pour les alumines de transition.

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

ANNEXE

Annexe .1.

<i>Alumines</i>	<i>Symboles</i>
<i>Alumine alpha</i>	$\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$
<i>Alumine gamma</i>	$\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$
<i>Alumine êta</i>	$\eta - \text{Al}_2\text{O}_3$
<i>Alumine delta</i>	$\delta - \text{Al}_2\text{O}_3$
<i>Alumine thêta</i>	$\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$
<i>Alumine kappa</i>	$\kappa - \text{Al}_2\text{O}_3$
<i>Alumine rho</i>	$\varepsilon - \text{Al}_2\text{O}_3$
<i>Alumine khi</i>	$\chi - \text{Al}_2\text{O}_3$

Annexe .2.

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

Annexe .3.

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

***RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES***

Les références

Les références de l'introduction générale

- [1]RENAUDIN, G., *Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium: la bayerite*, in Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux. 1998, Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1. p.7.
- [2]TISSERAND, C., *Etude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de surface de deux formes cristallographiques d'alumines : influence de différents paramètres tels l'humidité ou le dopage en magnésie*, in Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés. 2007, Institut national polytechnique de toulouse. p. 3.
- [3] R. S. Zhou, R. L. Snyder, *Structures and transformation mechanisms of the 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 1et 2chapitres

- [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 a l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'evolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra pure*, these doctorat, l'institut national des sciences appliquees de lyon, Soutenue le 4 Décembre 2003
- [9]DUBOIS, M., *Modelisation mathematique 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*, Acta Cryst. B47 10 July 2013, Pages 22-28

Références bibliographiques

- [3] B. WHITTINGTON, D Ilievski, *determination of the gibbsite dehydration reaction pathway at conditions relevant to bayer refineries*, *chemical engineering journal*, 98 (2004),89-97.
- [7] 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.
- [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*, *Acta Cryst. 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, *Struckuren des Hydrargillits und der Zwischenstufen beim Entw-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 transition aluminas Electron microscopy studies*, *Materials research*, 3(2000) 104-114.
- [28] M.L. KRONBERG, *Plastic deformation of single crystals of sapphire: Basal slip and twinning*, *Acta Metall*, 5(1957)507-524.
- [29] S. RUPPI, *Multi-oxide coated carbide body and method of producing the same*, *U. S. Patents* 5, 137, 774, 1992.
- [30] M. HALVARSSON, V. Langer, S. Vuorinen, , *Surface and coatings technology. Determination of the thermal expansion of 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_amsd` 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*, 2nded., Addison-Wesley, Reading, MA (1978)102.

Références bibliographiques

- [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] GIANLUCA Paglia, 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. SchmuÈ cker , H. Schneider , J. McManus , S. Wimperis . *Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite)*. Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 413-421.
- [45] EDWARD W. Hagaman n, JianJiao, BanghaoChen, ZhenMa, HongfengYin, ShengDai. *Surface alumina species on modified titanium dioxide :A solid-state 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.

Résumé

Les changements provoqués par les traitements thermiques sous air (entre 373 K et 1473 K) de la poudre de la gibbsite non traitée, traitée thermiquement, en utilisant la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et les spectres la spectroscopie ²⁷Al de résonance magnétique nucléaire à angle magique (²⁷Al MASRMN). La gibbsite de départ renferme une quantité de TiO₂ provenant de la bauxite, et une quantité de Na provenant du procédé Bayer. Les résultats ont montré les évolutions des unités AlO₄ par rapport aux unités AlO₆, Les variations des rapports Al/O, au cours des calcinations. Les variations des pourcentages d'unités AlO₄ dans les alumines de transition suit le même comportement que le rapport d'Al/O.

Abstract

Changes caused by treatments (thermal and doping) of the gibbsite powder were investigated. Heat treatments were carried out between 373 K and 1473 K. The analysis techniques used are; X-ray diffraction (XRD), the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and the nuclear magnetic resonance magic angle spectroscopy (²⁷Al MAS NMR). The starting gibbsite contains a quantity of TiO₂ from the bauxite, and an amount of Na from the Bayer process. The results showed changes in the AlO₄ units relative to AlO₆ units, during calcinations. Changes in percentages of AlO₄ units in transition aluminas follows the same behavior as the Al / O ratio.

ملخص

تم دراسة التغيرات في مادة الجبسييت (هيدروكسيد الالمنيوم) الناتجة عن المعالجة الحرارية وكذلك عن إضافة كميات صغيرة من اسيتات الزنك عند التسخين في درجات حرارة من ٢٧٣ كلفين إلى ١٤٧٣ كلفين يتحول هذا الهيدروكسيد إلى أكاسيد غير مستقرة و في النهاية إلى أكسيد مستقر (الومين الفا) لهذا الغرض تم استعمال لحيود الأشعة السينية، إصدار ضوئي، الأشعة تحت الحمراء تحويل فورييه الطيفي، التحليل الطيفي وأطياف الرنين المغناطيسي النووي.

- تحصلنا على نتائج جد مفيدة تبين لنا السلوكيات و التغيرات في البارامترات الداخلية للمعدن المستعمل بالنسبة والعلاقات التي تربط بينها وبين درجات الحرارة و الوسط Al/O, AlO₄ التغيرات

DÉDICACES

Je dédie ce travail,

A mon père,

Tu as toujours fais des sacrifices pour moi et tu m'as toujours tendu la main dans les moments difficiles quand j'avais besoin de ton aide. Tu as impatiemment attendu le jour où ce travail sera achevé, le voici accompli. Saches père que je réussirai tant que tu es à mes côtés et je poursuivrai le Chemin que tu m'as tracé même si tu n'es plus là

Retrouves papa dans ce simple travail la force que tu m'as transmise et récolte aujourd'hui le fruit du gain que tu as semé hier.

A ma mère,

Par la grande bonté envers tes enfants, sans te plaindre tu n'a cessé de donner sans attendre de recevoir en retour ; tu ne diffères guère du soleil qui transmet généreusement et infiniment sa douce chaleur.

A toi qui m'avais suivi et aidé tout au long de mes études avec ton amour et ta généreuse tendresse qui m'illuminent la vie que tu m'as tracé même si tu n'es plus là

Toi qui seras et resteras pour moi symbole de courage, de sincérité et d'amour.

Retrouves en ce modeste travail un des fruits de ton sacrifice et de ton dévouement, avec l'espoir de te satisfaire encore plus.

À mon bébé et toujours dans mon cœur rafif bechire

اللهم ارحمهم برحمتك واسكنهم فسيح جناتك

A mes frères: Abd el majid et marouan et kamel a mes sœurs : fatima ; Khadija ; alima ; hanan ; et ma fleur raounak

Pour l'amour, les encouragements et le soutien moral que vous m'avez toujours exprimés. Retrouvez dans ce manuscrit le témoignage de mon profond respect, de ma grande gratitude et éternel amour.

Toute ma famille particulièrement : ami rabiaa ; remaissa ; Karima ; souhila ; rahma ; mounira ; ibtissam et Saâd

A mes meilleures amies messaouda ; hadia ; nariman et amor

A toute la promotion de la chimie fine structurale 2016

A toute les cristallographes

Imen youcef khouidja

DÉDICACE

Je dédie cet humble travail à :

Mes chers parents ;

Vraiment aucune dédicace ne saurait exprimer mon attachement mon amour et mon affection. Puisse dieu tout puissant vous garder et vous procurer santé et bonheur.

Tous mes frères et sœurs.

A Toute ma famille.

Mon amie Imene.

Tous mes ami(e) et mes camarades de classe.

A Tout les étudiants de la promotion 2016/2017.

Tous ceux qui m'ont aidé dans l'élaboration de ce travail.

Manaa messaouda

DÉDICACES

Je dédie cette thèse à ...?

A mon père, Guercif Chabbi

Tu as toujours fais des sacrifices pour moi et tu m'as toujours tendu la main dans les moments difficiles quand j'avais besoin de ton aide. Tu as impatiemment attendu le jour où ce travail sera achevé, le voici accompli. Saches père que je réussirai tant que tu es à mes côtés et je poursuivrai le Chemin que tu m'as tracé même si tu n'es plus là

Retrouves papa dans ce simple travail la force que tu m'as transmise et récolte aujourd'hui le fruit du gain que tu as semé hier.

اللهم ارحمه برحمتك وأسكنه فسيح جناتك

A ma mère,

Guercif Chouchana

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A mon très cher frère : LAZHER

Mon cher frère qui m'est le père et la mère, les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous.

A mon très cher frère :AYMEN

Mon cher petit frère présent dans tous mes moments d'examens par son soutien moral

A MES SOEURS ET MES FRÈRES

NORA ;SONIA;FATIHA EL HADBA

ABD EL SALAM BELGAÇEM FOUAD RACHID

A mes très chers oncles :Bachir,Bouzid et leur femmes

Vous avez toujours été présents pour les bons conseils.

Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au long de ma vie professionnelle et personnelle.

Veillez trouver dans ce modeste travail ma reconnaissance pour tous vos efforts

A mes chères tante :Madoula,Sraya

Vous m'avez accueilli à bras ouverts dans votre famille.

En témoignage de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je porte pour vous.

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A tous les membres de ma famille, petits et grands

Veillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon Affection

A mes chers collègues :

Houda,Assia,Djalila,Amel

En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Son oublier mes cheres : Khawla,Halima,Houda,chaïd,lina

Malek,Tajou,Mohammed,Bachir

Tous mes ami(e) et mes camarades de classe :Khadija Lachi Khadija Keltoum;Wiza Mohammed cherif;Mouhamed Berkane

Rokia