

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEINEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF
UFAS (ALGERIE)

THESE

Présentée à l'institut d'optique et mécanique de précision

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Optique et mécanique de précision

Présentée par : **LAMOURI SAMIR**

***ELBORATION ET CARACTERISATION
DE CERAMIQUES A BASE D'ALUMINE***

Soutenu le :

C. BOUSBAA

N. BOUAOUADJA

M. HAMIDOUCHE

A. BOUMAAZA

A. BOUZID

N. BOUZIDI

Devant la commission d'examen :

Prof. U.F.A SETIF

Prof. U.F.A SETIF

Prof. U.F.A. SETIF

Prof. U. KHENCHELA

Prof. U. B B.A.

M.C.A. U. M. A. BEJAIA

Président

Rapporteur

Co-Rapporteur

Examineur

Examineur

Examinatrice

Thèse: « **ELABORATION ET CARACTERISATION DE CERAMIQUES A BASE D'ALUMINE** »

Nom : **LAMOURI** Prénom : **Samir**

Encadreurs : **BOUAOUADJA Nourredine & HAMIDOUCHE Mohamed**

RESUME

Dans ce travail, nous étudions l'aptitude au frittage d'une alumine monohydratée, la boehmite. Les paramètres d'élaboration et de mise en forme ont été mis à contribution, à savoir la pression de compactage et la température de frittage pour cette partie de notre étude. L'analyse thermique différentielle (ATD) a révélé les transformations de phases que subie la poudre de l'ambiante à 1700°C, et l'analyse thermique gravimétrique (ATG), sa perte en masse. Les Spectres DRX confirment les multiples transformations de phases. Les microstructures MEB révèlent une structure vermiculaire qui gêne la densification, conséquence du départ de l'eau de structure. Pour pallier à ce problème, l'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été substituée à la boehmite. Le suivi des transformations de phase a été effectué par DRX in-situ. L'influence de la vitesse de chauffe sur la transformation de phases, la densification et l'évolution microstructurale des frittés a été étudiée. Les résultats de l'analyse thermique différentielle, et de dilatométrie ont montrés qu'un cycle thermique à 5°C/min mène à une réduction significative de la température de formation de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ce taux de chauffage a permis un réarrangement plus efficaces des grains pendant la transformation de phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, évitant ainsi le développement de la structure vermiculaire.

Mot clés : Alumine de transition , transformations de phases, frittage, microstructure.

DEDICASSES

A mes défunts Parents

A ma Petite Famille

Et à Ceux...

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur Noureddine BOUAOUDJA et monsieur Mohamed HAMIDOUCHE professeurs à l'université Ferhat Abbas de Sétif, mes directeurs de thèse, qui m'ont donné l'occasion de travailler sur un sujet des plus intéressants. Je les remercie pour leur disponibilité, leurs suggestions, leurs conseils et pour nos nombreuses discussions qui ont permis de mener à bien nos recherches.

Je tiens à adresser ma profonde gratitude à monsieur Hocine BELHOUCHE professeur à l'université de M'Sila, pour sa grande contribution et ses conseils pratiques qui m'ont servi au travail expérimental mené au laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Gilbert FANTOZZI et au professeur Jérôme CHEVALIER pour m'avoir permis de mener la plus grande partie de mon travail expérimental au sein du laboratoire MATEIS de Lyon.

Un vif remerciement au Docteur Vincent GARNIER pour sa précieuse contribution aux analyses des spectres DRX in situ ainsi qu'à ses précieux conseils qui m'ont permis d'avancer dans mon travail de thèse.

Je veux exprimer ma gratitude à Mme Anne LERICHE, Professeur à l'université de Valenciennes pour n'avoir accueilli au sein de son laboratoire de Maubeuge, et à Jean-François TRELCAT pour son assistance et ses conseils.

Il m'est tout à fait agréable d'exprimer mes plus sincères remerciements au Professeur Chaabane BOUSBAA, d'avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse. Mes profonds remerciements au Professeur Med. Cherif BOUMAZA, au Professeur A. Rezak BOUZID et au Docteur Nedjima BOUZIDI d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse, et de juger ce travail.

Mes remerciements vont vers tous ceux qui ont contribué à ce travail, de près ou de loin, notamment le professeur Mohamed MEJOUBI pour les corrections de l'anglais, sans oublier le professeur Mokhtar BOUDISSA pour son assistance à la traduction des textes en anglais.

Merci à Mr. Walid DAIRI, pour les articles scientifiques qu'il m'a fournis et qui m'ont été d'une aide précieuse.

TABLE DES MATIERES

Dédicaces

Remerciements

Introduction générale..... 1

CHAPITRE I : LES ALUMINES..... 3

I.1. Minerais d'aluminium..... 4

I.2. Principaux minerais d'alumine..... 4

I.3. Hydroxydes d'aluminium..... 5

 I.3.1. Trihydrates d'alumine $Al(OH)_3$ 6

 I.3.2. Monohydrates d'alumine $AlO(OH)$ 6

I.4. Gibbsite..... 7

I.5. Boehmite..... 8

I.6. ALUMINES DE TRANSITION..... 8

 I.6.1. Structures cristallographiques des alumines de transition..... 12

 I.6.2. Structures Micrographiques des alumines de transition..... 13

I.7. Alumine Alpha 15

 I.7.1. Synthèse 15

 I.7.1.1. Procédé Bayer..... 15

 I.7.1.2. L'alumine ultra pure (La voie Alun) 19

 I.7.2. Structure de l'alumine α 19

 I.7.3. Propriétés physico-chimiques 19

I.8. Effets des impuretés sur la densification de l'alumine..... 21

CHAPITRE II : FRITTAGE

II.1. Introduction..... 25

II.2. Définitions..... 25

II.3. Les différentes étapes du frittage..... 26

II.4. Catégorie de Frittage..... 27

II.4.1. Frittage en phase solide.....	27
a) Stade initial.....	28
b) Stade intermédiaire.....	28
c) Stade final.....	28
II.4.1.1 Modes de diffusion.....	29
a) Au joint de grains.....	29
b) En surface.....	30
c) En volume.....	30
d) Par évaporation condensation.....	31
II.4.2 Frittage en phase liquide.....	31
II.4.2.1. Définition.....	31
II.4.2.2. Influence de la phase liquide sur le frittage.....	32
a) Le réarrangement.....	32
b) La dissolution – précipitation.....	32
II.5. Techniques de frittage.....	32
II.6. Tension de surface.....	34
II.7. Interaction entre frittage et croissance des grains.....	35
II.7.1. Croissance normale des grains.....	35
II.7.2. Croissance anormale des grains (croissance exagérée).....	36
II.8 Frittage de l'alumine α	38
II.8.1. Influence des impuretés sur la microstructure de l'alumine.....	38

CHAPITRE III : MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES

III.1. Elaboration.....	41
III.1.1. Poudres utilisées.....	41
a) Poudre de boehmite.....	41
b) Poudre d'Alumine de transition Gamma γ -Al ₂ O ₃	42
III.1.2. Broyage.....	42
III.1.3. Séchage & tamisage.....	44
III.1.4 Mise en forme des crus.....	44
III.1.5. Déliantage.....	45
III.1.6. Frittage.....	45
III.1.7. Usinage et polissage des surfaces.....	45

III. 2. Techniques de Caractérisation.....	46
III.2.1. Caractérisation Physico-Chimique Et Microstructurale.....	46
III.2.1.1. Granulométrie.....	46
III.2.1.2. Densité des crus.....	48
III.2.1.3. Frittage.....	48
a .Suivi du frittage par dilatométrie.....	49
III.1.2.4. Frittage Naturel.....	50
III.1.2.5. ATD-TG.....	51
III.1.2.6. Mesures des densités des échantillons frittés.....	51
III.1.2.7. Diffraction des Rayons X (DRX).....	52
a) Principe.....	52
III.1.2.8. Mesure et appareillage.....	53
III.1.2.8. Porosimétrie mercure.....	55
III.1.2.9. Caractérisation Microstructurale.....	56
a) Microscope électronique à balayage (MEB).....	56
III.1.2.10. Caractérisation Mécanique.....	57
a) Module de Young.....	57

CHAPITRE IV : Caractérisation de la boehmite

IV.1. Distributions granulométriques.....	59
IV.2. ATD-TG.....	61
a) Poudre de Gibbsite.....	61
b) Poudre de boehmite.....	63
IV.3. Analyse dilatométrique.....	67
a) Analyse dilatométrique de la boehmite broyée.....	67
b) Retrait de la boehmite en fonction de la pression de compactage.....	68
IV.4. Diffraction des rayons X.....	69
IV.5. Évolution microstructurale de la boehmite.....	73
IV.6. Densité apparente.....	79
IV.7. Porosimétrie à mercure.....	80
IV.8. Module de Young.....	81
IV.9. Conclusion partielle.....	83

CHAPITRE V :
CARACTERISATION DE L'ALUMINE DE TRANSITION γ -Al₂O₃

IV.1. Introduction.....	85
IV.2. Distribution granulométrique.....	85
IV.3. Analyse thermique différentielle de la γ -Al ₂ O ₃	87
IV.4. Analyse Dilatométrique.....	89
IV.5. Diffraction des rayons x in situ.....	92
IV.6. Energie d'activation de la transformation θ vers α -Al ₂ O ₃	97
IV.7. Analyse Microstructurale.....	100
IV.7.1 Influence du taux de chauffage.....	100
IV.7.2 Influence de la silice.....	100
Conclusion partielle.....	103
Conclusion Générale.....	106
Références bibliographiques.....	109

INTRODUCTION GENERALE

Aujourd'hui, les matériaux de manière générale et notamment les oxydes, en particulier l'alumine, occupent une place prépondérante dans de nombreux secteurs. L'alumine est un matériau avec un très fort potentiel d'applications diverses en raison de ses propriétés intrinsèques mécaniques, thermiques, électroniques, On l'utilise dans différents domaines technologiques : écrans thermiques, isolants électriques, pièces de structures dans les moteurs thermiques, réfractaires, en tant que combustibles nucléaires et dans les prothèses osseuses (rotules et hanches), ...

Le développement de ce type de céramiques nécessite une grande maîtrise des procédés d'élaboration (préparation des poudres, mise en forme, frittage, études de la microstructure, etc...), qui permettent d'obtenir les microstructures appropriées et qui doivent conduire à la réalisation de produits en alumine avec une grande fiabilité. Le terme alumine regroupe sous une même dénomination de nombreuses phases hydrates, métastables (alumine de transition) qui apparaissent par déshydratation d'hydroxydes d'aluminium. La compréhension et le contrôle du processus de transformation des alumines de transition vers l'alumine Alpha, la forme stable de l'alumine, demeure d'une importance primordiale. La densification et la microstructure des oxydes frittés en dépendent principalement

En partant de ce principe, l'objectif fixé pour ce travail est l'obtention d'une alumine Alpha dense avec une microstructure appropriée. Pour ce faire, les paramètres d'élaboration, de mise en forme ainsi que les cinétiques de chauffage lors du frittage ont été mis à contribution. Le premier précurseur utilisé pour cette étude est un monohydrate AlOOH (boehmite), le second est une alumine de transition de type Gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Pour rappel, l'alumine γ est obtenue par déshydratation de la boehmite, $\gamma\text{-AlOOH}$, à une température de l'ordre de 500 °C.

Ce travail, organisé en plusieurs chapitres, a pour objectif de varier les paramètres de mise en forme, à savoir la pression de compactage, les températures de frittage, suivre les transformations de phase et leurs effets sur la microstructure finale. Les échantillons sont élaborés à partir de la boehmite et de l'alumine de transition ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

La thèse est agencée comme suit :

Le chapitre I décrit les caractéristiques principales des alumines hydrates (gibbsite, boehmite), ainsi que les procédés de leurs élaborations. Un soin particulier est apporté à la

compréhension des transformations de phases de ces alumines en alumines de transition qui mènent toutes à haute température à la formation de l'alumine stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Le second chapitre d'ordre bibliographique est réservé aux notions fondamentales pour la compréhension des différents mécanismes et stades du frittage des céramiques. Ce chapitre traite aussi de l'influence des impuretés, notamment la silice qui est présente à 4% dans nos poudres de départ, sur l'évolution microstructurale.

Dans le chapitre trois, nous présentons les matières premières utilisées, leur mode d'élaboration, en particulier la boehmite et l'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, et leurs caractéristiques générales. Les techniques expérimentales utilisées sont décrites.

Le chapitre quatre, est consacré à l'analyse des résultats expérimentaux, concernant l'effet des paramètres d'élaboration, à savoir la pression de compactage isostatique à froid (CIP) et la température de frittage, sur la microstructure des frittés à partir de la boehmite.

Le dernier chapitre est consacré à l'analyse et la caractérisation microstructurale d'échantillons élaborés à partir de l'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La vitesse de chauffage a été variée lors du processus de frittage. L'étude de la cinétique des transformations de phases a été conduite par diffraction des rayons X en température (In-Situ).

Enfin, nous concluons cette thèse par le rappel des résultats scientifiques essentiels auxquels nous avons aboutis et les perspectives qui en découlent pour des études ultérieures.

CHAPITRE I

LES ALUMINES

CHAPITRE I LES ALUMINES

I.1 MINERAIS D'ALUMINIUM

L'aluminium est un des éléments les plus répandus à la surface de la terre. Il représente environ 8% de la croûte terrestre, après l'oxygène (47%) et le silicium (28%). En revanche, le fer et le potassium ne représente que 5 et 2,6% respectivement. L'aluminium n'existe pas à l'état pur, mais combiné à d'autres éléments. Les composites les plus fréquents sont les oxydes d'aluminium (connu sous le nom d'alumine, Al_2O_3) et les silicates d'aluminium (le silicium étant oxydé en acide salicylique), tous deux issus de roches éruptives. Mais ces minéraux ne ressemblent pas à l'aspect habituel des autres minerais de métal : ils ne sont ni brillants, ni très denses, ni de forme nettement cristallisée. Les composés d'aluminium ressemblent plutôt à des pierres ordinaires. On a gardé toutefois le terme de minerai, car c'est de là que l'on extrait l'alumine, puis l'aluminium.

I.2 PRINCIPAUX MINERAIS D'ALUMINE

La bauxite est le minerai le plus utilisé pour obtenir de l'alumine ; son nom vient du village des « Baux-de-Provence » où le français Pierre Berthier découvrit ce minerai en 1821. C'est une roche riche en oxyde d'aluminium. Elle est composée, dans des proportions variables, des hydrates d'alumine, de la kaolinite, de la silice et des oxydes de fer qui lui donnent souvent une coloration rouge. Selon la forme minéralogique dans laquelle l'alumine se présente, on parle de bauxite gibbsitique, boehmitique ou diasporique. On distingue deux types de bauxite, la bauxite de karst (sur substrat carbonaté) et la bauxite latérique (sur substrat alumino-silicaté). Le tableau suivant donne une composition moyenne de la bauxite.



Figure I.1: Minerai de Bauxite

Composé	Bauxite de karst	Bauxite latérique
	En % de minerai sec	
Al ₂ O ₃	48 à 60	54 à 61
SiO ₂	3 à 7	1 à 6
Fe ₂ O ₃	15 à 23	2 à 10
TiO ₂	2 à 3	2 à 4
CaO	1 à 3	0 à 4
H ₂ O (combiné)	10 à 14	20 à 28
Zn, V, C organique	traces	-

Tableau I.1: Composition moyenne de la Bauxite [BUR64]

L'alumine ou oxyde d'aluminium, de formule chimique Al₂O₃, est un composé chimique qui existe à l'état naturel dans la bauxite, sous forme d'alumine hydratée mélangée avec de l'oxyde de fer. L'extraction de l'alumine de la bauxite est réalisée suivant un procédé chimique appelé procédé Bayer inventé par l'Autrichien Karl Josef Bayer. La bauxite y est attaquée par la soude à haute température et sous pression. La première usine à exploiter ce procédé est l'usine de Gardanne (anciennement Pechiney) en 1894. Cette usine continue de produire à ce jour des alumines hydratées et calcinées suivant ce procédé [VIN06]. L'alumine est exploitée industriellement pour obtenir de l'aluminium par le procédé électrolytique Héroult-Hall. Elle est aussi utilisée comme matériau réfractaire (résistant aux très fortes températures) et comme céramique, et peut être également utilisée sous forme de corindon pour fabriquer des abrasifs. On fabrique des tuyaux de poêle en aluminé pour le chauffage à bois et à fioul. Plusieurs pierres précieuses sont à base d'alumine anhydre, colorées ou non par des oxydes métalliques : rubis, topaze, saphir [LEG88].

I.3 Hydroxydes d'aluminium

Les hydroxydes d'alumines cristallisées, reconnues jusqu'ici dans des matériaux bauxitiques, diffèrent entre eux, notamment par leur structure atomique et par des teneurs variables en eau de constitution [ERH73]. L'hydroxyde d'aluminium, de formule chimique Al(OH)₃, est la forme la plus stable de l'aluminium dans les conditions normales de température et de pression. C'est un minéral présent dans la nature ; il est alors baptisé gibbsite. L'oxyhydroxyde d'aluminium AlO(OH) et l'alumine Al₂O₃ ne diffèrent de l'hydroxyde d'aluminium que par la perte d'une ou plusieurs molécules d'eau. La nature chimique exacte de l'hydroxyde d'aluminium est controversée. La représentation Al(OH)₃, constituée d'un ion Al³⁺ lié à trois ions OH⁻, est très simplifiée, et le composé est généralement plus ou moins hydraté. L'hydroxyde d'aluminium possède trois formes cristallographiques :

- Une forme monoclinique, l'Hydrargillite (α -Al(OH)₃) ;
- Une forme hexagonale, la Bayerite (β -Al(OH)₃) ;
- Une forme triclinique, la Nordstrandite.

I.3.1 Trihydrates d'alumine Al (OH)₃

Les hydroxydes d'alumine représentent la moitié des tonnages d'alumine utilisée dans le monde. Il existe plusieurs variétés métastables et différentes phases hydratées. A l'état naturel, l'aluminium, l'oxygène et l'hydrogène se combinent pour donner lieu à trois structures polymorphes de trihydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃) telles que: la gibbsite (hydrargillite) γ -Al(OH)₃, la bayérite α -Al(OH)₃ et le nordstrandite β -Al(OH)₃. Ces structures se différencient par leur système cristallin : alpha, bêta, gamma. Le minéral le plus fréquemment rencontré est la gibbsite. La bayérite est le minéral que l'on obtient dans le procédé Bayer. Par vieillissement, ce minéral se transforme d'ailleurs en gibbsite. Dans les trihydroxydes, les octaèdres sont disposés en un réseau plan de couronnes hexagonales de formule globale Al(OH)₃ formants deux plans d'atomes d'oxygène en réseau hexagonal compact enserrant un plan d'atomes d'aluminium occupé aux 2/3. Les 3 trihydroxydes diffèrent par périodicité ABBA. La séquence est (AB BA AB BA...) pour l'hydrargillite, (AB AB AB AB....) pour la bayérite (plus compacte, donc plus stable et plus dense) et enfin la nordstrandite présente une séquence intermédiaire (AB BA BA AB....). Les feuillettes sont liés par des ponts hydrogène [BEL06].

I.3.2 Monohydrates d'alumine AlO(OH)

Les systèmes cristallins d'alumine monohydratée ou oxyhydroxydes (Al₂O₃.H₂O ou AlOOH), sont au nombre de deux : la boehmite γ -AlOOH et le diaspore α -AlOOH. A ces structures il faut ajouter les deux formes synthétiques de gel amorphe et de gel de pseudoboehmite. Dans les oxyhydroxydes, les octaèdres sont disposés en doubles chaînes droites avec lesquelles seront édifiés les réseaux de boehmite (feuillettes liés par des ponts hydrogène) ou de diaspore (atomes d'oxygène communs aux doubles chaînes donnant un réseau plus compact, donc une densité et une dureté plus grandes). Ces réseaux bien que différents répondent à la même formule globale: AlOOH. Les trihydroxydes se décomposent à partir de 200°C, les oxyhydroxydes à partir de 450°C pour donner des alumines de transition. Au-delà de 1100°C, les alumines de transition se transforment en oxyde ou alumine calcinée. Au-delà de 1600°C, l'alumine calcinée compactée se densifie en un bloc continu (frittage) en alumine tabulaire ou en céramiques. À 2050°C, l'alumine calcinée fond pour donner le corindon fondu. Industriellement, trois structures d'hydroxydes sont synthétisées : l'hydrargillite, la boehmite

et la bayerite. Deux autres variétés, celles-ci mal structurées, sont également fabriquées : le gel amorphe et le gel de pseudo boehmite [BEL06].

I.4 Gibbsite

La gibbsite, initialement décrite par Dewey en 1820 sous le nom de wavellite, est la description faite par le minéralogiste américain Torrey en 1822. Il l'a dédié à George Gibbs (1776-1833), collectionneur américain de minéraux [TOR22]. La gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, est un important minerai d'aluminium et l'un des trois composés minéraux qui constituent la bauxite avec la boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$) et le diaspore (HAlO_2). Les rares cristaux pseudo-hexagonaux peuvent atteindre 3cm [ANT97]. La gibbsite est un hydroxyde d'aluminium qui cristallise dans la phase monoclinique (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$, groupe spatial : P21/b : $a=8,64 \text{ \AA}$, $b=5,07 \text{ \AA}$, $c=9,72 \text{ \AA}$, $\beta=85^\circ 26'$) [MEG43]. Sa structure contient de doubles couches d'ions: des hydroxydes (les deux couches sont étroites et empilées dans un réseau hexagonal (HCP) et des atomes d'aluminium qui se trouvent dans les sites octaédriques à l'intérieur des couches de structure hexagonale (suivant une périodicité ABBA) [ING96]. L'eau de constitution présente dans la structure cristalline de la gibbsite n'est autre que les groupements OH intégrés et liés à la composition chimique du composé [BEL06]. L'élimination de deux OH donne lieu à la formation d'une molécule d'eau et à la libération d'un atome d'oxygène qui reste lié à l'ensemble de la molécule ($2 \text{ OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$), ce qui entraîne la formation d'un nouveau corps [JOU90]. Cette destruction de la molécule primitive peut conduire à un équilibre monovariant tel que :

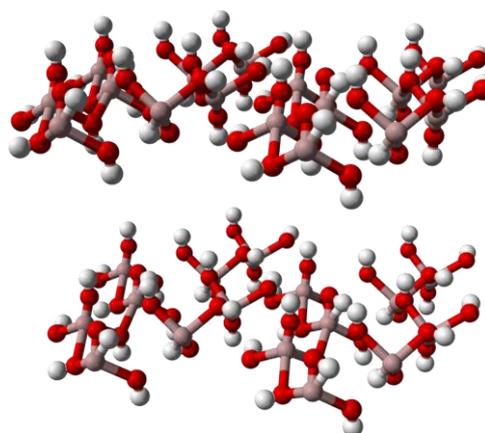
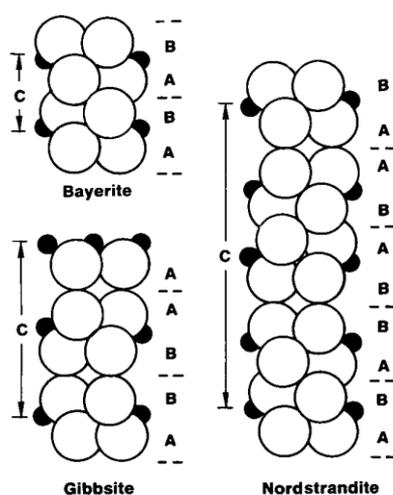


Figure I.2: séquence des feuillets de $\text{Al}(\text{OH})_3$ [WEF87]

Figure I.3: Structure moléculaire de la gibbsite [MIL15]

I.5 Boehmite

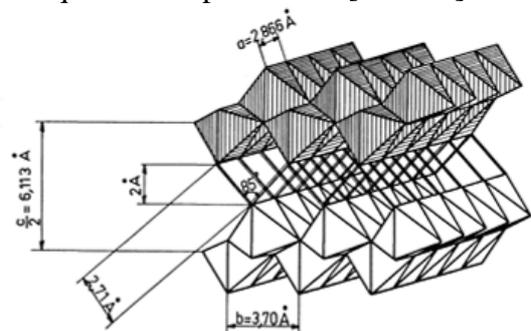
La boehmite qui est l'oxyhydroxyde-gamma de l'aluminium, appelé aussi monohydrate d'alumine gamma, a pour formule AlOOH . Cette formule est identique à celle du diaspre mais ces deux composés se distinguent entre eux par leur structure cristalline [STE73] [ALW81] et par la nature des produits obtenus lors d'un traitement thermique [IPAI] [LIP61].

Du point de vue structural le cristal de la boehmite est formé d'ions Al^{3+} entourés par un octaèdre irrégulier d'oxygènes [WIC65] [ROU70]. Ces octaèdres (figure I.4) sont joints les uns aux autres de façon à former une double couche par emboîtement en ayant des faces communes deux à deux. Ces doubles couches sont liées entre elles par des ponts hydrogènes qui forment des rangées parallèles de chaînes en zigzag le long de l'axe "b" du cristal. Chaque double couche d'octaèdre constitue un réseau compact cubique mais la structure de la maille entière n'est pas compacte. Il y a 4AlOOH par maille et 2AlOOH par motif [STE73] [RUS78]. La maille de la boehmite cristallise dans la phase orthorhombique ($\gamma\text{-AlOOH}$, groupe spatial:

Cmcm : $a=2,87 \text{ \AA}$, $b=12,20 \text{ \AA}$, $c=3,69 \text{ \AA}$) [LIP61] [WIL79]. La structure de boehmite contient des atomes d'aluminium situés dans les sites octaédriques (forment des couches très complexes). Les atomes d'hydrogène sont présents dans des groupes d'hydroxyle (c-à-d. attachés avec les atomes d'oxygène au dessus et en dessous des couches). Par contre, les atomes d'oxygène sont empilés dans une structure cubique (CC) [ING96].

En général, la boehmite se transforme en une phase solide plus stable. Cette évolution implique des modifications chimiques, des transformations cristallographiques de la matière solide et une réorganisation du réseau du solide ainsi que de la géométrie des porosités. La formation des phases métastables peut avoir lieu (phase cristalline de transition ou phase vitreuse) avant la cristallisation de la phase thermodynamiquement la plus stable [POU02].

Figure I.4 Structure du cristal de la boehmite.
Les doubles lignes présentent les chaînes O-H... O-H en zigzag



I.6 ALUMINES DE TRANSITION

L'alumine Al_2O_3 , en plus de sa phase la plus stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, de structure corindon, compte de nombreux polymorphes (α , γ , κ , δ , η , θ , χ , ...) que l'on nomme aussi alumines de transition en raison de leur apparition successive avant la structure corindon lors de la déshydratation des hydroxydes d'aluminium. Plus généralement, les alumines de transition

apparaissent comme des phases intermédiaires lors d'une transformation qui tend vers une cristallisation de l'alumine en phase α . Chacun des polymorphes est observé dans une certaine plage de température. Ainsi, durant la déshydratation des hydroxydes d'aluminium, hormis dans le cas de la diaspore α -AlOOH, nous pouvons voir une succession de polymorphes, comme illustré sur la figure I.5. Toutes les alumines hydratées se transforment en alumine- α après calcination à haute température (1000-1200°C). Cette phase α est la plus stable sous des conditions normales. Les monohydrates et les trihydrates forment premièrement des phases transitoires métastables avant de se transformer en phase α . La gibbsite forme successivement des alumines de transition de type χ ($\geq 300^\circ\text{C}$) et κ ($\geq 800^\circ\text{C}$) alors que la boehmite transite par les phases γ ($\geq 500^\circ\text{C}$), δ ($\geq 850^\circ\text{C}$), θ ($\geq 1050^\circ\text{C}$) avant de se transformer en alumine α vers 1150°C . Par contre, la bayérite transite par les phases η (300°C) et θ ($\geq 850^\circ\text{C}$). Le diaspore (β -Al₂O₃.H₂O) est le seul hydrate qui conduit directement à l'alumine α vers 500°C [RAJ99]. L'apparition des alumines de transition est une conséquence de l'énergie de surface associée aux phases. L'énergie de surface de l'alumine- α est plus grande que γ -Al₂O₃. L'augmentation de la surface spécifique au-dessus de $175 \text{ m}^2/\text{g}$ de l'alumine stabilisera la phase γ -Al₂O₃ [BEL06]. Le matériau « abaisse » son énergie en adoptant une forme métastable convenable. Généralement, les phases de transition coexistent avec les phases de précurseurs. Une calcination à température élevée conduit à une croissance exagérée des grains de la phase α . Après frittage, une faible densification est obtenue, ce qui se répercute négativement sur les caractéristiques mécaniques du produit. Pour remédier à cela (abaisser la température de formation de l'alumine α), des traitements appropriés des poudres hydrates de départ sont possibles [KAN00]. Un pré-traitement de la gibbsite Al(OH)₃ par broyage abaisse la température de transformation de l'ordre de 250°C . L'énergie accumulée lors de la fragmentation des grains et leur distorsion facilite la nucléation de la phase α . Un ajout d'une quantité de la phase α dans l'hydrate précurseur facilite la transformation des alumines de transition. Le broyage combiné à l'ajout d'une poudre α , diminue encore plus la température de la transformation pour un mélange à 50% de gibbsite et d'alumine α [KAN00]. Dans le cas d'une poudre de gibbsite à gros grains, la vitesse d'évacuation de son eau de structure est moins rapide, par conséquent, la boehmite peut se former. La transformation microstructurale d'une alumine transitoire en phase α cristallisée se déroule selon un processus de deux étapes [ROS01]: nucléation suivie d'un mécanisme de grossissement. La formation de la phase stable α requiert une énergie d'activation élevée, ce qui nécessite une haute température [PAL98]. En

général, les alumines de transitions ont des structures mal cristallisées et moins connues. Leurs caractéristiques structurales sont comme suit : Les phases χ - Al_2O_3 et κ - Al_2O_3 contiennent des atomes d'oxygène qui forment des structures hexagonales compactes. La phase χ - Al_2O_3 est représentée par des pics diffus (halo) du spectre de diffraction des rayons X et contient un grand nombre de défauts d'empilement [ING96]. Les phases γ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 et θ - Al_2O_3 forment des structures spinelles lacunaires avec les atomes d'aluminium dans les sites tétraédriques et octaédriques. La proportion des atomes d'aluminium dans les sites tétraédriques augmente avec l'augmentation des températures de calcination de la gibbsite et de la boehmite. La boehmite se transforme en : γ - Al_2O_3 (calcination à 450°C), δ - Al_2O_3 (calcination à 750°C) et θ - Al_2O_3 (calcination à 1000°C) [ING96]. La transformation de la gibbsite en fonction de la température, suit deux chemins :

- a) En passant par la boehmite (60-300°C), γ - Al_2O_3 (500-850°C), δ - Al_2O_3 (850-1050°C) et θ - Al_2O_3 (1050-1150°C).
- b) En passant par χ - Al_2O_3 (300-500°C) et κ - Al_2O_3 (800-1150°C).

La transformation de la gibbsite en fonction de la température dans les deux cas (a) et (b) donne à la fin la phase α -alumine qui est la phase la plus stable. La transformation dépend de plusieurs facteurs (la taille des particules de gibbsite, l'humidité, la vitesse de chauffe, la pression, le temps de maintien et la méthode de chauffage). La calcination des poudres de grosses tailles de particules peut suivre deux chemins de déshydratation [ING96]:

- a) gibbsite, boehmite, γ , δ , θ , α - Al_2O_3 .
- b) gibbsite, χ , κ , α - Al_2O_3

Remarque : Le chemin (a) est le plus prédominant.

Alors que la calcination flash de gibbsite très fine (0,5 μm) pendant 5h à 820°C donne seulement les phases : γ , δ , et θ - Al_2O_3 . Il est évident que la présence de χ - Al_2O_3 engendre un changement de phase; donc il est difficile de déterminer la nature des phases particulières qui sont produites au cours de la transition vers 820°C. En outre, les rayons X révèlent que la déshydratation de la gibbsite fine par calcination normale donne les phases suivantes : χ , κ , α - Al_2O_3 [ING96]. Par contre, et selon le type dispositif utilisé, la calcination flash de la gibbsite peut donner lieu soit à la formation de la phase χ - Al_2O_3 seule, soit à un changement de phase de χ - Al_2O_3 vers γ - Al_2O_3 . L'identification de l'ordre de déshydratation de la gibbsite fine décomposée sous vide (flash calcination) est donnée comme suit : χ , γ , δ , θ , α - Al_2O_3 [BEL06].

De plus, les analyses de la DRX de la gibbsite grossière calcinée par la technique flash confirment la transformation de phase ou bien le passage de la phase χ vers γ et l'absence de la phase κ - Al_2O_3 . L'absence de la phase κ - Al_2O_3 dans le cas de la calcination flash est également confirmée par les analyses des spectres RMN [ING96].

La figure 1.5 résume les chemins de déshydratation de la gibbsite :

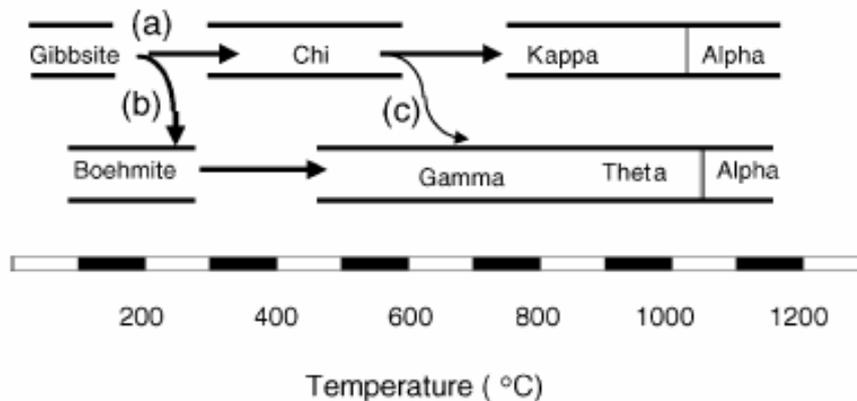


Figure I.5: Les chemins de déshydratation de la gibbsite [ING96]: (a) Calcination des petites particules (< 10 µm) dans l'air sec. (b) Calcination des grosses particules (> 100 µm) dans l'air humide. (C) Calcination flash de la gibbsite.

Du point de vue structural, les alumines de transition peuvent être rangées en deux familles : celles possédant un empilement d'oxygènes cubiques faces centrées (cfc) et celles possédant un empilement d'oxygènes hexagonal compact (hcp). De nombreuses études ont été faites sur les transitions entre les différentes phases métastables. Ainsi, on a pu observer des transitions entre les phases composées d'un réseau d'oxygènes cfc (γ , δ , θ et η) durant la déshydratation de la boehmite (γ - AlOOH) et de la bayerite (α - $\text{Al}(\text{OH})_3$), et au moment du recuit d'un film amorphe d'alumine obtenu par anodisation et à partir d'alumine fondue pulvérisée [ANS97]. En chauffant la boehmite, les phases qui se succèdent sont γ , δ , θ puis α la plus stable [WEF87]. Un processus identique est observé lors du recuit d'un film amorphe d'alumine obtenu par anodisation [LEV98] ainsi que pour les poudres d'alumine obtenues par pulvérisation d'alumine fondue [JAY89]. Par ailleurs, on a pu observer durant la déshydratation de la bayerite que la phase η précède celle θ pour aboutir à α . Les phases possédant un empilement d'oxygène hcp (χ , κ) sont observées lors de la déshydratation de la gibbsite (γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$). Lors du chauffage de la gibbsite, apparaissent les phases χ puis κ avant α (voir Fig.I.6). Enfin, la croissance de couches d'oxydes en phase vapeur fait apparaître la phase κ [HALV95]. Les structures exactes des phases de transition sont difficiles à déterminer pour la majorité d'entre elles en raison de leur caractère amorphe prononcé. Seules les structures des

alumines κ et θ sont bien connues et plusieurs modèles sont proposés dans la littérature pour la phase γ [MEN05], [DIG04], [KRO01].

Du point de vue électronique, les alumines de transition se distinguent entre elles par une répartition différente des cations Al^{3+} et des lacunes cationiques, par le nombre d'hydroxyles qu'elles comportent, mais qui reste faible dans tous les cas, par le système et les dimensions de leur maille unitaire et finalement, par une cristallisation plus ou moins parfaite. Nous nous limiterons à l'étude des alumines de transition issues de la déshydroxylation de la boehmite.

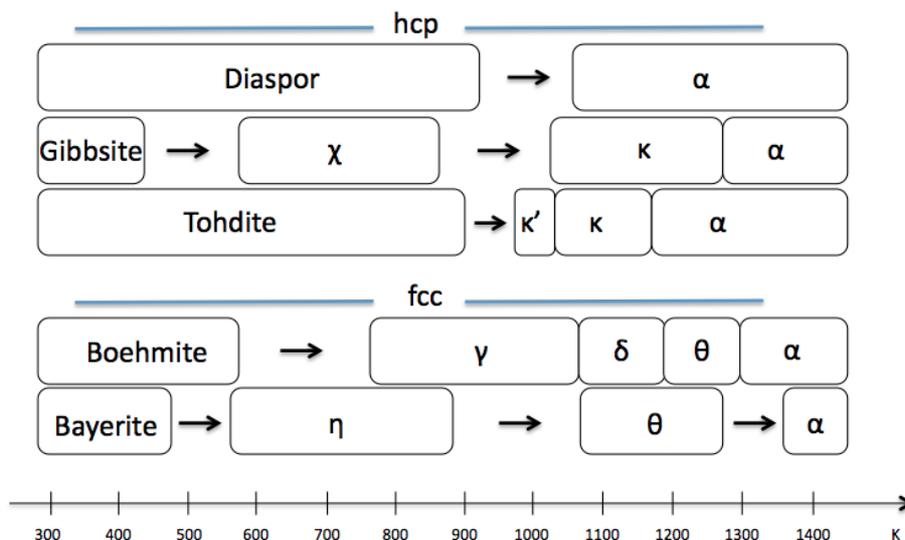


Figure I.6: Séquence de déshydroxylation et transformation des alumines à partir des hydroxydes d'aluminium [WIL79, LIP64]. Les notations hcp et fcc se réfèrent à la structure du sous-réseau d'oxygène.

I.6.1 Structures cristallographiques des alumines de transition

Les alumines de transition sont composées d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 avec un ratio octaèdre sur tétraèdre variable selon les phases [SAL14]. Dans les phases métastables, les octaèdres peuvent partager des sommets et des arêtes avec des polyèdres voisins alors que les tétraèdres ne partagent que leurs sommets. L'alumine α ne se compose que d'octaèdres qui partagent en plus des sommets et des arêtes, une surface avec un voisin. Pour notre étude, nous avons choisi trois structures métastables en plus de l'alumine α : les alumines κ et θ , dont les structures sont bien définies dans la littérature et l'alumine γ dont la structure n'est pas encore clairement établie et pour laquelle plusieurs modèles sont aujourd'hui proposés [PAG03],[MEN05],[DIG04],[KRO01],[PAG05]. En se référant aux résultats de [LEV98], le calcul de la densité de chaque phase indique que la phase α est la plus dense ($d = 4,0 \text{ g.cm}^{-3}$), ensuite vient la phase κ ($d_\kappa = 3,749 \text{ g.cm}^{-3}$) puis la phase θ ($d = 3,605 \text{ g.cm}^{-3}$) et enfin la

phase γ ($d = 3, 577 \text{ g.cm}^{-3}$). Si la structure de l'alumine α est définie assez simplement par ses paramètres de maille et un paramètre interne par espèce chimique, les autres phases sont beaucoup plus complexes avec des symétries différentes selon l'ion considéré.

I.6.2 Structures Micrographiques des alumines de transition

La figure I.7.a, est une micrographie électronique à balayage de la poudre de $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ montrant que des plaquettes existent sous forme de petits agglomérats des cristaux plats. La figure I.7.b, est une micrographie électronique à balayage de la poudre de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les particules sont des agglomérats de piles de plaques de différentes tailles et de profil très irrégulier. Cependant, dans certains points, des piles de plaques hexagonales sont observées, toutes affichant clairement des angles de 120° . Par conséquent, il est clair que $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ proviennent de cristaux de gibbsite, mais pas du même type de cristal. La figure I.7.c, est une micrographie électronique à balayage de l'échantillon $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Elle montre clairement que les losanges sont des pseudomorphes des rhombes de boehmite (Rhombes : forme parallélogramme ou quadrilatère de diamants). La morphologie de l'échantillon de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ est confuse (fig.I.7.d): il n'est pas un pseudomorph rhomboédrique et sa forme irrégulière suggère d'être des particules broyées, mais pas des pseudomorphes $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (absence de plaques). Il pourrait être un pseudomorphe après $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ formé, pas les particules $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. C'est l'hypothèse la plus probable [SAN00]. La forme des particules de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ varie avec la nature des précurseurs, la figure I.8, est une photo MEB à partir d'un $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ d'une poudre de pseudoboehmite fritté à 1200°C pour illustrer la morphologie. Certaines des particules de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont changé en α et ont commencé à fusionner dans des particules plus grandes produisant le début du frittage de la poudre [SAN00].

I.7 Alumine Alpha

L'alumine alpha est le stade ultime de la décomposition thermique des hydroxydes d'aluminium quels qu'ils soient. Le taux de transformation en alumine alpha dépend du temps de séjour en température de l'alumine, et de la température à laquelle on porte le système. En quelques heures à plus de 1250°C , la transformation est complète

+

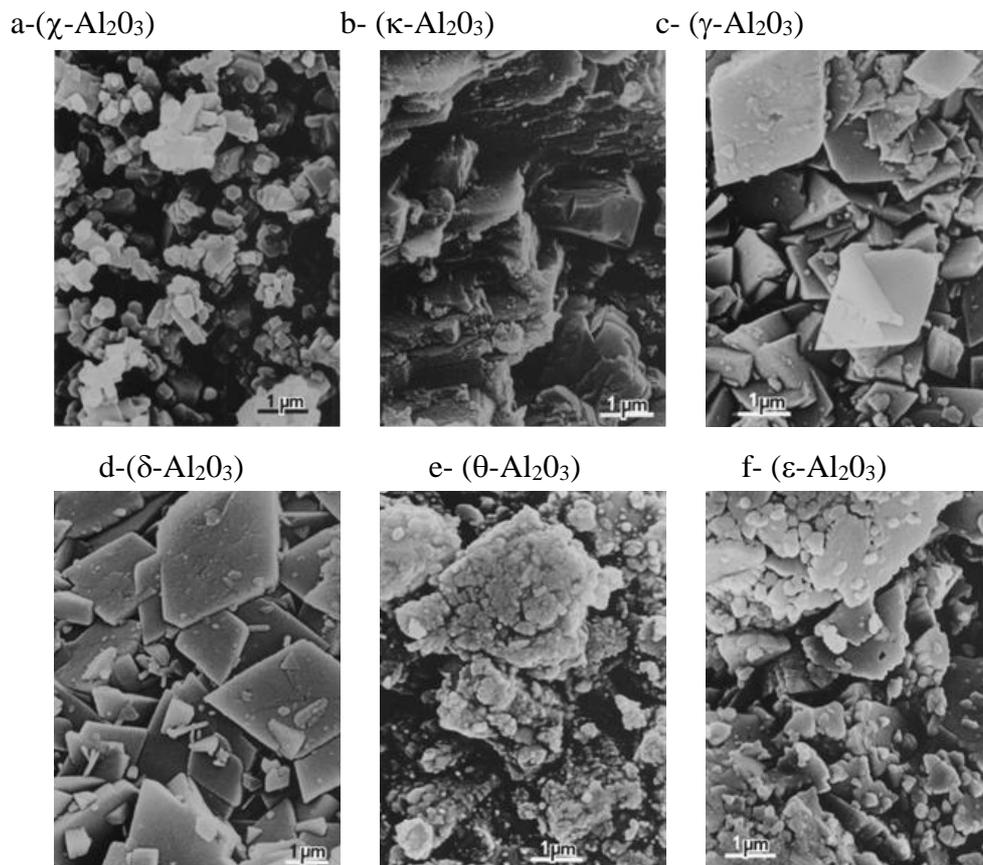


Figure I.7: Morphologie des alumines de transition selon Santos [SAN00]

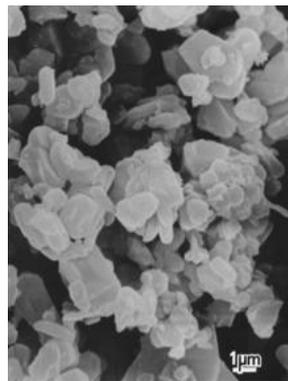


Figure I.8: Morphologie de l'alumine Alpha selon Santos [SAN00]

I.7.1 Synthèse de l'alumine α

I.7.1.1 Procédé Bayer

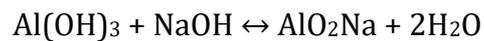
Plus de 95 % de l'alumine α est élaborée à partir de la bauxite qui contient essentiellement de l'alumine (30 % à 65 % en masse) mais également des oxydes de fer (Fe_2O_3), de titane (TiO_2), de silicium (SiO_2) et de calcium (CaO). Ce minerai peut être transformé en alumine suivant le procédé Bayer. Ce procédé se décompose en 5 étapes : broyage de la bauxite, attaque chimique, décantation des résidus solides, précipitation de l'hydrate d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$ et calcination de l'hydrate pour obtenir l'alumine. L'alumine de forme α est obtenue lors d'un traitement thermique à une température supérieure à 1050 °C. La température de fusion de l'alumine est de 2050 °C. Le procédé BAYER fournit des produits à faibles coûts, mais toutefois la pureté est limitée à environ 99,98%. Les principales impuretés contenues dans les alumines BAYER sont d'une part la soude NaOH , résultant du milieu sodique utilisé pour la dissolution, et les diverses impuretés Fe, Ca, Si,...provenant du minerai. La plus grande part de la soude est prisonnière du réseau cristallin. Elle sera d'autant plus faible que la croissance des cristallites aura été plus lente, ce qui est obtenu au détriment de la productivité. Le reste de la soude en surface des particules croît avec leur finesse. Il est lavable à l'eau éventuellement acidifiée [JOR91]. En 1888, le docteur Karl Joseph BAYER développe un procédé d'extraction d'alumine de la bauxite qui, encore aujourd'hui, reste le principal moyen de production industrielle de l'alumine. Ce procédé fut mis en œuvre pour la première fois en 1893, par la société "L'alumine pure", à Gardanne (sud de la France), localité à la fois proche de la bauxite et du charbon nécessaire à l'apport thermique.

Le procédé BAYER (Fig. I.9) consiste tout d'abord à broyer la bauxite afin d'obtenir des grains de diamètre inférieur à 315 μm . Ce broyage est nécessaire pour augmenter la surface de contact entre la liqueur et la bauxite et améliorer le rendement de la réaction d'attaque. La liqueur recyclée provient de l'étape de filtration de l'hydrate après précipitation. Cette liqueur reçoit un apport de soude (NaOH) et chaux (CaO) avant le broyage afin de se situer dans les conditions d'attaque et de la rendre plus "agressive" vis-à-vis de la bauxite. Le recyclage permanent de la liqueur et plus généralement de l'eau est à l'origine du synonyme du procédé BAYER : « Cycle BAYER ». Le mélange bauxite-liqueur, une suspension rouge (ou pulpe) provenant du broyage, est préchauffé puis envoyée dans les autoclaves d'attaque pendant plusieurs heures. La température et la pression à laquelle est soumise la pulpe dans les autoclaves dépend de la bauxite et du type de procédé. Une bauxite hydrargillitique peut s'attaquer à pression atmosphérique tandis que quelques dizaines de bars et plus de 250°C sont

nécessaires pour solubiliser l'alumine présente dans une bauxite diasporique. L'alumine se solubilise dans la liqueur sous forme d'aluminate de soude tandis que certains composés se déposent sous forme de tartres insolubles et rendent nécessaire un entretien régulier des autoclaves d'attaque. La pulpe est diluée à la sortie de l'attaque afin d'en faciliter la décantation. Au cours de l'étape d'attaque du procédé BAYER, deux phénomènes se produisent :

1. Dissolution de l'alumine contenue dans la bauxite.
2. Formation de résidus solides : les boues rouges.

Voici la réaction principale du procédé BAYER :



Cette réaction est réversible suivant les conditions de pression et de température. Les conditions d'attaque déplacent l'équilibre vers la droite et permettent la solubilisation de l'alumine présente dans la bauxite. D'autres composés se solubilisent et sont à l'origine des impuretés de l'alumine issue du procédé BAYER (figure 1.9). Les boues sont composées des corps insolubles provenant de la bauxite et de silico-aluminates formés lors de l'attaque. La décantation et le lavage des boues sont nécessaires pour séparer les deux phases de la pulpe :
-La liqueur contenant l'aluminate de soude - Les boues appauvries en alumine. La séparation des boues et de la liqueur composant la pulpe s'effectue par décantation. Les particules solides tombent au fond du bac de décantation et sont extraites par pompage vers le lavage des boues. La liqueur surnageante est filtrée puis envoyée à la précipitation. Après certains traitements appropriés, La liqueur est refroidie, diluée avec l'eau de lavage des boues rouges puis envoyée dans d'immenses bacs agités (plusieurs milliers de m³). L'hydrate d'alumine précipite lentement de bac en bac au fur et à mesure que la température diminue. Les grains d'hydrate sont maintenus en suspension afin de ne pas décanter au fond des bacs. Au dernier bac de précipitation, on récupère la suspension surnageante. La liqueur est ensuite filtrée afin de séparer l'hydrate humide et la liqueur appauvrie en alumine. Celle-ci est alors envoyée à l'attaque de la bauxite où elle sera enrichie en soude et chaux. La cinétique de précipitation est très lente (plusieurs dizaines d'heures), ce qui explique l'utilisation de bacs de très grand volume. En effet pour un débit de liqueur donné, un grand volume correspond à un grand temps de séjours dans les bacs de précipitation. Afin d'accélérer la cinétique de précipitation de l'hydrate, 90% de l'hydrate humide récupéré après filtration est recyclé puis utilisé en tant qu'amorce de cristallisation. L'hydrate d'alumine Al(OH)_3 produit est ensuite filtré, lavé, essoré avant stockage. Il peut être commercialisé tel quel ou bien calciné en alumine Al_2O_3 . La cristallisation de l'hydrate d'alumine (sous forme d'hydrargillite) est une étape complexe du procédé. Les mécanismes de cristallisation font intervenir nucléation, croissance et

agglomération, ce qui rend la conduite délicate. Les conditions de précipitation détermineront la granulométrie, la morphologie et la quantité d'impuretés de l'hydrargillite et donc de l'alumine calcinée. La précipitation est obtenue par dilution et refroidissement de la liqueur. Plusieurs facteurs agissent sur l'équilibre et la vitesse de précipitation : la température, la concentration en soude, la concentration en alumine, l'amorce d'hydrargillite. Dans certains procédés, les grains les plus fins sont susceptibles de s'agglomérer (procédé Américain). La morphologie des grains obtenus est liée à la présence, ou non, de cette étape d'agglomération. En présence des seuls phénomènes de nucléation et croissance (cycle Européen) des grains à structure dite « radiale » sont obtenus [JOR91] [BEL06]. Après cristallisation, l'hydrate est transformé par calcination à haute température ($T > 1100^{\circ}\text{C}$). Le produit obtenu est constitué des diverses phases de transition, et de la phase α . La proportion relative de chacune de ces phases dépend : de la température de calcination, de la technologie de four employé, et dans une moindre mesure des caractéristiques physico-chimiques du trihydrate. La décomposition du trihydrate en alumine se fait sous la forme d'une transformation topotactique (maintien de la morphologie initiale du cristal) : l'arrangement des ions oxygène des radicaux OH est conservé lors de la déshydratation sans être affecté par le réarrangement des ions Al. L'orientation cristallographique du trihydrate est donc conservée jusqu'à la phase finale agglomérée où la structure est détruite. La morphologie et la taille des particules d'alumine α sont dépendantes de la température et du temps de séjour, des impuretés de l'hydrate de départ, et minéralisateur utilisé. L'ajout de minéralisateurs spécifiques à chaque fabricant est destiné à réduire la concentration en Na_2O et à contrôler la taille des grains. Cela conduit à des morphologies spécifiques et caractéristiques : le fluor donne des cristallites plats hexagonaux, le bord des formes plus arrondies. En outre, le mode de décomposition d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ et le chemin de décomposition (figure 1.5) sont particulièrement importants. Dans le cas d'une « sous calcination », le produit, partiellement transformé en phase alpha, aura une surface spécifique élevée, résultant de la microporosité du résidu d'alumine de transition. D'après certains auteurs [Flo78], les alumines de transition doivent être considérées comme une source de contamination qui affecte les propriétés des céramiques : le frittage important de ces particules ultrafines à basses températures est ensuite limité de façon drastique par leur transformation en phase α [BEL06, BAD76, RAM84].

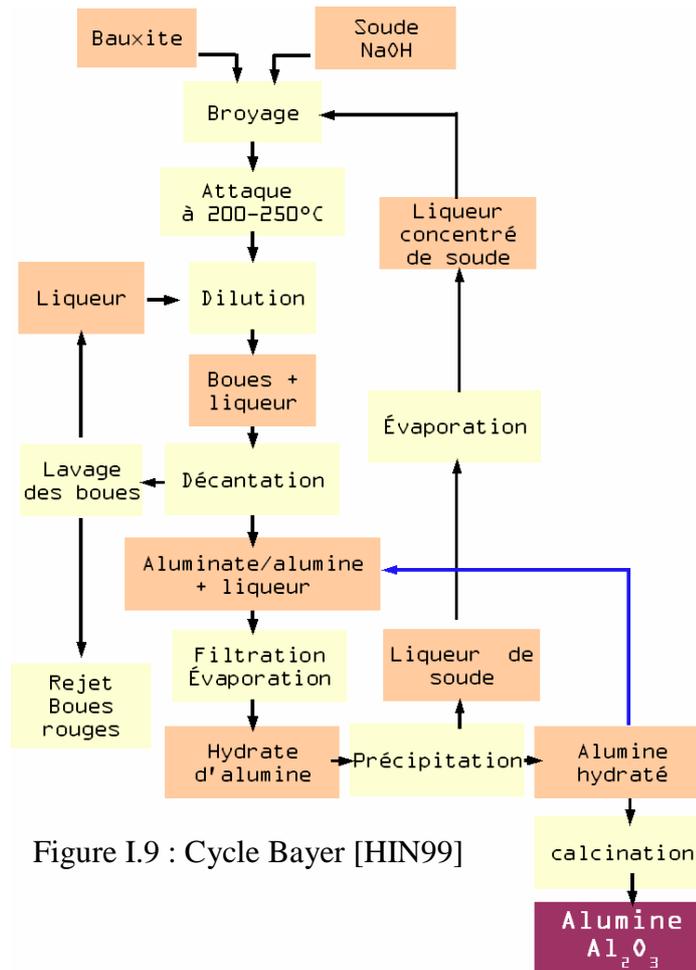


Figure I.9 : Cycle Bayer [HIN99]

I.7.1.2 Alumine ultra pure (La voie Alun)

Les alumines sont nommées ultra pures si la teneur en impureté est inférieure à 0,01 %. Ces alumines sont en général utilisées pour fabriquer les saphirs, les tubes de lampes à vapeur ou trouvent une application dans les pâtes de polissage. La voie la plus répandue afin de fabriquer des alumines ultra pures est la voie 'alun'. Elle consiste à dissoudre l'hydrargillite Bayer dans un excès d'acide sulfurique, à neutraliser la solution à l'ammoniac, à cristalliser $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ par refroidissement puis à le calciner à moins de 1000°C pour obtenir un résidu d'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [DYN82]. L'alumine α est obtenue par calcination selon l'équation chimique (non équilibrée) suivante :



L'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présente une aire de surface spécifique élevée, supérieure à $100 \text{ m}^2/\text{g}$ et est ultra pure. La transition de phase $\gamma \rightarrow \alpha$ est accompagnée d'un grossissement des grains [PAR04]. Le procédé 'alun' permet d'obtenir des poudres ultra pures, mais a un coût de production bien plus élevé que le procédé Bayer.

I.7.2 Structure de l'alumine α

La phase stable α , de densité théorique $d = 3,987 \text{ g.cm}^{-3}$, obtenue par calcination à haute température, cristallise dans un système type rhomboédrique appartenant au groupe d'espace $R3c$ dont la maille primitive (de paramètres $a = 5.128\text{Å}$ et $\alpha=55^\circ 17'$) comporte deux groupements Al_2O_3 . Sa structure est décrite par une maille hexagonale dont les paramètres sont $a = 4,759 \text{ Å}$, $c = 12,991\text{Å}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$

Les atomes d'aluminium occupent 2 sites octaédriques sur 3 (Figure I.10). Les ions oxygène sont agencés dans un empilement hexagonal selon l'axe C (axe de rotation ternaire) et les ions aluminium occupent les 2/3 des sites octaédriques (figures I.11.a et 11.b).

I.7.3 Propriétés physico-chimiques

L'alumine α présente des propriétés mécaniques, thermiques et chimiques très intéressantes. En effet elle possède une excellente tenue mécanique : une bonne dureté, une bonne résistance mécanique à la pression et une bonne résistance à l'usure. Son coefficient de dilatation est très faible à hautes températures ($>1200 \text{ }^\circ\text{C}$). Elle est un excellent isolant électrique et dispose de propriétés optiques intéressantes (transparence dans un domaine optique très étendu). De plus, l'alumine est bio-compatible et peut donc être utilisée dans le corps humain. Ses principales caractéristiques sont reportées dans le Tableau I.2.

I.8 Effets des impuretés sur la densification de l'alumine

Tout cristal contient des défauts qui perturbent l'organisation régulière et tridimensionnelle de la structure. HARMER et al. ont supposé que l'aspect hétérogène des microstructures observées sur l'alumine "pure" (figure I-12) était une propriété intrinsèque de celle-ci [HAR79] [HAR80] [BEN83]. Or, au début des années 80, se généralise l'hypothèse selon laquelle de telles microstructures seraient dues à la présence d'infimes quantités d'impuretés (notamment le silicium, le calcium et le sodium). Pour confirmer cette idée, un effort tout particulier a été entrepris pour obtenir des alumines de grande pureté. En travaillant sur de tels matériaux, HARMER et al. constatent effectivement que les grains constituant la microstructure, sont beaucoup plus équiaxes (figure I-13) [BEN85] [BER86] [LOU03]. Il en résulte donc que les grains allongés, observés dans les premiers temps, proviennent de l'infime présence de corps étrangers, présents dans la poudre de départ ou introduits pendant la synthèse de l'échantillon.

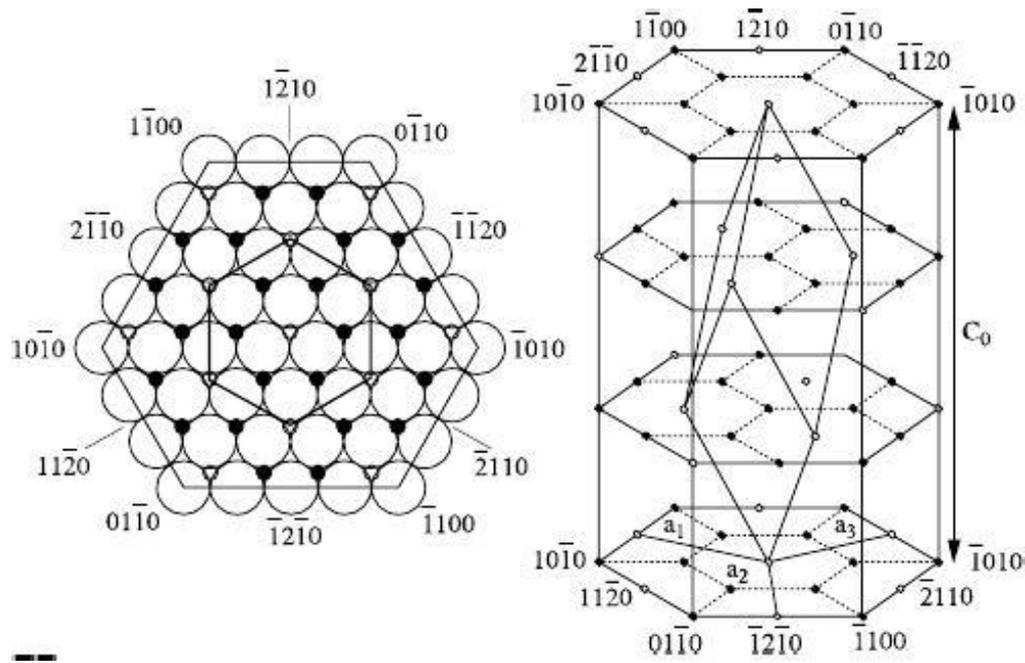


Figure I.10 : Structure de l'alumine α . (a) Plan de base : les grands cercles représentent les anions O_2^- , les petits cercles noirs les cations Al^{3+} et les petits cercles vides les interstices octaédriques vacants. (b) Maille cationique : les cercles pleins représentent les cations Al^{3+} et les cercles vides les sites vacants [KRO57].

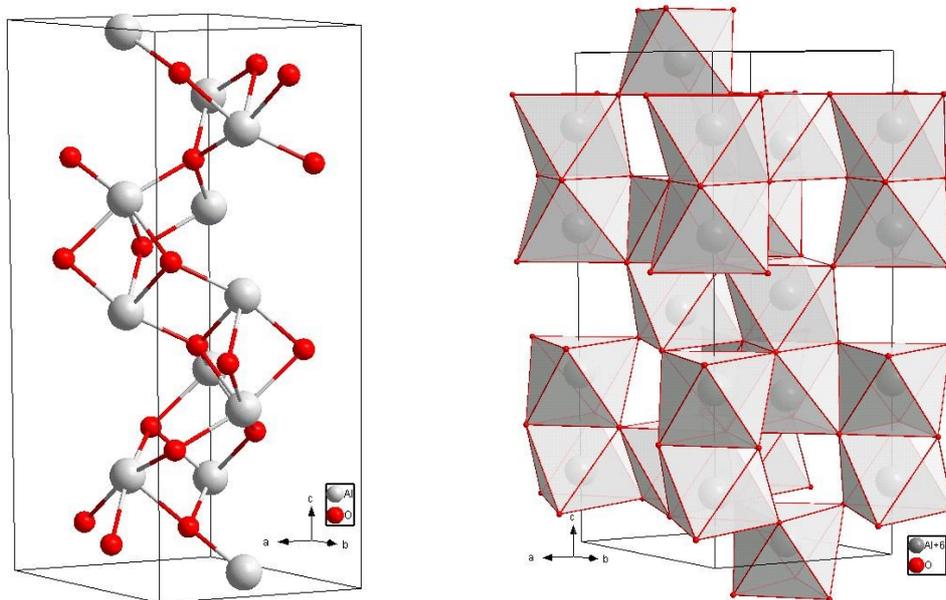


Figure I.11: (a) Maille élémentaire de l'alumine α (b) Empilement d'octaèdres AlO_6 dans l'alumine α [SAL14]

	Valeurs	Symboles
Propriétés physiques		
Masse volumique (g/cm ³)	3,9	ρ
Poids moléculaire (g/mole)	102	M
Température maximale d'utilisation sous air (°C)	1700-1800	-
Propriétés mécaniques		
Dureté (Mohs)	9	
Module d'Young (GPa)	300-400	E
Coefficient de Poisson	0.21-0.22	ν
Résistance à la flexion (MPa)	380	σ_f
Ténacité (MPa.m ^{1/2})	2-3	K_{1C}
Propriétés électriques		
Constante diélectrique	9-10	ϵ_r
Résistivité électrique à 20 °C (Ohm.cm)	>10 ¹⁴	σ
Résistance diélectrique (kV/mm)	10-20	-
Propriétés thermiques		
Chaleur spécifique (J/K/kg)	900	C_p
Conductivité thermique (W/m/K) à 20°C	26-35	λ
à 500 °C	10-15	
Dilatation linéaire (x10 ⁻⁶) de 20 à 1000 °C	8-9	α
Point de fusion (°C)	2050	-

Tableau I.2 : Récapitulatif des propriétés physico-chimiques de l'alumine Alpha [HIL92]

En 1984, HARMER et al. estiment que cette croissance anormale des grains résulte d'une migration très rapide des joints de grains, en présence de phases liquides aux interfaces. En effet, l'observation à température ambiante révèle la présence de films vitreux le long des grains anormalement allongés [HAR84] [BAT89].

La croissance de grains est nécessaire pour obtenir une densification complète. Celle-ci est obtenue conjointement par la disparition des petits grains au profit de la croissance des grains adjacents plus gros, de par les mécanismes de transport de masse intergranulaire. Cependant les joints de grains se déplacent aisément dans un solide proche de sa densité finale. La matière diffuse sur de courtes distances (de l'ordre de la distance interatomique). De ce fait la mobilité des joints de grain va conduire à un grossissement des grains plus rapide que celui provoqué par les mécanismes de frittage, et donc difficilement contrôlable. Ce phénomène va conduire à la croissance anormale des grains, et parfois à l'inclusion de pores au sein même des grains. Dans le cas de l'alumine, la croissance anormale est particulièrement marquée et peut conduire à des grains d'une taille bien supérieure à l'ordre de grandeur des grains escompté. Ces grains surdimensionnés sont néfastes car ils vont provoquer des réductions de la résistance des pièces en agissant comme des concentrateurs de contraintes Figure (I.14).

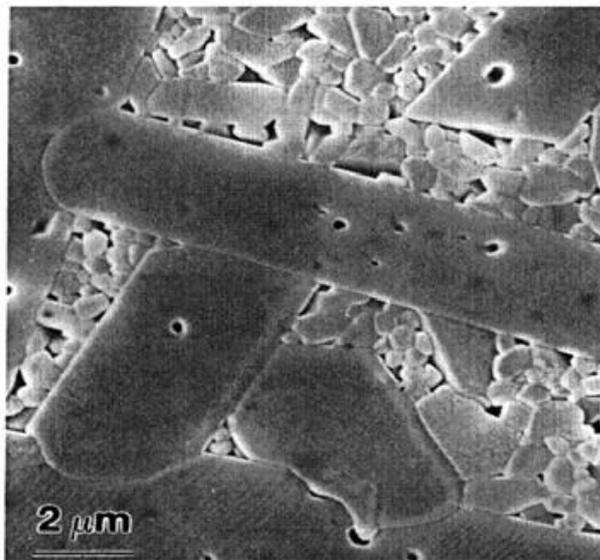


Figure I-12 : Alumine "pure" à 1650°C [BEN83].

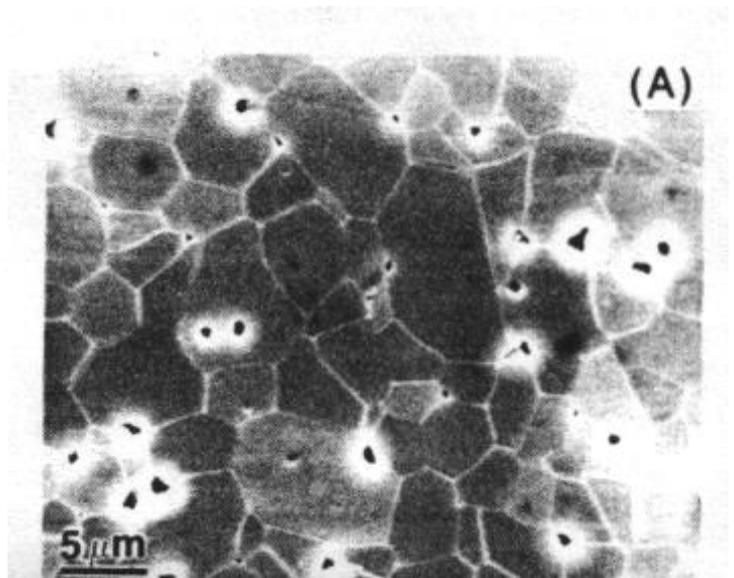


Figure I-13 : Alumine pure – 45 heures 1600°C [BER86].

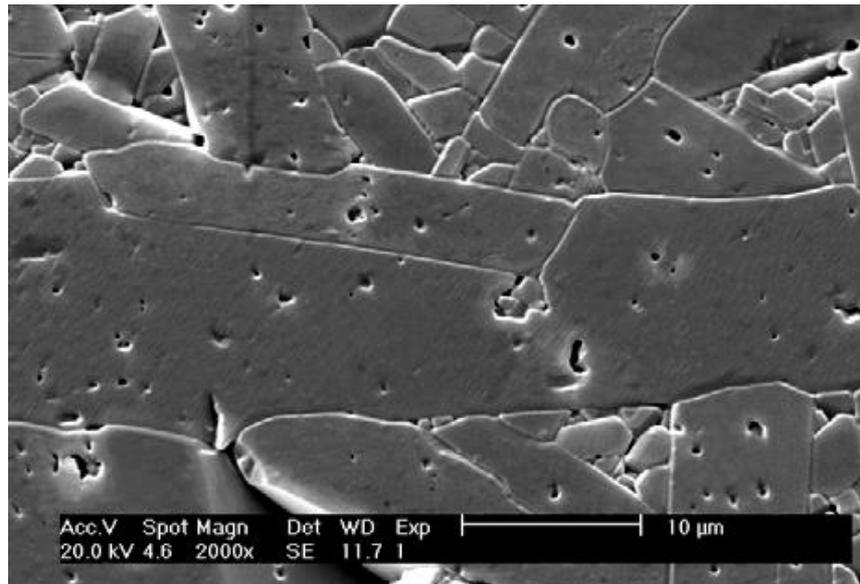


Figure I.14 : Micrographie MEB illustrant une croissance anormale des grains (surdimensionnés) [LOU03].

CHAPITRE II

FRITTAGE

CHAPITRE II : FRITTAGE

II.1 Introduction

En raison du point de fusion élevée des matières premières, la fabrication de céramique comprend habituellement une étape de traitement thermique dans laquelle une poudre, déjà formée en une forme requise, est convertie en un solide dense. Cette étape n'est autre que le frittage (ou la cuisson). En général, un céramiste, désireux de produire un matériau ayant des propriétés particulières, doit identifier la microstructure requise puis élaborer des conditions de traitement qui la produisent. L'objectif des études de frittage est donc communément de comprendre comment les variables d'élaboration telles que la température, la taille des particules, la pression appliquée, la composition chimique et l'atmosphère de frittage influencent les microstructures qui sont produites. Plusieurs travaux ont été publiés qui fournissent un traitement détaillé de la théorie, des pratiques du frittage [EVA91], [RAH95], [GER96].

Pour comprendre et résoudre les problèmes du frittage, tel que la densification, la croissance des grains et microstructures, une compréhension fondamentale et complète des principes de base de la science des matériaux est nécessaire. Lorsque l'énergie thermique est appliquée à une poudre compacte, le comprimé est densifié et la taille moyenne des grains augmente. Les phénomènes fondamentaux qui se produisent au cours de ce processus de frittage, sont la densification et la croissance des grains. Pour comprendre le frittage et l'utiliser dans le traitement des matériaux, nous devons d'abord comprendre les fondements de la thermodynamique et cinétique des deux phénomènes fondamentaux.

Dans le présent chapitre, nous décrivons les principes de base du frittage et comment ils sont pratiquement appliqués à la production de céramiques à microstructures contrôlées

II.2 Définitions

Le frittage est une technique de traitement thermique utilisée pour produire des matériaux de densité contrôlée des poudres de céramique par application d'énergie thermique. Le frittage est, en fait, l'une des plus anciennes technologies humaines, originaires de l'ère préhistorique avec la cuisson de la poterie. Néanmoins, ce ne fut qu'après les années 1940 que le frittage a été étudié fondamentalement et scientifiquement. Depuis lors, des progrès remarquables dans la science de frittage ont été faits. Contrairement à d'autres techniques de

transformation, diverses étapes de traitement et les variables doivent être prises en considération pour la production de pièces céramiques denses. Le frittage est un procédé par lequel on élimine la porosité de corps céramique crus donnant une pièce céramique entièrement dense. Le flux de matière nécessaire pour éliminer les pores peut se produire par différentes méthodes, de la diffusion à l'écoulement visqueux. Chacun de ces processus est accéléré par l'augmentation de la température. Une fois frittées, les crus de céramique se densifient, ce qui entraîne un rétrécissement et une réduction de volume [RIN95]. D'autres auteurs ont défini le frittage comme suit :

Selon CIZERON [CIZ68], on appelle frittage " le processus faisant évoluer par traitement thermique au-dessous de son point de fusion, un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon) complète de la porosité initiale. Enfin le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimensions au système considéré." PEYSSOU [PEY76] a pour sa part, défini le frittage de la manière suivante : "C'est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants".

Durant le frittage, le matériau sera porté à une température inférieure à sa propre température de fusion. Cependant la fusion de certains constituants ou de phases minoritaires est envisageable. Si de tels processus se produisent, on parlera de frittage en phase liquide et dans le cas contraire de frittage en phase solide.

II.3 Différentes étapes du frittage

D'un point de vue théorique, il est possible de diviser le frittage en plusieurs stades, en fonction des évolutions de la microstructure : [SYL14]

- Tout d'abord, il se produit généralement un gonflement du matériau par dilatation thermique lors de la montée en température.
- Ensuite, la diffusion en surface entraîne la consolidation du contact avec la formation d'un cou solide au niveau du joint de grains. Ce phénomène se termine à environ 65% de densité relative
- Puis, la diffusion au joint de grains provoque une densification du matériau. La densification est en compétition avec la consolidation ; la prédominance de l'un ou l'autre des phénomènes est définie par les rapports des coefficients de diffusion au joint de grains, en surface, en volume

a) Stade initial

Ce stade correspond à la croissance relativement rapide des ponts entre les particules en contact. Pour un système de particules sphériques, ce stade fait passer du schéma (a) au schéma (b) de la Figure II-2. La croissance des ponts se fait par transport de matière par des chemins qui définissent les mécanismes de frittage. Les régions sources de matière sont soit les surfaces convexes des grains, soit les joints de grains alors que les régions puits de matière correspondent aux surfaces concaves des joints. Les chemins de diffusion sont le volume du cristal, les joints de grains, la surface des grains et la phase vapeur. Aucun de ces processus de transport n'aura les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon [AJD06]. On peut distinguer deux types d'effets suivant la source de matière. Lorsque la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide (formation de joints de grains), sans changer de dimension (les centres des grains ne se rapprochent pas), on parle alors de coalescence. Si par contre la matière vient du centre des joints de grains, la cohésion de la pièce impose que peu à peu les centres se rapprochent : il y a donc à la fois consolidation et densification (retrait).

b) Stade intermédiaire

Au début du stade intermédiaire, les grains ont déjà pris la forme de polyèdres et les pores résiduels, résultant de la formation des ponts, évoluent en pores cylindriques situés le long des arêtes des grains. Au cours du stade intermédiaire, la densification intervient par réduction de la section des canaux poreux. La porosité reste continue et ouverte jusqu'à ce que les pores se rétrécissent localement pour devenir isolés. La fermeture de la porosité marque la fin du stade intermédiaire de frittage. La densité est alors généralement de l'ordre de 90 à 95% de la densité théorique (Figure II-2.c, d).

c) Stade final

En général, on considère que les pores, une fois isolés, rétrécissent continûment jusqu'à leurs disparitions plus ou moins complètes. Les processus de densification sont semblables à ceux se produisant lors du stade intermédiaire. La microstructure pendant ce stade final peut, cependant, évoluer de différentes manières avec des phénomènes plus ou moins marqués de croissance granulaire.

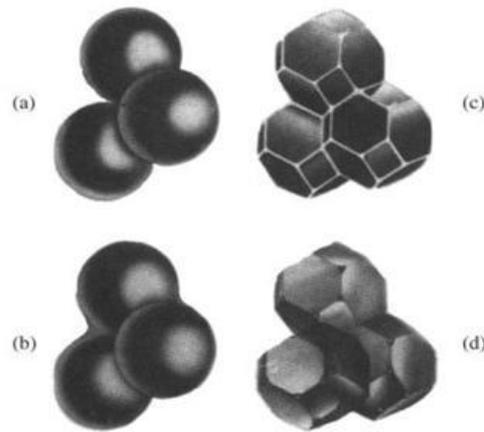
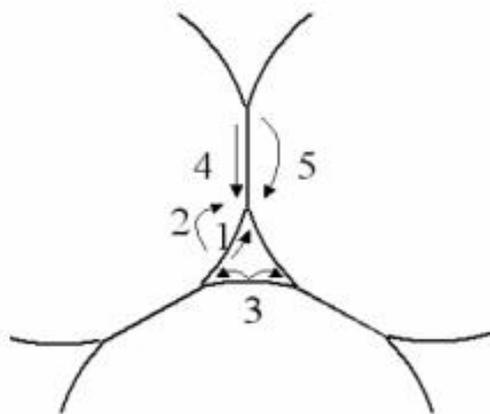


Figure II.2 Microstructures schématisées des différents stades du frittage [HAU05].
 (a) « Etape 0 », formation de cous aux points de contact des grains de poudre ; (b) stade initial, croissance des ponts entre les particules ; (c) stade intermédiaire, grains de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) stade final, fermeture de la porosité et grossissement des grains.



1. Diffusion en surface à partir de la surface
2. Diffusion en volume à partir de la surface
3. Transport en phase vapeur depuis la surface
4. Diffusion par les joints de grains depuis les joints de grains
5. Diffusion en volume depuis les joints de grains

Figure II.3 Schéma global des mécanismes de diffusion du frittage en phase solide

II.4.1.1 Modes de diffusion :

Lors du frittage en phase solide, le principal phénomène physique mis en jeu est la diffusion à l'état solide. La diffusion se fait à travers les différentes interfaces du cristal qui sont : la surface, le joint de grains, le volume et le transport gazeux [MAR14].

- **Au joint de grains** : le transfert de matière se fait depuis le centre du joint de grains vers la surface du cou. En retirant de la matière de la zone de contact, la diffusion au joint de grains provoque le rapprochement des particules en contact, c'est ce que l'on appelle le retrait. Le surplus de matière apporté à la surface du cou est redistribué par diffusion surfacique et entraîne le grossissement du cou. La figure ci-dessous représente la diffusion au joint de grains seuls, avec le phénomène de retrait (Fig.II.4).

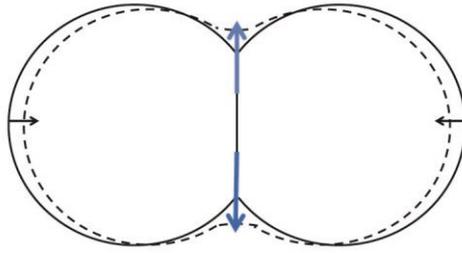


Figure II.4 : Diffusion au joint de grains seule, avec le phénomène de retrait.

- **En surface** : le transfert de matière se fait le long de la surface libre des grains. En raison du grand nombre de lacunes en surface des cristaux, ce mode de diffusion est généralement plus rapide que la diffusion en volume ou au joint de grains. La diffusion en surface peut jouer plusieurs rôles : si la diffusion au joint de grains est lente, elle contribue au grossissement du cou en apportant de la matière depuis la surface libre des grains vers la surface du cou. Dans le cas où la diffusion au joint de grains est rapide, elle permet de redistribuer, à la surface des grains, la matière déposée à la surface du cou par diffusion au joint de grains. Fig. (II.5)

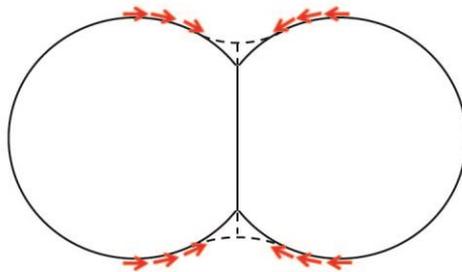


Figure II.5 : diffusion en surface

- **En volume** : la diffusion se fait grâce aux lacunes du cristal Fig.(II.6). Un atome saute sur un site vacant, libérant son ancien site qui devient vacant et ainsi de suite. Ce mode de diffusion est beaucoup plus lent qu'en surface ou au joint de grains. Dans le cas des matériaux homogènes, il ne joue qu'un rôle mineur [WIN96].

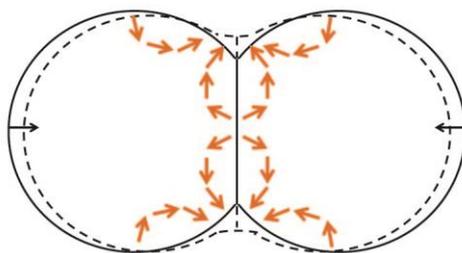


Figure II.6 : différents chemins possibles de la diffusion en volume.

- **Par évaporation condensation**

Le transport se fait par voie gazeuse. Il dépend de la combinaison de trois phénomènes : évaporation, diffusion par voie gazeuse et condensation. L'origine de ce flux de matière est le gradient de pression d'équilibre de la phase gazeuse pour une surface courbe. Ce phénomène est analogue à la condensation capillaire. Les conséquences sont identiques à la diffusion en surface.

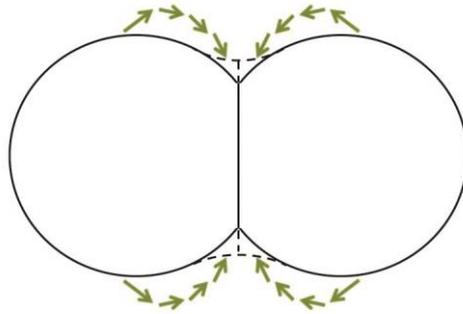


Figure II.7 : Diffusion par évaporation condensation.

II.4.2 Frittage en phase liquide.

II.4.2.1 Définition

Le frittage réalisé grâce à l'action d'un liquide est appelé frittage en phase liquide [BER05]. Celui-ci peut apparaître par fusion non congruente d'un produit pur ou grâce à l'introduction d'un ajout [BOCH01]. Ce dernier peut consister en un composé à bas point de fusion ou bien en un constituant susceptible de réagir avec le composé à fritter (par exemple : formation d'un eutectique). Dès sa formation, si la mouillabilité des particules par le liquide est suffisante, celui-ci se répartit uniformément dans le matériau et permet le réarrangement des particules, par capillarité. La compacité de l'ensemble est ainsi augmentée. Cette étape sera d'autant plus rapide que la viscosité de la phase secondaire est faible et que sa mouillabilité est importante [GER09]. Suite à ce phénomène, un mécanisme de transport par dissolution-précipitation peut avoir lieu: une partie du solide se dissout dans la phase liquide et précipite préférentiellement au niveau des interfaces solide-liquide-gaz (figure II.4, point A). On a alors modification de la forme des grains dans le sens de leur rapprochement et donc d'une densification [MAL11].

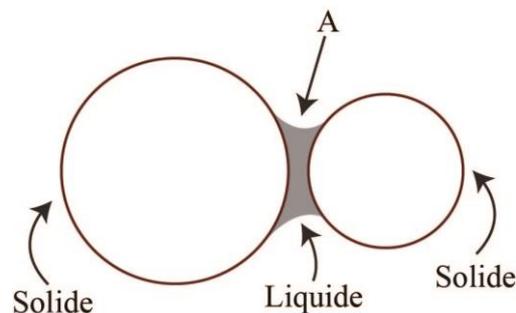


Figure II.8: Représentation schématique d'un ménisque liquide formé entre deux grains.

II.4.2.2 Influence de la phase liquide sur le frittage

Lorsque la phase liquide apparaît, son action sur la densification peut être schématisée en deux grandes étapes (Figure II.9) [BER97]:

a) Réarrangement

Lorsque la fusion se produit, on observe un retrait important dans un temps court (de l'ordre de la minute) qui est dû aux réarrangements des particules les unes par rapport aux autres (fig.II.9.a). L'efficacité de la densification induite par le réarrangement dépendra notamment de la fraction volumique de liquide dans le compact et de sa mouillabilité [LOU03].

b) Dissolution – précipitation

Lorsque le réarrangement des particules est terminé, si la phase liquide n'est pas suffisante pour combler la porosité, celle-ci peut ensuite provoquer une nouvelle densification à condition que le solide soit soluble. Le liquide qui met en compression les points de contact entre les grains via des forces capillaires, permettra d'augmenter localement la solubilité du solide dans le liquide. Cette dissolution dans le liquide suivi de la re-précipitation sur les surfaces libres, conduit à un rapprochement des grains et donc à une nouvelle densification (fig.II.9.b).

Le paramètre le plus important de cette étape est sans aucun doute la solubilité du solide dans la phase liquide [LOU03].

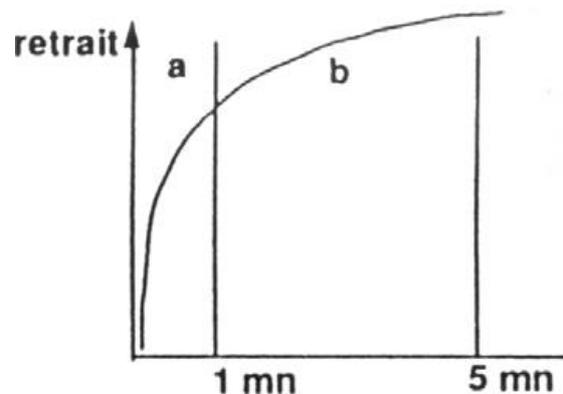


Figure II.9: Les grandes étapes du frittage en phase liquide [BER97b].

II.5 Techniques de frittage

Le frittage traditionnel est généralement réalisé par chauffage résistif ou inductif et sans application de contraintes mécaniques. On parle alors de frittage naturel ou frittage libre. Malheureusement, la densification de certains matériaux par ce procédé est difficile, en raison des faibles cinétiques de diffusion, ou encore de la prédominance de mécanismes de grossissement de grains. Il est ainsi apparu de nombreux procédés dans le but d'accélérer ces cinétiques, de limiter la croissance granulaire et de permettre le frittage de céramiques

réfractaires. La plupart de ces procédés impliquent l'application de contraintes mécaniques au cours du traitement thermique. Parmi ces procédés, nous citerons plus particulièrement :

1- Le pressage à chaud (Hot Pressing, HP) où le matériau à fritter est placé dans une enceinte où il est pressé de manière uniaxiale au cours du frittage.

2- La compaction isostatique à chaud (Hot Isostatic Pressing, HIP) et le frittage sous pression de gaz (Gas Pressure Sintering, GPS). Lors de ces procédés, la contrainte mécanique est appliquée de manière isotrope par l'intermédiaire d'un gaz.

Dans le procédé HIP, l'échantillon est encapsulé préalablement au traitement et la contrainte est transmise par l'intermédiaire de cette enveloppe tandis que le procédé GPS implique l'application directe de la contrainte par le gaz environnant.

3- Le frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS) est la technique qui connaît le plus grand essor actuellement. Ce procédé se distingue du pressage à chaud par la source de chaleur utilisée (fig.II.10). Le chauffage est réalisé par l'application d'un courant électrique (continu, pulsé ou alternatif) à travers l'enceinte de pressage et parfois à travers l'échantillon. De très importantes vitesses de montée en température (jusqu'à 1000 °C/min et plus) sont ainsi atteintes par effet Joule. L'application d'un champ électrique est par ailleurs supposée accélérer les vitesses de transfert de matière par des mécanismes d'électro-migration [MUN06].

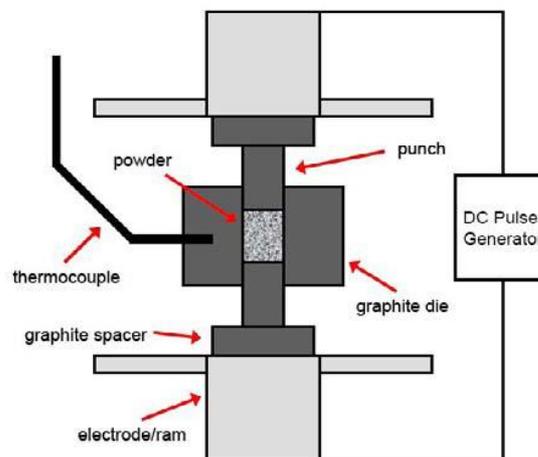


Figure II.10: Schéma d'une enceinte de frittage SPS.

4- Enfin, on citera une méthode originale qui pourrait se classer parmi les techniques de frittage naturel : le frittage par chauffage micro-ondes. L'échantillon y est chauffé par application d'un champ électromagnétique de fréquence comprise entre 1 et environ 300 GHz [KAT92]. Les vitesses de montée en températures atteignables par ce procédé sont de l'ordre de plusieurs centaines de degré par minute [KAS97]. A l'instar du procédé SPS, les cinétiques de densification lors du frittage par chauffage micro-ondes se sont souvent révélées supérieures

comparées à un frittage conventionnel. Cet effet « micro-ondes » a notamment été observé lors du frittage de l'alumine (fig.II.11). Grâce au chauffage micro-ondes, la température de début de frittage est réduite de 200 à 300 °C et la densité maximale est elle aussi obtenue à des températures inférieures de l'ordre de 250°C [BRO03].

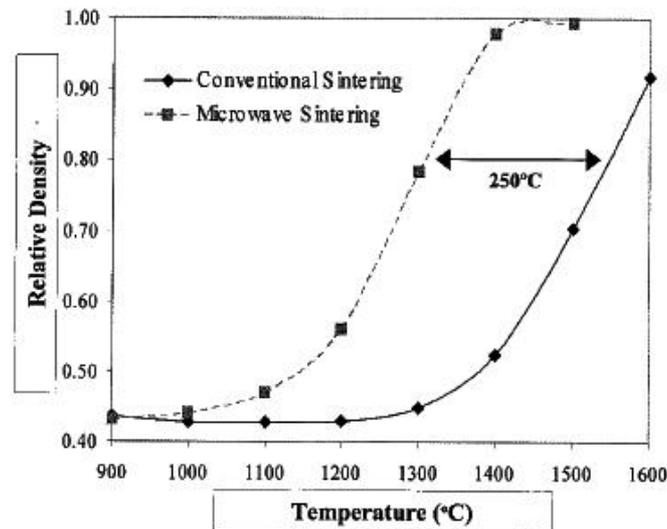


Figure II.11: Densité d'échantillons d'alumine obtenus par frittage micro-ondes et conventionnel [BRO03].

II.7 Tension de surface

Le mécanisme de frittage est une conséquence de l'excès d'énergie libre contenue dans un solide pulvérulent par rapport à un solide dense monocristallin du même matériau. La grandeur qui permet de quantifier l'énergie libre associée à une interface s'appelle tension de surface ou tension superficielle. Elle est homogène à une force par unité de longueur ou, de façon équivalente, à une énergie par unité de surface.

Les différents mécanismes de frittage ne fonctionnent pas indépendamment. Le transport de vapeur et la diffusion en surface entrent en compétition avec le mécanisme de densification. Ils conduisent à une croissance exagérée de grains et à une réduction de la force motrice du frittage, et par conséquent une réduction significative du taux de densification. On dit alors que le frittage implique une compétition entre la densification et grossissement [DEJ03]. La production de céramique à haute densité (Fig.II.12.a) nécessiterait le choix des conditions de frittage de façon à ce que le mécanisme de la non-densification ne soit pas très actif. Lorsque le mécanisme de grossissement domine, la production d'un corps poreux est favorisée (Fig.II.12.b).

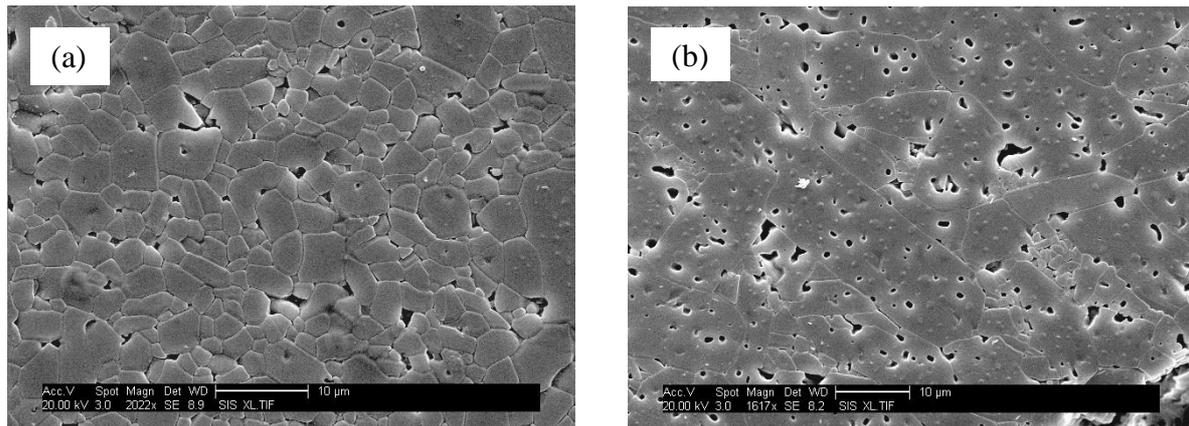


Figure II.12: Micrographies M.E.B. d'alumine échantillons frittés à 1700°C [LOU03].

II.8 interaction entre frittage et croissance des grains

La maîtrise de la microstructure des céramiques et, en particulier, celle d'une microstructure fine et homogène est une préoccupation essentielle des céramistes en raison de l'impact important de cette caractéristique sur la plupart des propriétés. La taille moyenne de grains des matériaux polycristallins augmente avec l'augmentation du temps de frittage ce qui engendre le phénomène de croissance des grains.

La croissance est divisée en deux types: normal et anormal. La croissance normale des grains se caractérise par une distribution régulière de taille de grain en fonction du temps de frittage, tandis que la croissance anormale des grains se caractérise par la formation de grains exceptionnellement gros dans une matrice de grains fin et réguliers. La croissance anormale des grains, qui se produit par la formation de certains gros grains dans une matrice de grains fins, montre une distribution granulométrique bimodale. Du point de vue chimique et microstructural, plusieurs paramètres peuvent être considérés dans l'étude de la croissance des grains [SUK05] [LOU03]: la pureté du matériau, matériaux avec la ségrégation d'impuretés aux joints des grains, les matériaux avec formation de seconde phase, matières en déséquilibre chimique. Plusieurs démarches ont été adoptées pour limiter la croissance des grains lors de la densification. Par frittage traditionnel, il faut favoriser les mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains conduisant à la densification et limiter les mécanismes de diffusion en surface favorables à la croissance cristalline. Pour cette raison, la diminution de la température du frittage a été recherchée afin d'aboutir à la structure nanométrique fine et homogène.

II.8.1 Croissance normale des grains

La maîtrise de la microstructure des céramiques et, en particulier, celle d'une

microstructure fine, homogène avec une croissance normale des grains, est une préoccupation essentielle des céramistes en raison de l'impact important de cette caractéristique sur la plupart des propriétés. En termes de microstructure, la distribution granulométrique est unimodale (Fig.II.13.a).

L'enjeu le plus important pour les procédés de frittage des nanomatériaux est d'éviter la croissance des grains pendant la densification. La vitesse de croissance des grains est inversement proportionnelle à leur taille. Par conséquent, en raison d'une vitesse de croissance élevée dans le cas du frittage d'une poudre ultrafine (nanocristalline), la rétention d'une structure nanométrique finale devient extrêmement difficile. Plusieurs démarches ont été adoptées pour limiter la croissance des grains lors de la densification [PAR00] [ALP05] [AZA08]. Par frittage traditionnel, il faut favoriser les mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains conduisant à la densification et limiter les mécanismes de diffusion en surface favorables à la croissance cristalline [SUK05]. Pour cette raison, la diminution de la température du frittage a été la plus recherchée afin d'aboutir à la structure nanométrique.

II.8.2 Croissance anormale des grains (croissance exagérée)

La croissance anormale ou exagérée des grains est un phénomène, où, quelques gros grains ont une croissance exceptionnellement rapide dans une matrice de grains fins avec un taux de croissance très lent (Fig.II.13.d). En termes de microstructure, la distribution granulométrique est bimodale, contrairement à une croissance normale de grain qui a une distribution unimodale. Il est difficile de définir les conditions qui permettent une cinétique qui favorise une croissance normale des grains [RIO94] [LEE03].

La figure II.13.h, à montre un exemple de croissance anormale de grains après frittage. Il y a plusieurs grains dont la taille est de quelques dizaines et à des centaines de fois plus grande que celles des grains fins de la matrice. Une telle croissance anormale des grains est observée dans les systèmes monophasiques mais aussi dans les systèmes multiphasiques. L'explication classique de la croissance anormale des grains concerne la distribution non uniforme de particules. Cependant, un certain nombre d'exemples peuvent l'expliquer, et peuvent être classés en trois catégories [LEE03]:

- 1) les matières contenant des précipités ou des impuretés de deuxièmes concentrations.
- 2) des matériaux à forte anisotropie d'énergie interfaciale, par exemple, l'énergie interfaciale solide / liquide ou l'énergie de joints des grains dans la masse et l'énergie de surface dans les films minces.
- 3) des matériaux en forte inefficacité chimique.

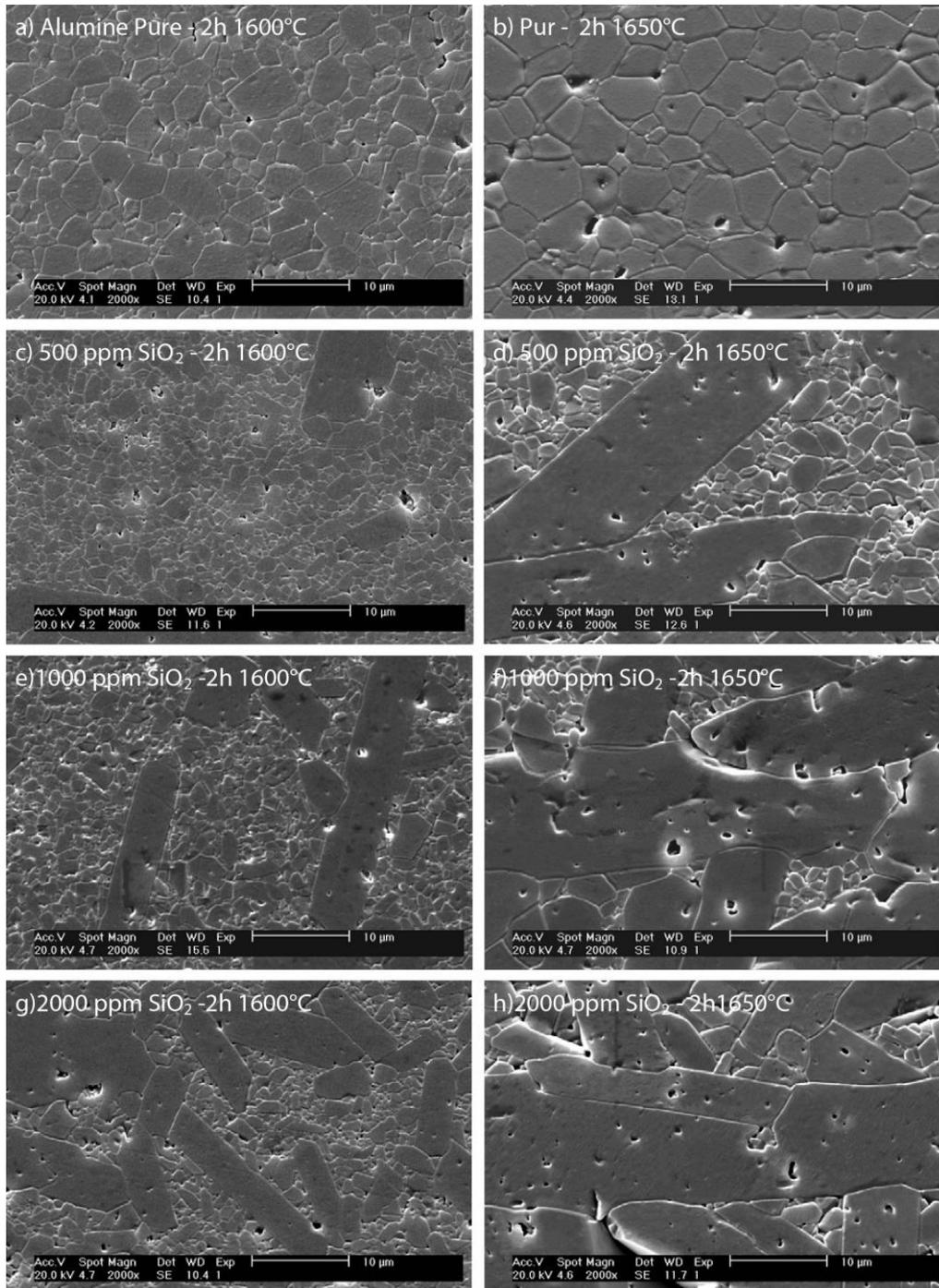


Figure II.13: Croissance anormale des grains d'une alumine dopée à la silice et frittée à 1650 et 1600°C: croissance exceptionnellement rapide de quelques gros grains dans une matrice de grains fins [LOU03].

II.9 Frittage de l'alumine.

L'alumine polycristalline α est un des oxydes les plus couramment utilisés dans le monde industriel. De nombreuses études ont donc été réalisées afin d'améliorer le frittage de cet oxyde pour obtenir des matériaux denses avec les grains les plus fins possible. Dans cette optique et avec le développement des nouvelles technologies de synthèse des poudres, les études se sont tournées vers le frittage d'alumine submicronique. En effet, la diminution de la taille des grains, donc l'utilisation de poudres submicroniques, devrait permettre d'augmenter les vitesses de densification, de fritter à plus basse température et d'obtenir des microstructures plus fines que pour des poudres micrométriques [CRO15].

II.10 Influence des impuretés sur la microstructure de l'alumine.

De nombreux auteurs ont étudié l'influence des impuretés de l'alumine (même en faible quantité) qui jouent sur la microstructure et les propriétés des alumines. Les études de Bae et al. [BAE97] montrent l'influence de SiO_2 , introduit sous forme de tetraethylorthosilicate (TEOS) dilué dans l'éthanol dans les barbotines initiales, sur le grossissement des grains de l'alumine au cours du frittage. Ils ont montré que la taille moyenne des grains est inversement proportionnelle à la concentration en dopant SiO_2 pour une concentration inférieure à 500 ppm, mais indépendante pour une concentration supérieure à 500 ppm, pour des poudres non broyées et pour des domaines de température compris entre 1600°C et 1900°C. Pour des poudres broyées en revanche, avec des concentrations en SiO_2 supérieures à 500 ppm de SiO_2 , la taille de grains continue de diminuer quand la concentration en SiO_2 augmente. En supposant que l'épaisseur stable des films vitreux était la condition critique pour un grossissement anormal des grains, ils ont établi une équation empirique reliant la taille de grains et la concentration en impuretés au début du grossissement anormal des grains. En considérant que la phase vitreuse formée par les impuretés est répartie uniformément et que les grains sont cubiques de longueur G , l'épaisseur du film intergranulaire d , s'écrit :

$$d = \frac{1}{3} \cdot \frac{(x_i - x_i^0)}{x_i^l} \cdot G \quad \text{Equation II.1}$$

x_i , x_i^0 et x_i^l , sont respectivement la concentration en impuretés, la limite de solubilité de l'impureté dans l'alumine, et la concentration à l'équilibre d'impuretés dans la phase liquide. Si d est une constante au début du grossissement anormal de grains, la taille moyenne des grains

au moment du grossissement anormal des grains est inversement proportionnelle à la concentration en impuretés au-delà de sa limite de solubilité. De plus, la limite de solubilité de SiO₂ dans l'alumine n'est pas clairement définie, Bae et al. [BAE94] propose la valeur de 100 ppm comme valeur de limite de solubilité de SiO₂ dans Al₂O₃ à 1900°C. A plus faible température, ils l'estiment d'après l'équation suivante :

$$x_i^0 = A \cdot e^{\frac{(-\Delta H_S)}{kT}} \quad \text{Equation II.2}$$

Où A, ΔH_S, et k, sont respectivement une constante indépendante de la température, l'enthalpie de formation, et la constante de Boltzmann. Il existe donc une relation inverse entre la moyenne de la taille des grains et la concentration en SiO₂ au-dessus de la limite de solubilité de l'impureté si on considère une épaisseur constante du film vitreux. Park et al. [PAR00] ont également analysé le grossissement normal ou anormal des grains d'alumine avec ajout de SiO₂, et constatent un grossissement anormal des grains d'alumine, à 1620°C, avec l'ajout de 100 ppm de SiO₂. Louet et al. [LOU05] ont étudié l'influence des impuretés Na₂O et SiO₂ d'une alumine ALCAN (P172), dues au procédé Bayer, sur le comportement au frittage et la microstructure des céramiques frittées. Ils ont mis en évidence que le rapport Na₂O / SiO₂ dans une poudre d'alumine peut fortement influencer le comportement pendant le frittage et la microstructure finale. L'ajout de Na₂O (par voie liquide) de 550 à 1150 ppm ralentit la densification entre 1050°C et 1280°C et mène à des densités après frittage plus faibles, alors qu'après 1280°C, la densification augmente de nouveau. L'augmentation de l'impureté Na₂O permet de limiter le grossissement des grains, et d'obtenir une meilleure homogénéité de la microstructure. L'ajout de SiO₂ (500-1000ppm) a les mêmes effets que Na₂O sur la densification, mais cet effet n'est visible qu'à partir de 1150°C, en effet ils observent une importante diminution de la densification entre 1150°C et 1450°C, la densification reprenant ensuite. Contrairement à Na₂O, l'ajout de SiO₂ n'a pas d'effets significatifs sur la taille de grains avant 1500°C, mais mène à un grossissement anormal des grains. Ces observations corroborent celles de nombreux auteurs qui ont observé l'apparition de grains anormalement allongés lorsque l'alumine est dopée avec de la silice [BAE97] [BAE90] [BAE94] [PAR00] [YOO99] [KIM00] [KEB99] [KEB00] [GAV99].

CHAPITRE III

Matériaux & Procédures expérimentales

III.1- ELABORATION

III. 1. 1 - Poudres de départs utilisées

a) Poudre de boehmite

La poudre de départ est une boehmite de formule chimique $(AlOOH)$. C'est une alumine monohydratée obtenue par déshydratation partielle de la poudre de gibbsite $Al(OH)_3$. Sa morphologie présente une répartition régulière où les agglomérats les plus gros sont formés par des gros grains ($<10 \mu m$). La taille moyenne de cette poudre est de l'ordre de $70 \mu m$ (figure III.1). La densité absolue de la poudre brute de boehmite est de $3,07 \text{ g/cm}^3$. La composition chimique de la poudre est donnée dans le tableau (III.1).

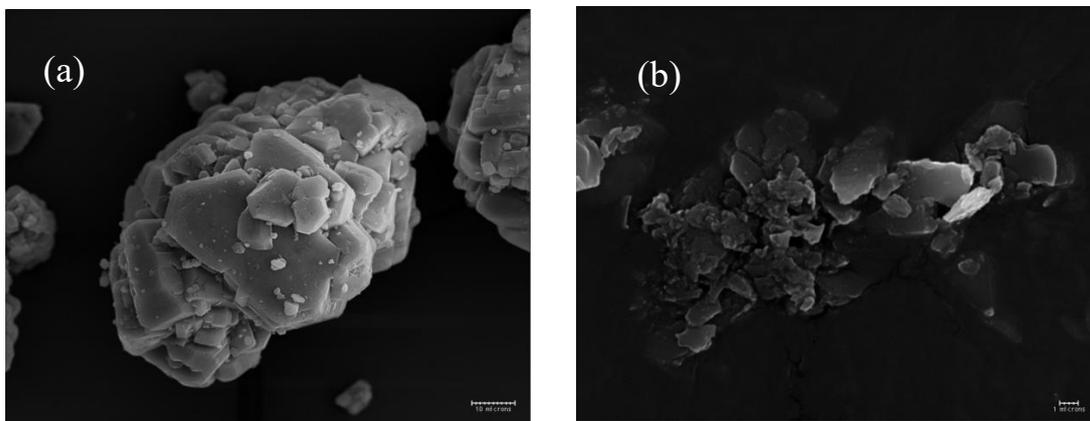


Figure. III.1 : Morphologie de la poudre de boehmite ; (a): brute et (b): broyée.

Oxydes	Boehmite	γ , (δ - θ) et l'alumine- α
Al_2O_3	88.34	93.98
SiO_2	3.86	4.10
F	0.897	0.955
Na_2O	0.34	0.36
CaO_2	0.18	0.19
Fe_2O_3	0.096	0.10
Ti_2O	0.08	0.09
K_2O	0.07	0.075
Eau de structure	06	-

Tableau III.1: Compositions chimiques des poudres de départ (% massique.).

b) Poudre d'Alumine de transition Gamma γ -Al₂O₃.

La poudre de l'alumine de transition γ -Al₂O₃ est produite par calcination de la boehmite (AlOOH), suivant le diagramme de transformation de phase établie par Santos (Figure III.2) [SAN00]. La boehmite, dont la structure cristalline est orthorhombique, se transforme vers 500-550°C en γ -Al₂O₃, ayant une structure CFC métastable. Cette transformation structurale est accompagnée par une augmentation de la densité théorique de 3.07 à 3.2 g/cm², causée par le départ de l'eau de structure. La taille moyenne des grains est de 70µm. La composition chimique est donnée dans le tableau III.1.

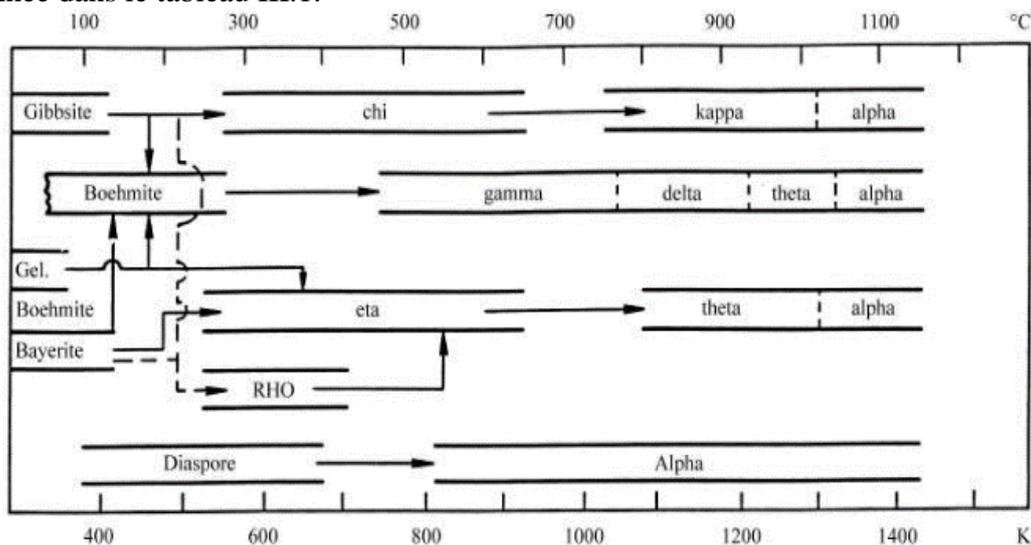


Figure III.2: Filiation des alumines de transition en fonction de l'hydroxyde de départ et de la température [SAN00]

III.1.2 Broyage

Pour casser les agglomérats et réduire la taille des particules, la poudre de boehmite est soumise à une étape de concassage ou broyage. Un broyage fin réduit des entités de l'ordre de quelques dizaines de microns et produit des particules submicroniques, dont le diamètre est compris entre 1 et 0,1 micron.

Etant micrométrique, la poudre de boehmite avait une forte tendance à l'agglomération, d'où la nécessité de la broyer pour casser les agglomérats. Les suspensions sont broyées dans un broyeur à boulets (tourne-jarres) faiblement énergétique. Il possède deux rouleaux entraîneurs de diamètre de 4cm (Parvalux France) sur laquelle une jarre, contenant la poudre à disperser, tourne horizontalement autour de son axe pendant plusieurs heures à une vitesse contrôlée (FigIII.3). La vitesse angulaire a été optimisée en suivant les données de la littérature [GRO99] [LAN89]. Le broyage a été effectué sous une vitesse angulaire nominale ω_n , en utilisant la formule suivante l'équation (III.1) [GRO99].

Pour cette étude, des médias de broyage en alumine (mélange de billes de 1 et 2 mm) ont été choisis. Les proportions poudre/billes/solvant sont : 50 g de poudre pour 92 ml d'eau et 500 g de billes d'alumine ($\varnothing \approx 2$ mm). Le temps de broyage dépend de la taille moyenne des particules broyées. Pour ce faire, des prélèvements des suspensions ont été effectués régulièrement pour connaître l'évolution des distributions granulométriques en fonction du temps de broyage. Un suivi de la granulométrie a été effectué au granulomètre laser.

Le broyage de la poudre de l'alumine de transition Gamma, on a eu recours à un broyeur attriteur. Ce procédé de broyage, plus fin, est associé à un plus grand apport en énergie de vibration par cisaillement important par le broyeur par attrition. Ce dernier, de marque «NETZSCH type PE 075 », permet d'augmenter la surface spécifique et d'améliorer ainsi le frittage des compacts mis en forme. Les proportions poudre/billes/solvant sont : 50 g de poudre pour 92 ml d'eau et 500 g de billes d'alumine ($\varnothing \approx 2$ mm).

Le mélange est mis dans une jarre en téflon de 500 ml. Le broyage est effectué à une vitesse de 300 tours par minute. Un ajout de dispersant de 0,25 % de Darvan C et un ajustement du pH à 10,4 permettent la désagglomération et la dispersion des particules dans le solvant et stabilisent la suspension vis-à-vis de la sédimentation. Une suspension stable, dispersée ou défloculée, conduit non seulement à une microstructure homogène, mais également à un arrangement compact des particules donc à une meilleure densification. Ce qui est recherché dans l'élaboration des matériaux denses.

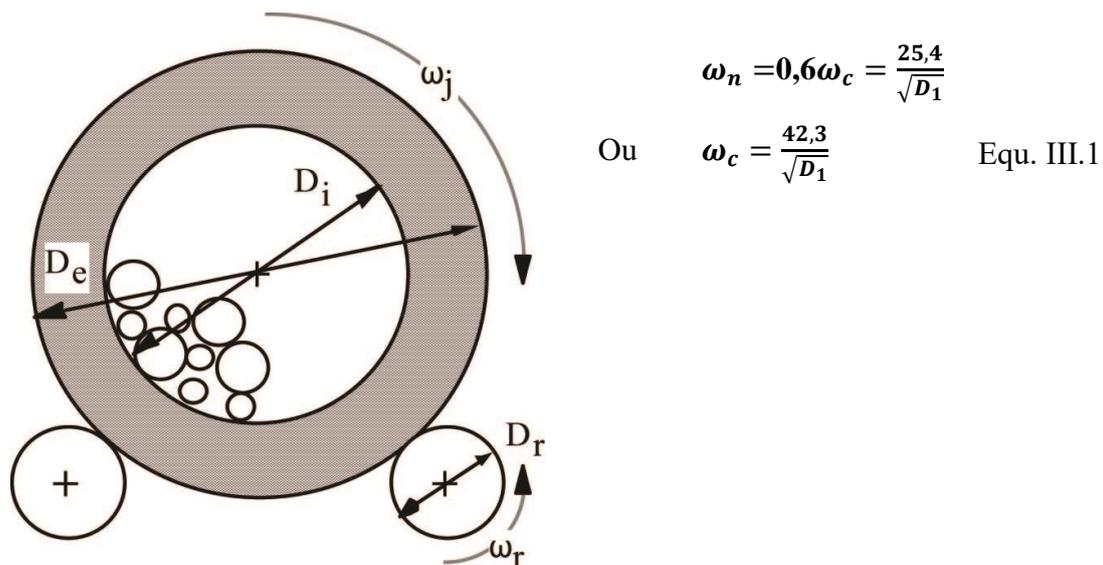


Figure III.3 : Schémas de principe du broyeur à boulets [LAN89]

III.1.3 Séchage & tamisage

Le séchage total des suspensions se fait dans une étuve à 110°C pendant 24h. S'ensuit un broyage manuel dans un mortier, suivi d'un tamisage sous une ouverture inférieure à 1mm. Ces deux opérations favorisent l'élimination des gros agglomérats des poudres séchées. Les poudres sont ensuite mélangées à un liant organique (solution aqueuse d'alcool polyvinylique (PVA) à 10% en masse) et un plastifiant (solution aqueuse de polyéthylène glycol (PEG) à 10% en masse) qui favorisent la tenue mécanique en cru des échantillons pressés. Le liant et le plastifiant enrobent les grains pour former des ponts plastiques (agglomérats mous) facilement qui aident à l'arrangement des particules. Le mélange poudre – (liant + plastifiant) est alors séché à 110°C pendant 24 heures. Ensuite, les poudres sont tamisées avec des tamis d'ouvertures décroissantes. Pour obtenir un bon tamisage exempt d'agglomères, nous disposons des billes dans les tamis avec la poudre qui permettent de fracasser les petits agglomérats. Finalement on aboutit à des agglomérés inférieurs à 45 µm.

III.1.4 Mise en forme des crus

La mise en forme des crus a été réalisée par pressage à sec. La compaction uni-axiale est effectuée par dosage volumétrique à l'aide d'une presse manuelle (Buehler Metaserv 6000psi) de façon à ce que l'échantillon subisse une pression de 7MPa. Chaque éprouvette est ensuite enrobée sous vide dans une enceinte en plastique. Des pressions isostatiques à froid (C.I.P) de l'ordre de 200, 250 et 300MPa sont alors appliquées. Cette opération a pour but essentiellement d'exercer une pression homogène sur l'échantillon, afin de résoudre les problèmes éventuels dues à la pression uni-axiale (frittage différentiel dans les différentes directions, par exemple). L'intérêt de cette opération est donc :

- * d'avoir des éprouvettes à cru assez résistantes (augmentation de la densité en cru);
- * d'avoir une meilleure aptitude au frittage ;
- * d'obtenir une grande densité des frittés et une meilleure résistance mécanique.

Deux types d'échantillons ont été préparés ; les uns de forme cylindrique (pastilles) d'environ 10 mm de diamètre sont destinés aux essais de dilatométrie. Les autres, de formes prismatiques destinées aux essais mécaniques après usinage.

III.1.5 Déliantage

L'emploi des additifs organiques, bien que nécessaire pour la mise en forme des pièces céramiques, dégrade la qualité du produit fini. Ces additifs doivent être éliminés avant l'étape de frittage. Il est très important de maîtriser cette étape dite de "déliantage", afin d'éviter la

formation et le développement de défauts, et de minimiser les résidus carbonés qui peuvent être néfastes au processus de frittage et donc aux propriétés finales de la céramique. L'élimination de phases polymériques par un traitement thermique, sans provoquer de fissuration dans les produits crus est primordiale. Le déliantage de tous nos échantillons est réalisé dans un four Pyrox. Ce four est équipé d'un dispositif d'évacuation des gaz. Pour éviter toute fissuration des échantillons lors du départ des additifs, le cycle de température est choisi comme suit :

- Vitesse de montée: 1°C/min
- Température du palier : 600°C
- Durée du palier : 1h
- Descente : Inertie du four

III.1.6 Frittage

Pour éviter la fissuration des pastilles, un déliantage (pré-frittage) a été réalisé durant 1 heure à 600°C avec une faible vitesse de chauffe (1°C/min). Le frittage des échantillons est réalisé dans un four électrique AET-Technologie du type 1800 avec des éléments chauffant du type MoSi₂ avec une température réglable jusqu'à 1800°C. Les échantillons ont été frittés sous air statique à différentes températures et dans les conditions suivantes:

- Vitesse de chauffe 5 C°/min,
- Temps de maintien variable (différentes durées),
- Refroidissement « four coupé » jusqu'à la température ambiante

III.1.7 Usinage et polissage des surfaces

Après rectification à l'aide d'une meule diamantée (granulométrie de 80µm), les échantillons sont polis à l'aide de disques alvéolés de grade 120, 200, 600 et 1200, à hauteur de 10-15 min par disque, puis par des feutres avec de la pâte diamantée de 9,6 et 1µm, à hauteur de 5-7 min par feutre. Il est nécessaire de polir les échantillons avec beaucoup de soin jusqu'à retirer 100µm de matière, afin de s'affranchir des effets d'usinage. La face polie de l'échantillon obtenu présente un aspect de type « miroir ». Une finition peut être effectuée avec un polissage à la silice colloïdale en polisseuse vibratoire pour l'observation des microstructures en l'absence d'attaque thermique

III. 2 Techniques de Caractérisation :

III.2.1- Caractérisation Physico-Chimique et Microstructurale :

III.2.1.1 Granulométrie :

Les distributions granulométriques en taille des poudres ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser (Malvern Mastersizer 2000) dont les mesures s'étendent de 0,02 à 2000 μm . Le Mastersizer 2000 est constitué de 3 modules : 1) Le banc optique qui sert à collecter les données brutes qui serviront à mesurer la taille des particules. Il est constitué entre autre de la cellule de mesure et de la source laser ; 2) Un préparateur d'échantillons pour voie liquide modèle Hydro SM ; 3) Un système informatique qui contrôle les différents modules et analyse les données collectées Fig(III.4).

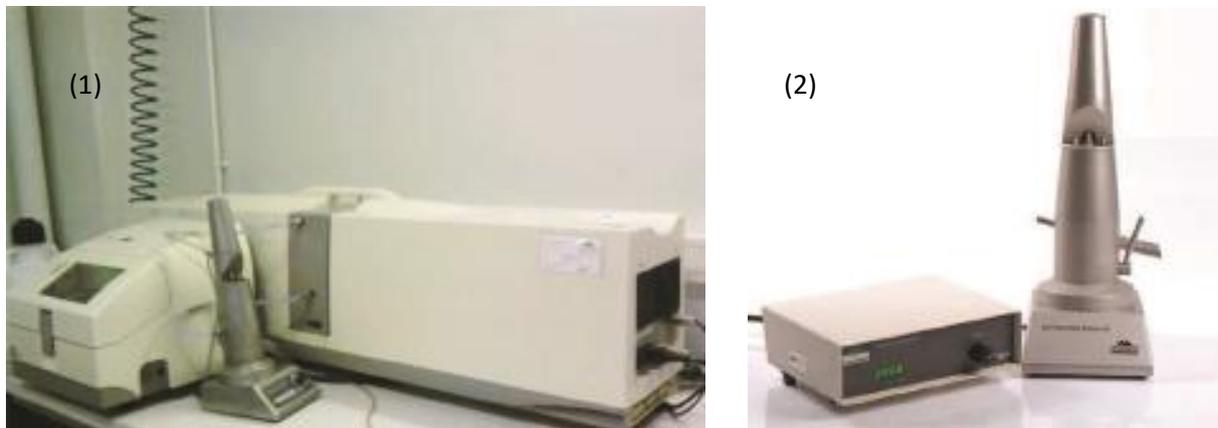


Figure III.4 : Schéma de l'unité du Granulomètre Lazer Mastersizer 2000 (1 : Unité Optique, 2 : Préparateur d'échantillons)

Le principe de fonctionnement est schématisé par la FigIII.5.a. Lorsque la dimension de la particule est grande devant la longueur d'onde incidente, ou lorsque le matériau est très absorbant, l'effet de bord des particules contribue pour une part prépondérante à l'intensité totale diffusée [CHA96]. L'interférence provient alors principalement du contour de la particule, c'est-à-dire de la diffraction créée par la courbure de la lumière à l'interface. Dans ce cas, le modèle mathématique utilisé pour le calcul de la courbe granulométrique est la Théorie de Fraunhofer. Ce modèle présente l'intérêt de s'affranchir totalement des propriétés optiques de l'échantillon et du milieu porteur : il n'est pas nécessaire ici de connaître les indices de réfraction. En revanche, lorsque la dimension de la particule avoisine la longueur d'onde incidente, la théorie de Fraunhofer n'est plus adaptée à la description de la diffusion, car les phénomènes de réflexion et de réfraction interviennent pour une part non négligeable dans l'intensité diffusée. C'est alors la théorie de Mie qui s'applique, laquelle prend en compte les indices de réfraction de l'échantillon et du milieu porteur. La diffraction laser mesure les

distributions granulométriques des particules en mesurant la variation angulaire de l'intensité de lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse un échantillon de particules dispersées. Les grosses particules diffusent la lumière à de petits angles par rapport au faisceau laser et les petites particules diffusent la lumière à des angles supérieurs (Fig.III.5.b). Les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle sont analysées pour calculer la taille des particules qui ont créé l'image de diffraction (grâce à la théorie de Mie). La taille des particules est représentée par le diamètre de la sphère équivalente, ayant le même volume que la particule. La répartition en volume et en taille des particules broyées est alors déterminée. La mesure granulométrique est réalisée en dispersant quelques gouttes de la suspension dans le circuit de circulation du granulomètre contenant de l'eau distillée. Les résultats sont fournis de façon numérique et graphique, donnant à la fois l'histogramme de répartition des classes, et la courbe du cumulé Figure (III.6. a et b).

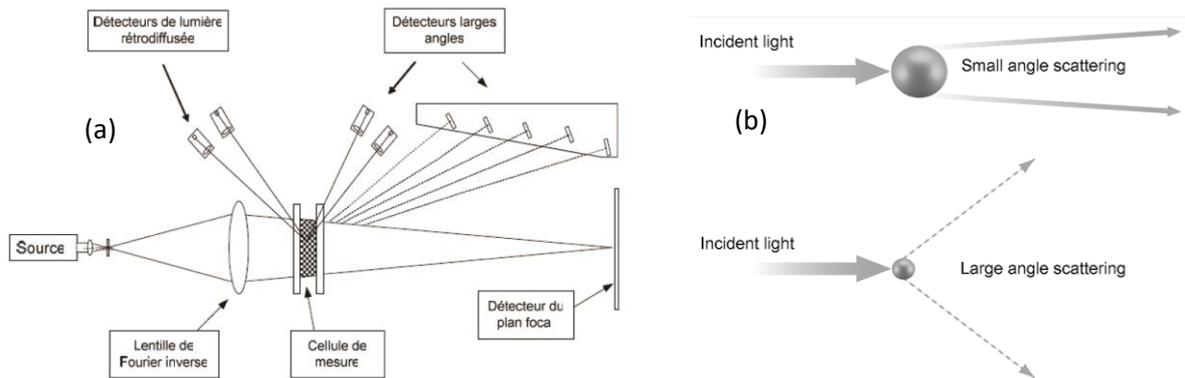


Figure.III.5 : a) Schéma du granulomètre laser b) Diffusion de la lumière par des particules pour le calcul du diamètre des particules.

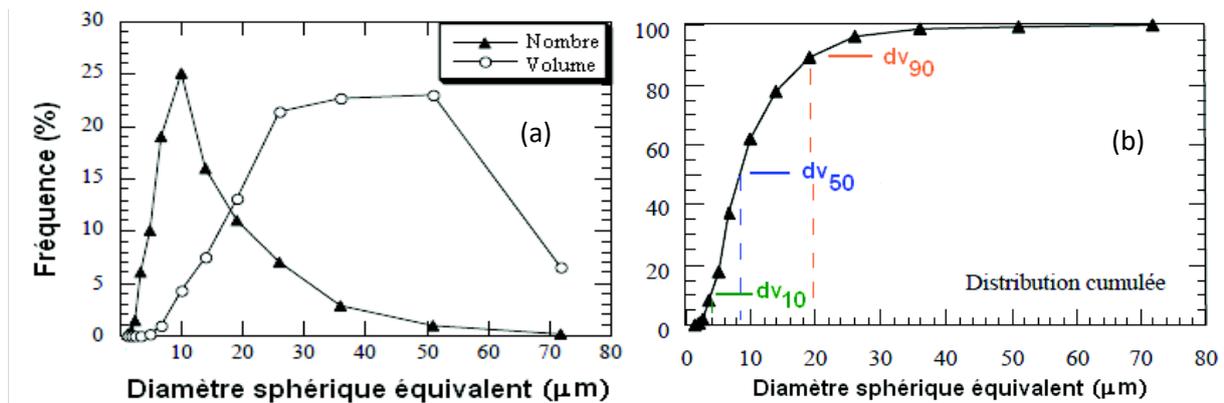


Figure III.6: Exemple de distribution granulométrique. a) Répartition en nombre et en volume b) Distribution en volume cumulée ainsi que les grandeurs dv_{10} , dv_{50} et dv_{90}

III.2.1.2 Densité apparente des crus

La densité à cru ne peut être mesurée que géométriquement. Les études plus précises nécessitent que l'échantillon soit fritté. La densité à cru est donc mesurée à partir de la mesure de la masse (balance Metler à $\pm 0.0001\text{g}$) et des dimensions de l'échantillon (pied à coulisse à $\pm 0.02\text{ mm}$), qui représentent une erreur totale d'environ 2% sur la mesure. L'échantillon n'étant pas toujours un cylindre parfait, une incertitude supplémentaire reliée à la géométrie de l'échantillon interviendra par l'intermédiaire de l'écart-type sur les mesures réalisées. La mesure de la densité à cru d'un échantillon par méthode géométrique permet d'évaluer l'efficacité de la mise en forme par une estimation de sa masse volumique apparente. Le volume considéré par cette mesure est un volume apparent qui ne tient pas compte du volume des différentes porosités contenues dans le cru : une porosité ouverte et une porosité fermée à l'intérieur de l'échantillon. Cette méthode est appliquée du fait que l'on ne peut pas immerger l'échantillon dans l'eau, ou tout autre liquide sous peine d'être désagrégé.

III.2.1.3 Frittage

On utilise pour le frittage naturel, le four Alumine Pyrox 1700°C , et pour le frittage sous dilatomètre, le dilatomètre SETARAM.

a. Suivi du frittage par dilatométrie

Pour le frittage sous dilatomètre des crus issus de la poudre boehmite, on a utilisé le SETARAM TMA 92. La dilatométrie (ou Thermomechanical Analysis – TMA) permet d'une part de caractériser l'aptitude au frittage d'une poudre comprimée et d'autre part de déterminer les variations de longueur d'un échantillon solide au cours d'un traitement thermique. On utilise pour cela un dilatomètre SETARAM 1700. L'appareil comprend (Fig III.7) :

- 1) Un four, de volume assez faible, régulé et programmé (vitesse de chauffe variant de 1 à $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$, et des températures allant de 40 à 1700°C), muni d'un thermocouple placé près de l'échantillon.
- 2) Un capteur de déplacement de type inductif (LVDT), lié à une tige en alumine au contact avec l'échantillon, qui permet de mesurer la variation dimensionnelle de l'échantillon
- 3) Un système de traitement du signal résultant (logiciel Setaram).

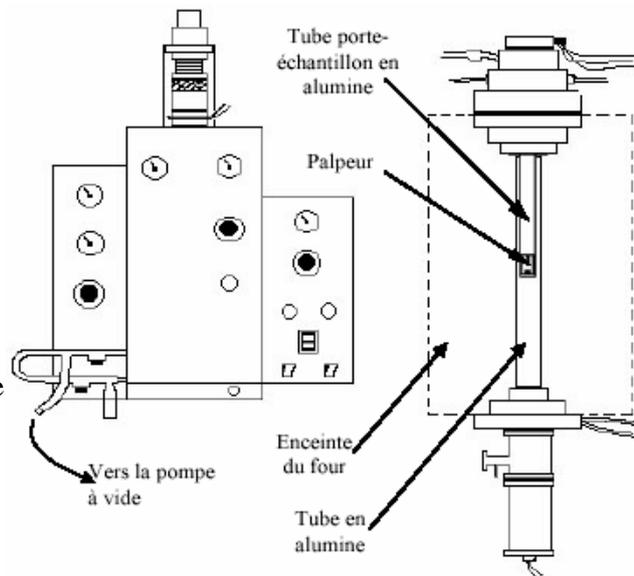
Il est possible de travailler sous atmosphère contrôlée (inerte ou oxydante) ou sous vide. Nous avons travaillé sous atmosphère d'air sec, avec des rampes de température de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, et

avec une faible force appliquée (5g) sur l'échantillon (afin que la tige d'alumine soit toujours en contact avec l'échantillon). Les données brutes fournies par l'appareil sont la température (T) et la variation de longueur (ΔL) en fonction du temps. Il est intéressant de calculer la courbe dérivée de F(T) de l'équation III.2 pour évaluer les vitesses de retrait:

$$F(T) = (\Delta L/L_0)(T) \quad \text{Equ. III.2}$$

Avec : ΔL la variation de longueur ;
 L_0 , la longueur initiale de l'échantillon ;
 T, la température.

Figure III.7 : Schéma de principe du dilatomètre SETARAM TMA 92



Pour le frittage sous dilatomètre des crus issus de la poudre de l'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, on a eu recours au dilatomètre NETZHE DIL 402C du Laboratoire « LMCPA » de Maubeuge. C'est un appareil qui permet de mesurer la variation linéaire de la dimension d'un échantillon jusqu'à une température maximale 1550°C avec une sensibilité en déplacement de l'ordre du centième de micron (Fig. III.8). Il est piloté par ordinateur doté de logiciels de commande et de traitement des résultats (DIL 402C et Netzshe Analysis) avec quoi il devient facile d'acquérir les résultats et de les traiter en vue d'obtenir les courbes de l'évolution de la dilatation en fonction de la température ainsi que les dérivées de la dilatation par rapport à la température et par rapport au temps.

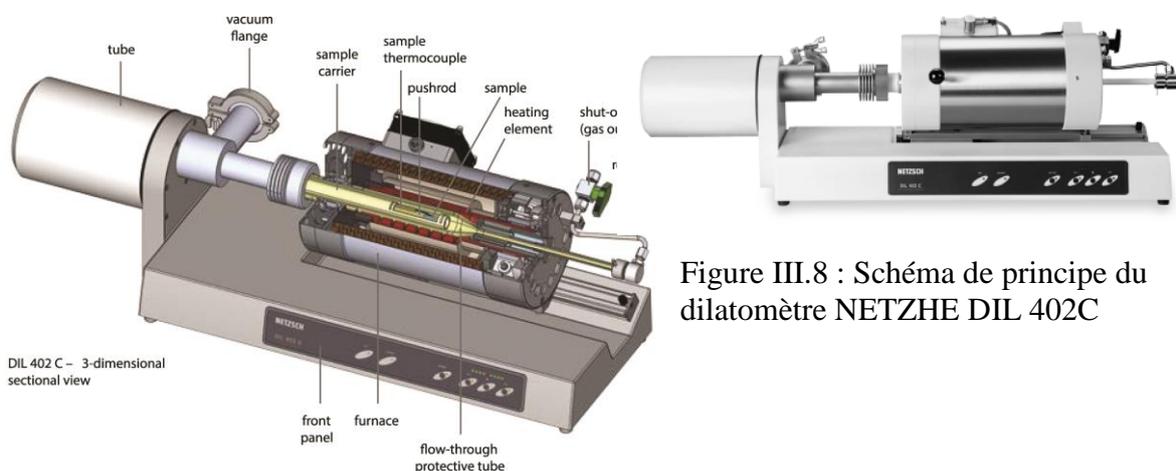


Figure III.8 : Schéma de principe du dilatomètre NETZHE DIL 402C

III.1.2.4 Frittage Naturel

Pour le frittage naturel, les échantillons sont séparés de quelques centimètres, et placés sur un lit de poudre d'alumine afin de limiter la pollution et pouvoir aisément retirer les échantillons. L'ensemble est placé dans une gazette en alumine de forme rectangulaire, recouverte d'une plaque d'alumine. Le frittage des échantillons est réalisé dans un four électrique *AET-Technologie* du type 1800 avec des éléments chauffants de type MoSi₂ avec une température réglable jusqu'à 1800°C. La vitesse de descente est choisie lente afin de se rapprocher du refroidissement naturel. L'atmosphère du frittage est naturelle (air sans balayage). Les échantillons ont été frittés à différentes températures et dans les conditions suivantes :

- Vitesse de montée : 5 °C/min,
- Température du palier :
- Temps de maintien 2h
- Refroidissement « four coupé » jusqu'à la température ambiante.

Pour les observations MEB, des attaques thermiques sont réalisées à une température 100°C inférieure à celle utilisée pour le frittage, et un palier de 30 min est réalisé. Les vitesses de montée et de descente sont de 5°C/min.

III.1.2.5 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-TG)

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un appareil *SETARAM TGA 92*. Les mesures sont réalisées sous air entre l'ambiante pour les températures de 1600, 1650 et 1700°C avec une vitesse de montée de 5°C/min. Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques (ATD et ATG) des poudres ont été réalisées dans le but d'identifier les réactions physico-chimiques relatives aux dégagements ou absorptions de chaleur enregistrée, et à évaluer les différentes pertes en masse se produisant pendant le traitement thermique. Dans le cadre de cette étude, des creusets en alumine ont été utilisés pour les différentes expérimentations. Compte tenu de la capacité des creusets, les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 80 mg. Pour chaque mesure, les masses identiques d'échantillons et de référence sont prélevées. Les mêmes conditions expérimentales ont été rigoureusement respectées afin de pouvoir exploiter les résultats de façon comparative tant sur le plan qualitatif que quantitatif.

Le montage ATD-ATG couplé a aussi été utilisé pour évaluer les pertes de masse qui

se produisent lors du traitement thermique simultanément à l'acquisition des courbes ATD. Dans ces conditions, les mesures ATG apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD.

III.1.2.6 Mesures des densités des échantillons frittés

La densité apparente des échantillons est mesurée par la méthode d'Archimède décrite dans la norme ASTM C373 - 88 (Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products). Le principe de la méthode veut que le volume de l'échantillon soit estimé lors de sa pesée dans un liquide qui est généralement de l'eau : l'échantillon immergé subit une poussée verticale et opposé au poids du volume du liquide déplacé. Connaissant la masse volumique du liquide, le volume réel de l'échantillon (matériau et pores fermés) est ainsi calculé. La pesée d'Archimède a été réalisée avec une balance de précision égale à 10^{-4} g). Pour chaque échantillon, 3 pesées successives ont été réalisées dans l'air, dans l'eau et pour l'échantillon humide dans l'air. Afin d'obtenir une bonne imprégnation, les frittés sont bouillis dans de l'eau déminéralisée pendant 2h puis refroidis et maintenus dans le becher pendant 24h.

Les densités et pourcentages de porosités ouvertes et fermées sont calculées selon les formules suivantes :

$$\text{Densité (D, g/cm}^3\text{)} : D = \left(\frac{M_a}{M_{ia} - M_{ie}} \right) \cdot d_{eau} \quad \text{Equ. III.3}$$

$$\text{Volume des pores (V}_p\text{, cm}^3\text{)} : V_p = \frac{(M_{ia} - M_a)}{d_{eau}} \quad \text{Equ. III.4}$$

$$\text{Porosité ouverte (P}_O\text{) en \%} : P_O = \frac{(M_{ia} - M_a)}{(M_{ia} - M_{ie})} \cdot d_{eau} \quad \text{Equ. III.5}$$

$$\text{Porosité totale (P}_t\text{) en \%} : P_T = \left[1 - \left[\left(\frac{M_a}{M_{ia}} - M_{ie} \right) \cdot \left(\frac{d_{eau}}{d_{theo}} \right) \right] \right] \cdot 100 \quad \text{Equ. III.6}$$

$$\text{Porosité fermée (P}_f\text{) en \%} : P_F = P_T - P_O \quad \text{Equ. III.7}$$

avec:

- d_{eau} : densité de l'eau à la température de l'essai
- M_a : masse de l'échantillon dans l'air (g)
- M_{ie} : masse de l'échantillon imprégné dans l'eau (g)
- M_{ia} : masse de l'échantillon imprégné dans l'air (g)

III.1.2.7 Diffraction des Rayons X (DRX)

a) Principe

Le phénomène de diffraction résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique, telle que les Rayons X, avec le milieu périodique de la matière cristallisée. La diffraction des Rayons X d'échantillons pulvérulents (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. Le terme poudre signifie simplement que le faisceau X incident est envoyé sur un ensemble de cristallites, orientés aléatoirement, suffisamment nombreux pour que toutes les orientations soient réalisées. Lorsqu'un rayon X monochromatique de longueur d'onde λ est envoyé sur un échantillon avec un angle d'incidence θ , les plans réticulaires (hkl) du cristal, équidistants de d_{hkl} (distance interréticulaire), vont se comporter comme des miroirs parallèles et réfléchir l'onde électromagnétique, induisant un phénomène de diffraction. L'intensité diffractée sera non nulle seulement si les contributions des plans successifs sont en phase (interférences constructives), c'est-à-dire si la loi de Bragg est respectée :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \text{ (avec } n \text{ entier)} \quad \text{Equ. II-9}$$

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ, I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire (Fig III.8):

$$d_{hkl} = \lambda / 2 \sin \theta \quad \text{Equ. III-10}$$

La Figure III.9 présente le schéma du principe le plus courant, qui est un montage en réflexion dit de Bragg-Brentano. Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre C et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre F du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω . Pour un angle d'incidence nulle, S, F et C sont alignés. On réalise ainsi un balayage $(\theta, 2\theta)$. A tout moment, le plan de référence de l'échantillon (E) est tangent au cercle S C F. On obtient ainsi

une focalisation approchée de Bragg-Brentano, dans la mesure où des rayons, de même longueur d'onde, mais légèrement divergents, issus de S, qui sont diffractés avec le même angle de Bragg par des cristallites légèrement désorientés (pour tenir compte de la variation d'incidence), atteignent simultanément le compteur F.

II.1.2. 8. Mesure et appareillage

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir des échantillons de boehmite ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre RIGAKU DENKI type TR 53, équipé d'une anticathode de cuivre avec un filtre de nickel (rayonnement Cu Ka, $\lambda=1,5405\text{\AA}$) et couplé à un ordinateur. L'échantillon, placé en position verticale, est animé d'un mouvement de rotation permettant une parfaite homogénéisation de la surface irradiée ; le courant d'excitation est de 25 mA et la tension de 40 kV. Les conditions d'analyse sont les suivantes : pas angulaires de $0,05^\circ$ avec une vitesse de rotation des échantillons égale $0,1^\circ/\text{min}$ pour les poudres mal cristallisés et un pas angulaire de $0,05^\circ$ avec une vitesse de rotation des échantillons égale $2^\circ/\text{min}$ pour les échantillons frittés.

Pour permettre une étude détaillée des transformations de phase de la boehmite vers la phase stable α , on a eu recours à un diffractomètre nouvelle génération, couplé à une chambre haute température du Laboratoire Mateis (INSA Lyon). Il a permis de suivre in situ (en fonction de la température) les différentes transformations en alumines de transition à partir de la boehmite vers la phase stable. Il s'agit d'un diffractomètre de marque Bruker D8 Advance (Fig.III.10), avec une source au cuivre d'une puissance de 1.6 KW et en sélectionnant des fentes de divergences avant de 0.6 mm. Les rayons diffractés sont collectés par un détecteur « LynxEyes » dont l'ouverture angulaire est fixée à 3° . Des fentes secondaires de Sollers à 2.5° et un filtre arrière au Nickel sont également insérés. Des diffractogrammes sont collectés dans la gamme 2θ allant de 42.5 à 48.5° avec des pas de 0.05° et une durée d'exposition par pas de 0.5 s. La durée totale d'un cliché est alors d'une minute. Des diffractogrammes ont été enregistrés à différentes températures au cours de la montée en température, tous les 10°C de l'ambiante jusqu'à 1200°C . La vitesse de chauffe entre chaque acquisition a été fixée à $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Ce qui donne, en prenant en compte la durée d'acquisition de 1 mn, une vitesse de chauffe moyenne de $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ comme en dilatométrie.

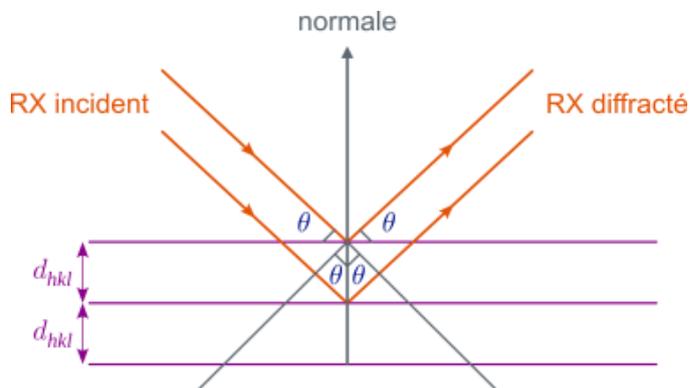


Figure III.9 : Principe loi de Bragg



Figure III.10 : Photographie du diffractomètre Bruker D8 Advance

(MATEIS-INSA Lyon) utilisé pour l'enregistrement des diagrammes RX

III.1.2.9 Porosimétrie mercure.

Une étude de la distribution en taille des pores, par porosimétrie au mercure, a été effectuée pour les compacts frittés de boehmite, afin de quantifier cette différence de taille et de distribution de la porosité. L'appareil Porosimétrie utilisé est un porosimètre Micromeritics Autopore II 9400.

Cette technique constitue un moyen de caractériser l'empilement des particules et suppose des pores de forme cylindrique. L'échantillon est placé dans une capsule portée sous vide. L'étape de dégazage permet d'une part de supprimer les espèces adsorbées en surface de l'échantillon et d'autre part d'évacuer l'air du pénétromètre qui pourrait perturber l'intrusion de mercure. Le mercure (liquide non mouillant) est ensuite introduit à l'intérieur de la capsule. Au départ, il reste en surface de l'échantillon. Ensuite, une pression P est appliquée permettant de faire entrer le mercure à l'intérieur des porosités ouvertes présentes au sein de l'échantillon (Fig.III.11).

L'équation de Laplace-Washburn (Equ.III.11) permet de déterminer le diamètre des pores, supposés cylindriques, en fonction de la pression appliquée pour introduire le mercure :

$$D = \frac{4\gamma_{LV} \cdot \cos\theta}{P} \quad \text{Equ.III.11}$$

Avec :

- D , le diamètre d'accès aux pores ;
- γ_{LV} , l'énergie d'interface liquide-vapeur ;
- γ_{SL} , l'énergie d'interface solide-liquide ;
- γ_{SV} , l'énergie d'interface solide-vapeur ;
- θ , l'angle de contact
- P , la pression appliquée.

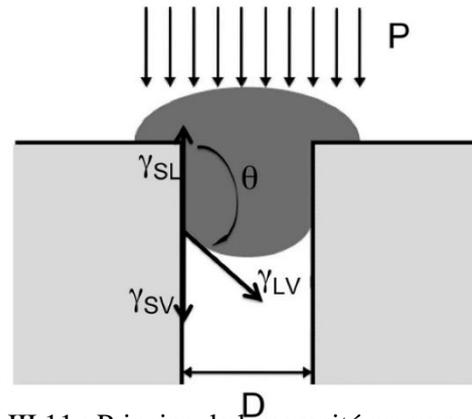


Figure III.11 : Principe de la porosité mercure : illustration de l'intrusion du mercure à l'intérieur d'une porosité ouverte [LAL12].

La valeur de θ est ici fixée à 130° [KRE 06]. Il est important de noter que cette technique permet d'avoir une idée du diamètre d'accès aux porosités ouvertes et non du diamètre réel de celles-ci. La caractérisation des porosités fermées ne peut se faire avec cette méthode [LAL12]

III.1.2.10 Caractérisation Microstructurale

a) Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (SEM, abréviation de l'anglais « *Scanning Electron Microscopy* ») donne des images à haute résolution et des images à grande profondeur de champ de la surface des échantillons et de la surface proche. L'analyse MEB est l'un des outils analytiques les plus couramment employés en raison des images extrêmement détaillées qu'elle peut donner rapidement. Alliée à un détecteur auxiliaire EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy), l'analyse SEM peut offrir une identification élémentaire de presque tout le tableau périodique des éléments. La microscopie électronique à balayage est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaye la surface de l'échantillon à caractériser qui, en réponse, réémet certaines particules. Plusieurs détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstituer une image de la surface. Cette technique permet le grossissement d'objets de taille micro ou nanométrique. Les grossissements caractéristiques sont de l'ordre de 10000 et peuvent atteindre plusieurs centaines de milliers, bien supérieurs à ceux obtenus en microscopie optique classique.

Les observations sur microscope électronique à balayage ont été effectuées sur ESEM-FEG XL 30 de FEI, qui permet d'observer des échantillons avec une excellente résolution, grâce à un canon à émission de champ de type Schottky et un détecteur d'électron secondaire

adapté à des enceintes séparées par des diaphragmes de très faibles ouverture. Cette configuration permet de conserver un vide poussé au niveau du canon tout en autorisant dans la chambre objet un vide peu élevé (jusqu'à 10 torr), offrant une résolution ultime sous vide de 2nm. Les échantillons frités sont enrobés dans de la résine à froid sont polis sur des disques en SiC et des draps sur lesquels des suspensions diamantées ont été appliquées. On applique par la suite un polissage en utilisant les disques abrasifs en papier SiC, ensuite des disques en tissu avec des suspensions à 9µm, 6µm, 3µm et 1µm. La vitesse de polissage a été fixée à 150t/min et la force à 1,5N pendant un temps de plus ou moins 3min pour chaque étape.

Ensuite, les pastilles sont attaquées thermiquement pour « creuser » les joints des grains et révéler la microstructure. Les échantillons observés sont préalablement recouverts d'une couche d'or afin de les rendre conducteurs par métallisation sous vide. Avec une distance de pulvérisation de 35 mm, un courant de 15 mA maintenu durant 120 s, on obtient une couche d'or dont l'épaisseur varie entre 10 et 20 nm.

III.1.2.11 Caractérisation mécanique

a) Module d'Young

Le module d'Young est mesuré par méthode dynamique ultrasonore avec un appareil «GRINDO-SONIC». Cette méthode, non-destructive, permet de déterminer les propriétés élastiques d'un matériau en excitant l'échantillon par une légère impulsion mécanique et en analysant le phénomène de vibration qui s'ensuit. Chaque matériau possède une fréquence de résonance spécifique dépendant du module d'Young, de la masse et de la géométrie de l'échantillon. Des échantillons de forme prismatique ont été mis en forme à différentes pressions de compactage, et frittés à 1600, 1650 et 1700°C. Les échantillons, momentanément déformés par une impulsion de choc, oscillent autour de leur position d'équilibre. L'appareil analyse leurs comportements vibratoires pour en extraire la composante fondamentale. Le résultat se présente ainsi sous forme numérique, dénommée lecture Grindo-Sonic, valeur inversement proportionnelle à la fréquence propre de vibration de l'échantillon.

$$f = \frac{2.10^6}{R}$$

Equa :III.12

Avec R lecture Grindo-Sonic (durée en ms de deux périodes de vibration fondamentale).

L'équation permettant de calculer le module d'élasticité est la suivante :

$$E_{(GPA)} = 0,94642 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{m}{B} \cdot \left(\frac{L}{W}\right)^3 \cdot f^2 \cdot T \quad \text{Equa :III.13}$$

Où : T est un facteur de correction complexe, tenant compte du cisaillement dans le cas d'éprouvettes courtes. On donne l'évolution de T en fonction de (W/L) par l'équation qui suit :

$$T = 1 + 6,585(1 + 0,0752\nu + 0,8109\nu^2) \left(\frac{W^2}{L^2}\right) + 0,869 \left(\frac{W^4}{L^4}\right) - \frac{8,34(1 + 0,2023\nu + 2,17\nu^2) \left(\frac{W^4}{L^4}\right)}{1 + 6,338(1 + 0,14081\nu + 1,536\nu^2) \left(\frac{W^2}{L^2}\right)} \quad \text{Equa :III.14}$$

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DE LA BOEHMITE

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DE LA BOEHMITE

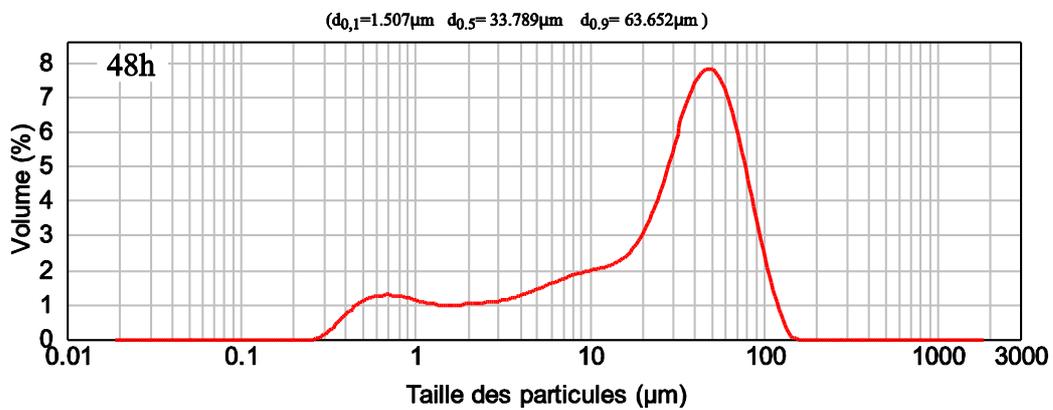
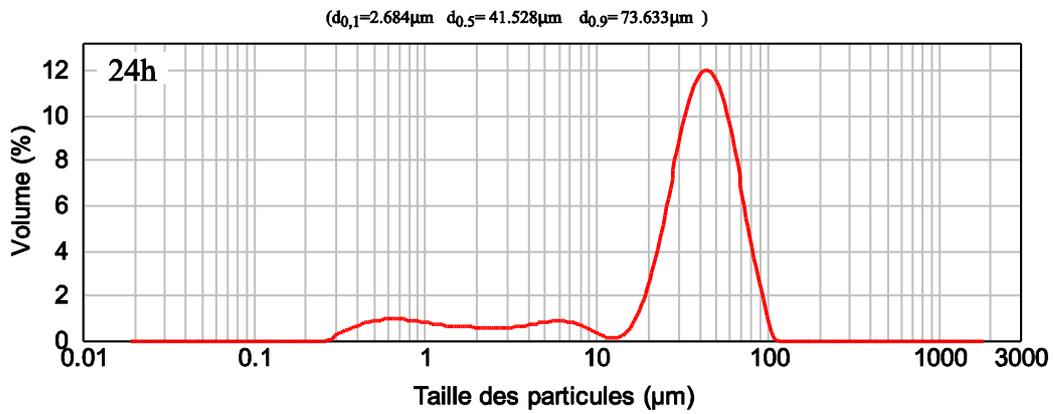
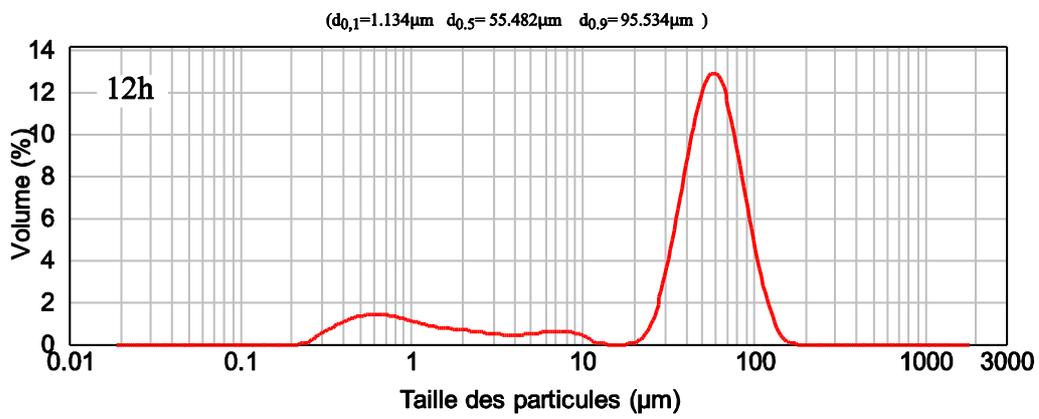
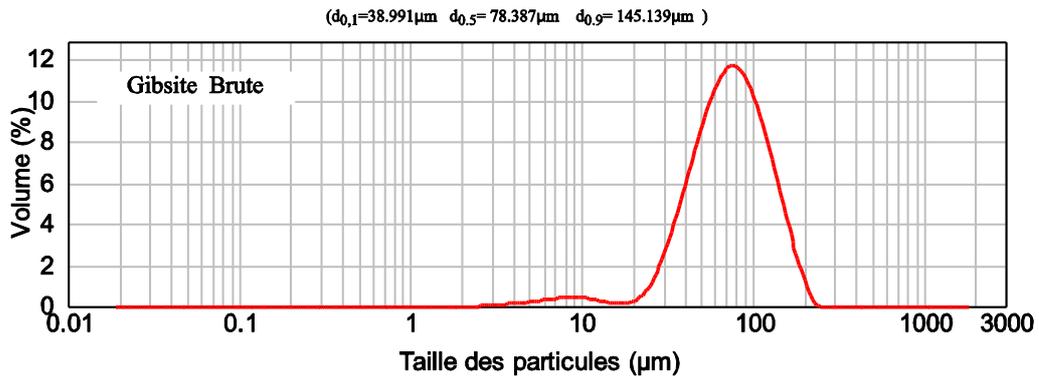
IV.1 Distributions granulométriques

La poudre de boehmite a été obtenue par calcination d'une poudre de gibbsite à une température de 450°C. La figure IV.1 décrit l'évolution de la granulométrie laser en fonction du temps de broyage, en utilisant un broyeur à boulets. La poudre brute de gibbsite a une répartition pratiquement monomodale à gros grains. La taille moyenne est de l'ordre de 78 μm , elle représente l'essentiel du volume de la poudre de gibbsite. En revanche, un petit volume de grains, de petites tailles proches de 8 μm , complète la répartition granulométrique. Le broyage au broyeur à boulets exige un temps de broyage relativement long, pour pouvoir briser et fragmenter les gros grains qui forment la poudre brute de gibbsite. En effet, à travers les graphiques de la figure IV.1, nous remarquons que la granulométrie de la poudre pendant le broyage passe par plusieurs modes : Elle est tri-modale après 12, 24 et 48 heures de broyage, avec une réduction moyenne de taille de grains proche de 34 μm . A partir de la 56^{ème} heure de broyage, la répartition granulométrique devient bimodale, et atteint une valeur moyenne des grains proche de 4 μm à la 72^{ème} heure de broyage. Toutefois, un petit volume de grains de l'ordre de 0,6 μm est présent. En allongeant le temps de broyage au-delà de 96 heures, nous obtenons une répartition granulométrique monomodale et homogène, centrée sur 4 μm et représentant la majeure partie du volume de la poudre broyée. A travers ce mode de broyage, nous remarquons qu'il est moins efficace car il nécessite une durée longue pour la production d'une faible quantité, insuffisante pour la mise en forme d'un grand nombre d'échantillons. D'où la nécessité d'effectuer plusieurs broyages pour permettre l'obtention de la quantité nécessaire pour le façonnage d'échantillons. En outre, un broyage prolongé peut provoquer l'usure des billes et de la jarre, ce qui peut avoir pour conséquence, une contamination de la poudre broyée.

IV.2 Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie (ATD-TG) :

a. Poudre de Gibbsite

La poudre de boehmite étudiée est obtenue suite à une calcination de la gibbsite. Il paraît donc utile de comprendre le comportement de la gibbsite brute et broyée en fonction de la température de chauffage à 1700°C.



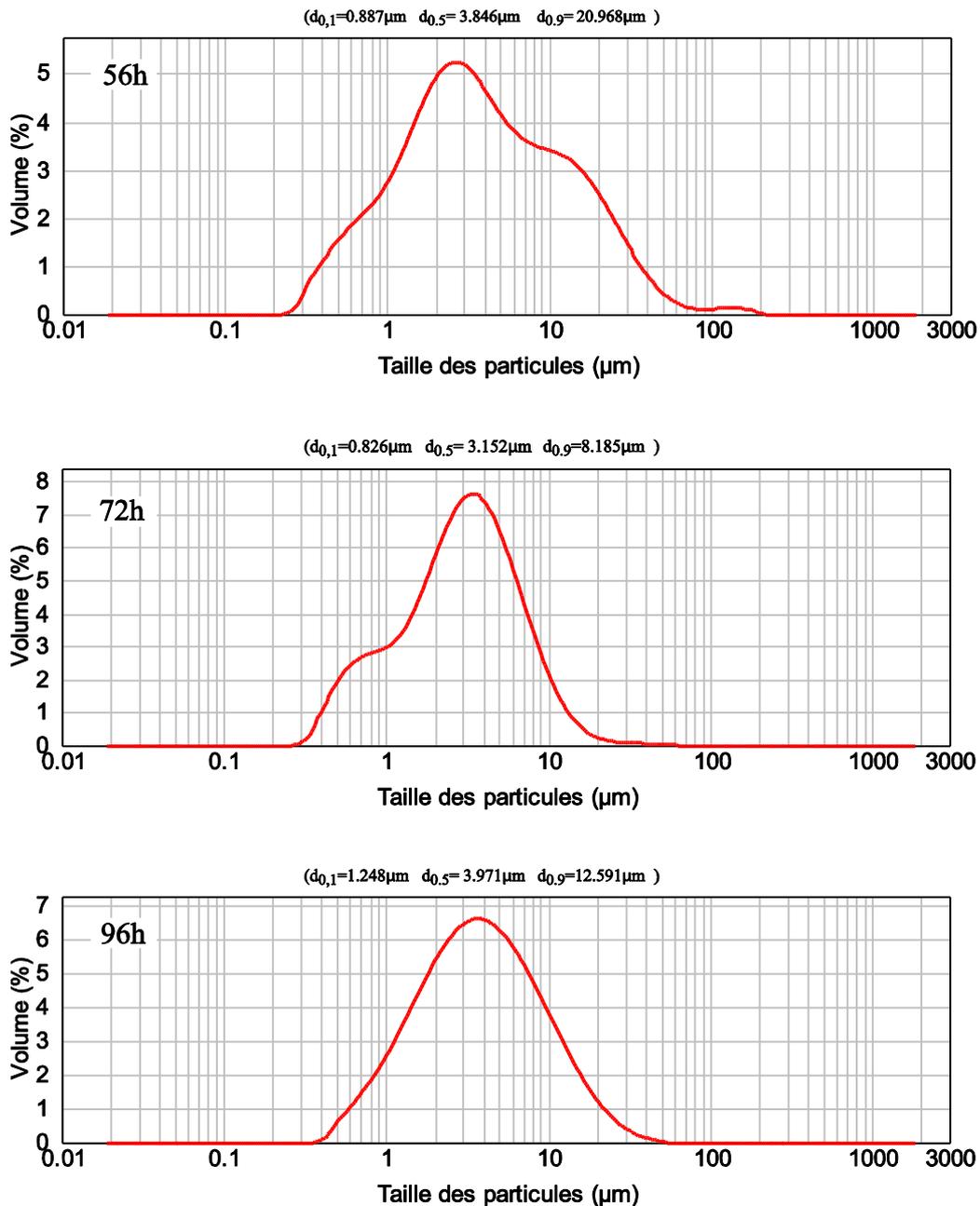


Figure IV.1: Evolution de la distribution granulométrique en fonction du temps de broyage de la poudre de gibbsite brute, au moyen d'un broyeur à boulets.

La plage de température comprise entre l'ambiante et 600°C, sera particulièrement étudiée afin de fixer la température de calcination de la gibbsite qui sera utilisée pour produire la boehmite. La figure IV.2 représente les courbes d'analyse thermique et thermogravimétrique de la gibbsite brute. Plusieurs pics endothermiques apparaissent. Le premier pic endothermique qui se situe à 230°C correspond à la déshydratation partielle des particules de gibbsite (essentiellement les plus fines) en boehmite. Le 2^e pic endotherme se situe sur la plage de température 220°- 340°C.

Il représente une transformation majeure avec une perte de poids conséquente de l'ordre de 33%. Cette transformation correspond à la conversion complémentaire en phase boehmite qui fait suite à la perte de l'eau de structure des grains de gibbsite (déshydratation : notamment les plus gros grains). Dans la plage de température 480°-530°C se produit une conversion structurelle de la phase boehmite vers l'alumine de transition χ -Al₂O₃, avec plus de dégagement de l'eau de structure, cela est confirmé par les travaux de Misra et Weffers, Kostic & al., Gan [WEF87] [GAN09] [KOS97], ainsi que d'autres auteurs qui ont exploré les cinétiques de transformations de la gibbsite brute en fonction de la température. Le pic exothermique visible autour de 1060°C, est relatif à la transformation de phase χ -Al₂O₃ vers κ -Al₂O₃, qui ne s'accompagne d'aucune perte de masse. Finalement, le pic exothermique à 1200°C, est la conséquence de la conversion totale vers la structure α -Al₂O₃, la phase stable de l'alumine qui ne produit aucune perte de masse [WEF87]. L'analyse thermogravimétrique confirme la perte de l'eau de structure du trihydrate en trois étapes dans le cas de la gibbsite brute (Figure IV.2). La première étape a lieu entre 220°C et 260°C. Elle est évaluée à 4%, elle correspond à la transformation d'une partie de la gibbsite en boehmite. La deuxième perte de masse s'effectue d'une manière plus régulière dans l'intervalle 260° - 330°C. Elle de l'ordre de 25%, ce qui correspond au dégagement de l'eau de structure et à la décomposition totale du trihydrate d'aluminium (gibbsite) pour former le monohydrate (boehmite). La troisième étape a lieu entre 460°C et 570°C. Elle est engendrée par la transformation microstructurale de la boehmite, formée précédemment, en alumine de transition χ -Al₂O₃. Globalement, la perte totale de masse, enregistrée à la fin du traitement thermique, est d'environ 33%. Par contre, dans le cas de la gibbsite broyée, nous relevons un seul pic endothermique à 300°C (figure IV.3), il est lié probablement au dégagement de l'eau de structure et à la décomposition du trihydrate pour former la boehmite [WEF87] [GAN09]. On notera aussi une perte de masse conséquente, entre 250 et 310°C. Cette perte de masse par étapes résulte de deux facteurs dont l'un est lié aux conditions expérimentales (vitesse de chauffe de 5°C/min) et l'autre est directement lié à la granulométrie de la poudre. En effet, les particules fines de la gibbsite broyée peuvent se transformer plus rapidement en alumine de transition alors que les particules plus grosses se transforment en monohydrate (Boehmite).

En conclusion, il est évident que pour obtenir de la boehmite, un broyage de la gibbsite doit s'effectuer au préalable, ensuite chauffer la poudre broyée à 450°C afin d'éviter la formation des alumines de transition de manière précoce (déshydratation lente des grosses particules de gibbsite, et transformation rapide des grains les plus fins en alumines de transition γ -Al₂O₃)

b. Poudre de boehmite

Les figures IV.4 et IV.5 décrivent les processus de transformation structurelle des différentes alumines issue de la poudre de boehmite brute et broyée respectivement, lors du cycle de chauffage de l'ambiante jusqu'à 1200°C, avec un taux de chauffage de 5°C/min. Lors de ce processus, nous relevons les observations suivantes :

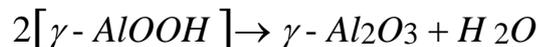
- 1- Un pic endothermique à 530°C relatif à la conversion de la boehmite en alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ce processus s'accompagne d'une forte perte de masse dû principalement à la déshydratation complète de la boehmite, pour laisser place à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- 2- Un pic exothermique à 1080°C, indiquant un changement de structure, suivi d'aucune perte de masse, et qui correspond à la conversion de l'alumine de transitions $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- 3- Un pic exothermique à 1200°C annonce le début de la phase stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette transformation structurelle s'opère sans perte en masse.

En revanche, pour la boehmite broyée (Fig.IV.5), on note ce qui suit :

- 1- Un pic endothermique à 290°C on remarque la décomposition des agglomérats associés à la décomposition du trihydrate (gibbsite) reformé lors du broyage humide de la boehmite. A cette température, il y a une perte de masse liée au dégagement de molécules d'eau de $\text{Al}(\text{OH})_3$ selon l'équation ci-après:



- 2- Un pic endothermique à 500°C relatif à la conversion de la boehmite vers l'alumine de transition ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), accompagné encore d'un départ d'eau d'AlOOH suivant l'équation [LIP 64] [PAG 04] :



- 3- Un pic exothermique à 1080°C qui fait suite au changement de structure dû à la transformation de l'alumine de transition $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers la phase stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sans perte de masse notable [LIP64] [PAG04].

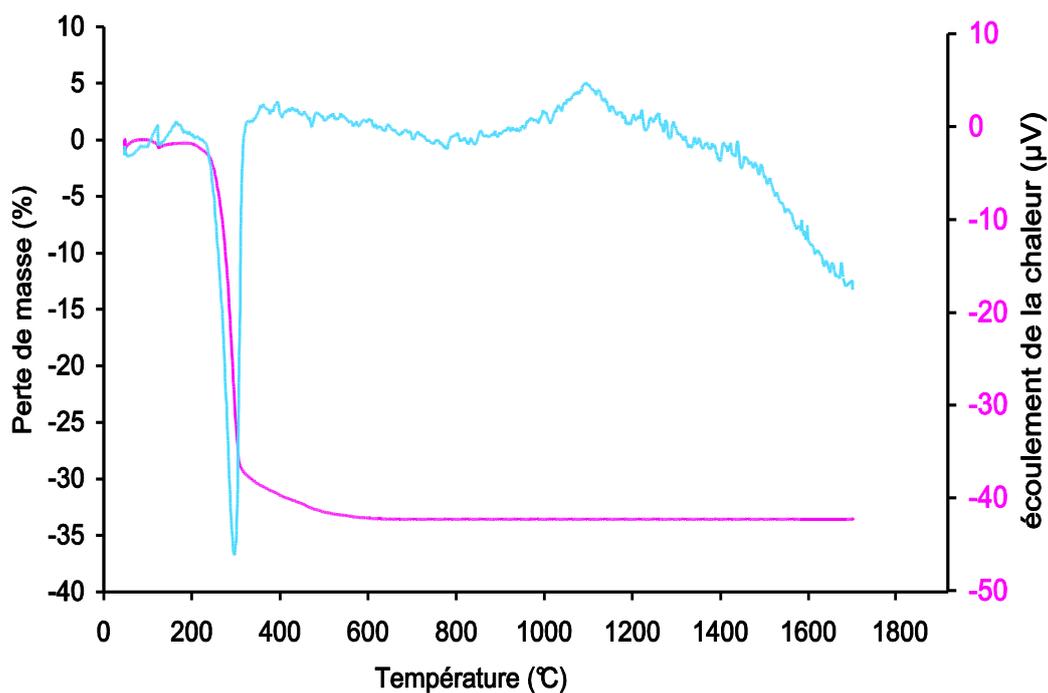


Figure IV.2: Courbes d'analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrique de la gibbsite brute.

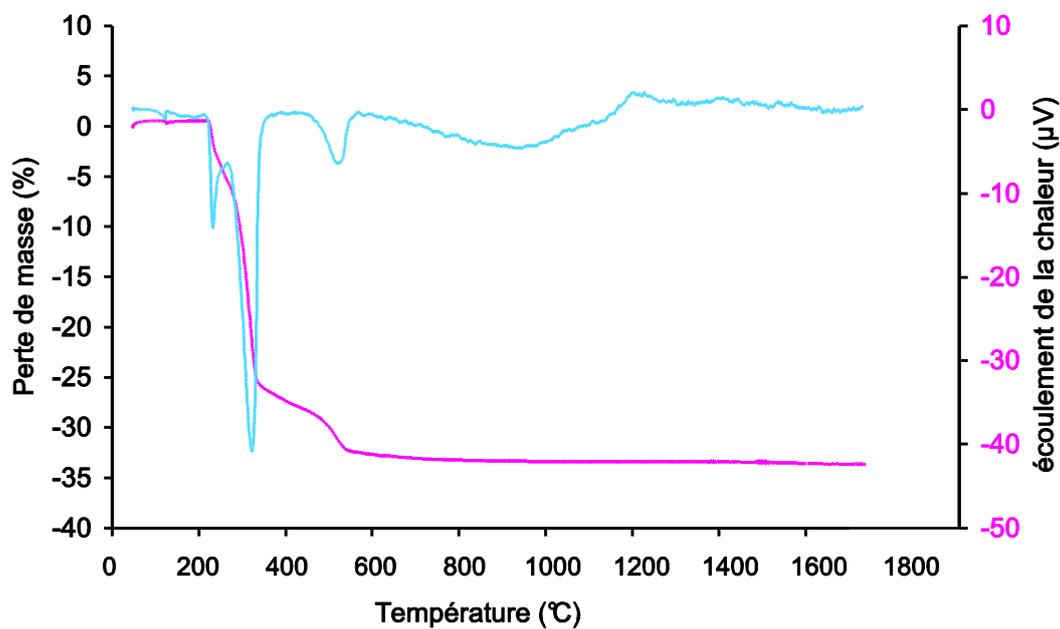


Figure IV.3: Courbes d'analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrique de la gibbsite Broyée.

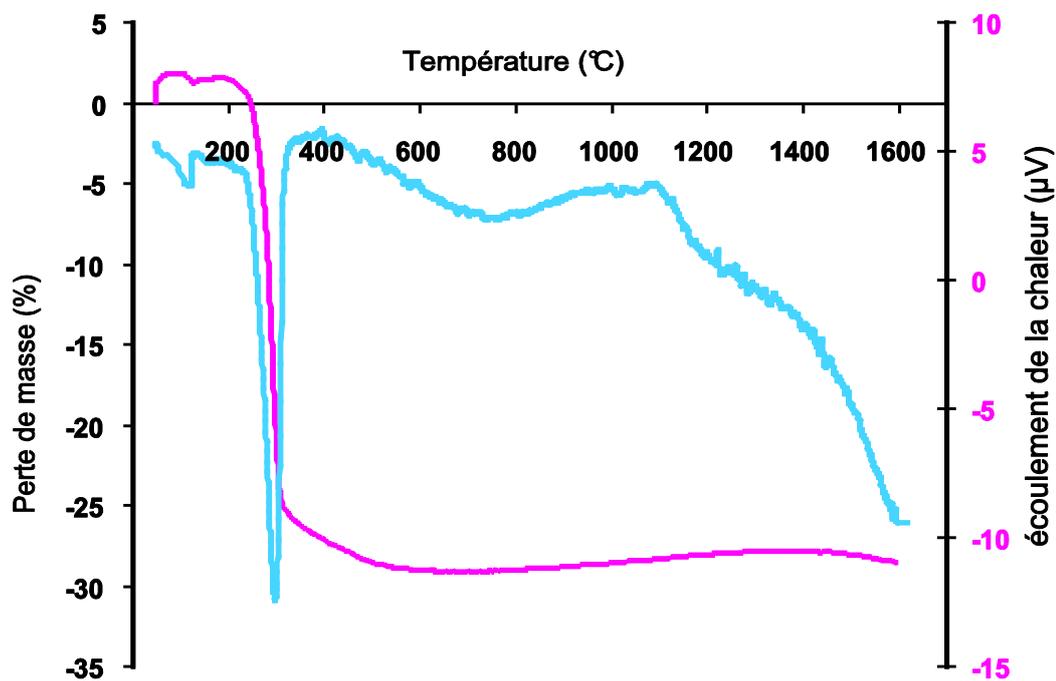


Figure IV.4: Courbes d'analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie de la boehmite brute.

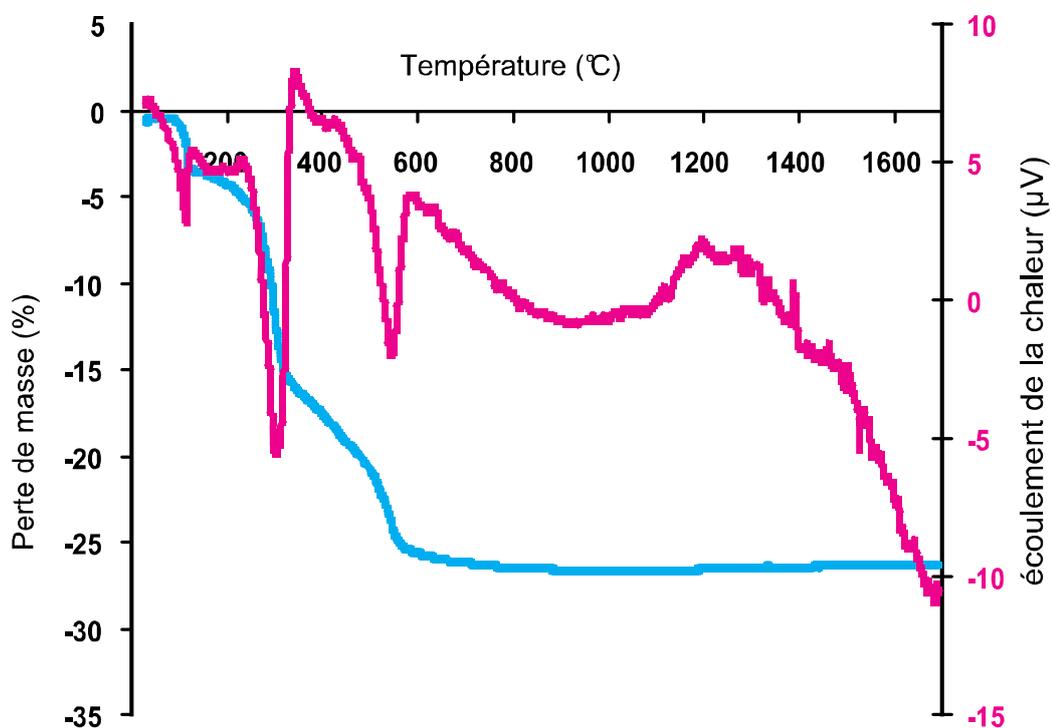


Figure IV.5: Courbes d'analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie de la boehmite broyée.

Par ailleurs, dans le but de confirmer le phénomène de la réhydratation partielle de la boehmite, lors du broyage humide, BELHOUCHE [BEL06] a effectué une analyse par diffraction des rayons X de poudre de boehmite broyée dans l'eau et dans l'éthanol, réalisée à la température ambiante (figure IV.6, IV.7). Il a été remarqué la présence de pic de gibbsite dans le cas de la poudre broyée dans l'eau. Par contre, aucune trace de gibbsite n'a été notée dans le spectre de diffraction des rayons X, relatifs à la poudre de boehmite broyée dans l'éthanol. Ce qui confirme la réhydratation partielle de la boehmite lors du broyage humide

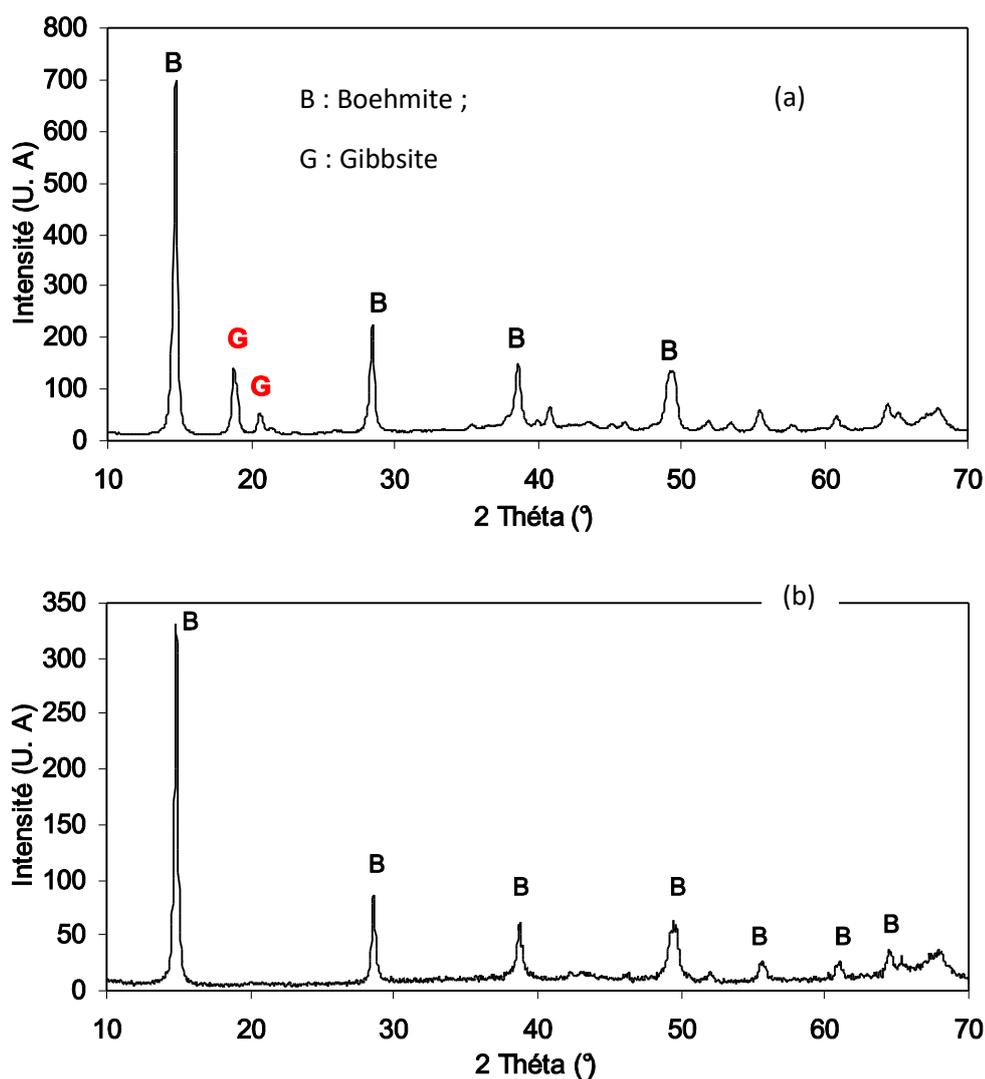


Figure IV.6: Spectres de diffraction des rayons X enregistrés   partir d'une poudre de boehmite broyée dans l'eau (a) et dans l'éthanol (b). [BEL06]

IV.3 Analyse dilatométrique

a- Boehmite broyée.

La figure IV.7 représente l'évolution du retrait d'un échantillon cylindrique de boehmite broyée, soumis préalablement à une pression de compactage isostatique à froid (CIP) de 300 MPa. Le cycle de chauffage débute de l'ambiante jusqu'à 1600°C avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min, un palier de 2h et une vitesse de refroidissement de 20 °C/min. A travers la courbe enregistrée, dans l'intervalle de température 300 °C - 550 °C, se produit un retrait linéaire homogène. Cela pourrait s'expliquer par la réorganisation structurale de la boehmite (pic endothermique) qui donne lieu à la phase de transition γ -Al₂O₃. Sur la plage de température de 600 °C à 1000 °C, aucun retrait n'est observé. Ceci s'explique par le fait que les transformations aux différentes alumines de transition s'opèrent sans engendrer des variations dimensionnelles, mais sont uniquement d'ordre structurel. A partir de 1000 °C, la courbe dilatométrique indique un retrait très important qui est causé par la formation de ponts de raccordement entre les particules. A partir de 1150°C, le retrait devient moins évident (fig. IV.8), conséquence de la formation de l'alumine stable alpha. A partir de 1300 °C le processus de frittage poursuit son cour, mais à une vitesse réduite jusqu'à la densification totale de la boehmite.

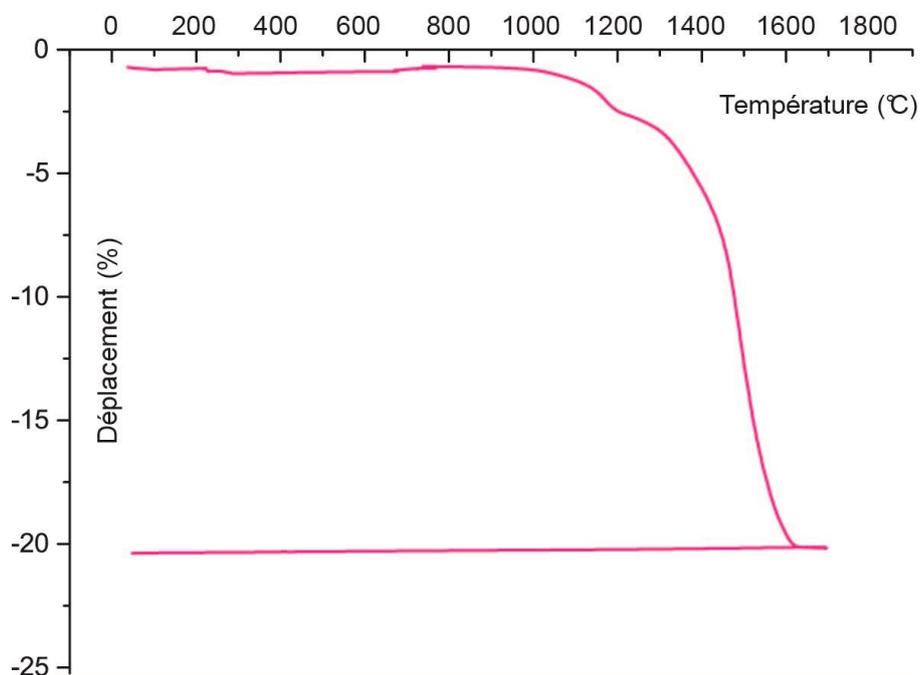


Figure IV.7 : Courbe dilatométrique de la boehmite broyée frittée à 1600 °C, avec une pression de compactage isostatique à froid (CIP) de 300 MPa.

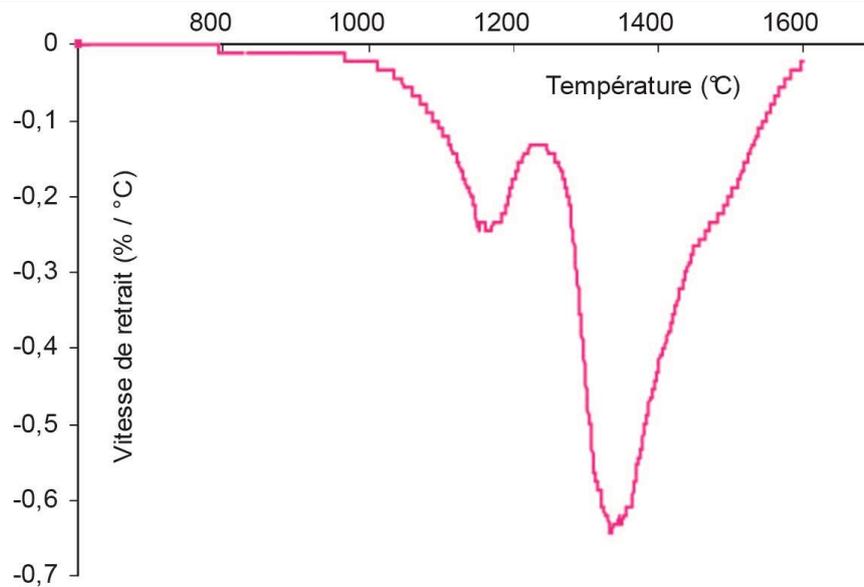


Figure IV. 8: Vitesse de retrait de la boehmite broyée en fonction de la température.

b- Retrait de la boehmite en fonction de la pression de compactage

Des échantillons crus de boehmite ont été mis en forme à partir de la poudre de boehmite broyée, afin d'analyser leurs comportements dilatométrique durant des cycles de chauffage à des températures de (1600 °C, 1650 °C et 1700 °C). Les crus ont été compactés par pressage isostatique à froid à 200 MPa, 250 MPa et 300 MPa. Le cycle commence par une rampe de 5°C/min, suivi d'un palier de 2h à la température de traitement puis d'un refroidissement à 20 °C/min. Les courbes dilatométriques (figure IV.9) sont caractérisées par trois régimes de densification pendant les cycles chauffage, appelés zone I, II et III. La zone I est imputable à la transformation de l'alumine de transition $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ couplé au début de la densification. La zone II est caractéristique du phénomène de frittage, associée à des phénomènes de diminution de volume et de réarrangement des grains, cela est en accord avec les données bibliographiques [CHO03]. Au niveau de la zone III, le processus de frittage poursuit son cours à une vitesse réduite jusqu'à la densification totale de la boehmite. Tous les échantillons suivent ces étapes de frittage, mais la pression de compactage (CIP), influe sur les températures de début du frittage et les taux de variations dimensionnelles après densification.

En effet, à partir de la zone I, et pour les trois valeurs de pression, les températures de transformation de l'alumine de transition $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sont identiques. Par contre, au niveau de la zone II, nous distinguons clairement que le frittage est plus rapide pour la plus grande pression de compactage (300 MPa), et décroît pour 250 MPa et 200 MPa respectivement (Fig. VI.10). Cela s'explique par le fait que plus les pastilles sont pressées, plus les contacts entre les grains sont plus nombreux et importants, cette situation favorise une formation plus

rapide des ponts de raccordements (cous entre particules) lors du début du frittage. Au niveau de la zone III, le frittage devient plus long, le taux de retrait dimensionnel augmente à mesure que la pression de compactage décroît. Nous déduisons que les pastilles pressées à 300 MPa ont une meilleure densité à crus et subissent un retrait moindre tout en favorisant un meilleur taux de densification.

IV.4- Diffraction des rayons X.

Plusieurs échantillons de boehmite ont été frittés à différentes températures afin de suivre l'évolution des transformations de phases. L'analyse par diffraction des rayons X est ensuite utilisée sur les poudres cuites. L'identification des phases présentes se fait à partir des diffractogrammes obtenus. Ces derniers sont réalisés entre $2\theta=10^\circ$ jusqu'à $2\theta=80^\circ$. Comme le montre la figure IV.11, les diffractogrammes débutent par les raies du spectre caractéristique de la boehmite à la température ambiante. Nous décelons la présence de traces de gibbsite après la réhydratation partielle de la poudre broyée, due à l'humidité (forte réactivité de la poudre en raison de sa grande surface spécifique). L'intervalle de température compris entre l'ambiante et 450°C , montre la transformation graduelle de la boehmite en alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, avec une coexistence des deux alumines. A partir de 600°C , on ne décèle que les raies spécifiques de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dans la plage de température $600^\circ\text{-}900^\circ\text{C}$, la diffraction de rayons X montre un mélange d'alumine γ et $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig IV.12). Ces alumines de transition cohabitent avec la phase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ jusqu'à l'apparition des premiers pics caractéristiques de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. IV.13). Ces résultats de diffractions des rayons X montrent la transformation de la phase qui suit la séquence γ, δ, θ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mais avec une coexistence de plusieurs phases sur une certaine plage de température. Nous notons la présence de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui se prolonge jusqu'à des températures élevées, en accord avec les données bibliographiques qui mentionnent ce phénomène, notamment Mishra et Wu [MIS96] [WU96] (Fig. IV.14). Au-delà de 1200°C , nous ne visualisons que le spectre caractéristique de l'alumine stable alpha, avec ses deux pic $2\theta = 43,3^\circ$ et $2\theta = 53^\circ$ comme représenté sur le spectre de diffraction à 1300°C (Fig. IV.15). Toutefois, Nous relèvons la présence de petits pics, typiques à l'alumine alpha dans des températures basses. La présence de raies est la conséquence du broyage assez long au broyeur à boulets, ce qui provoque une usure des billes de broyage, dont les fragments sont décelés dans les analyses de diffraction RX.

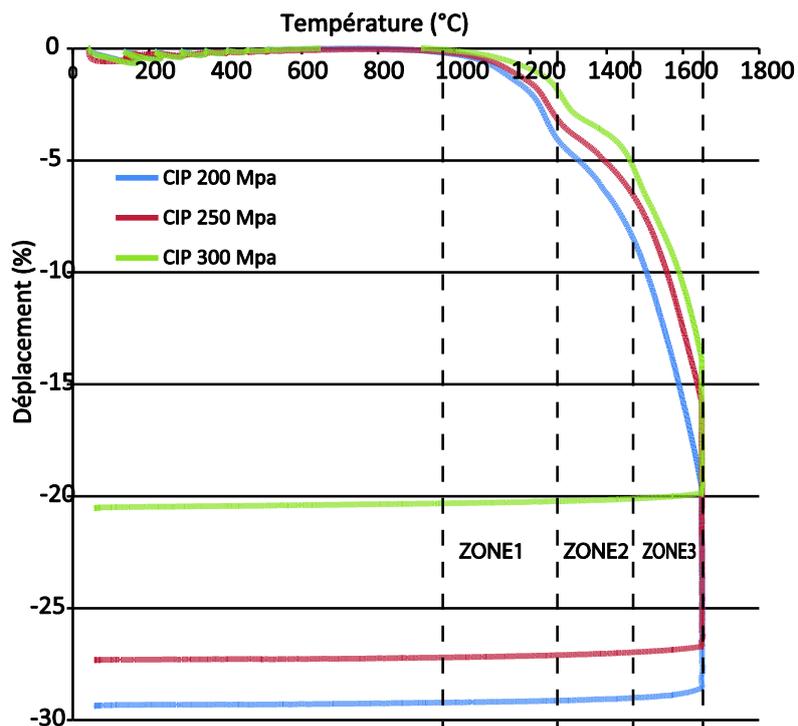


Figure IV.9: Courbe dilatométrique de la boehmite broyée frittée à 1600°C en fonction de la pression de compactage isostatique (CIP).

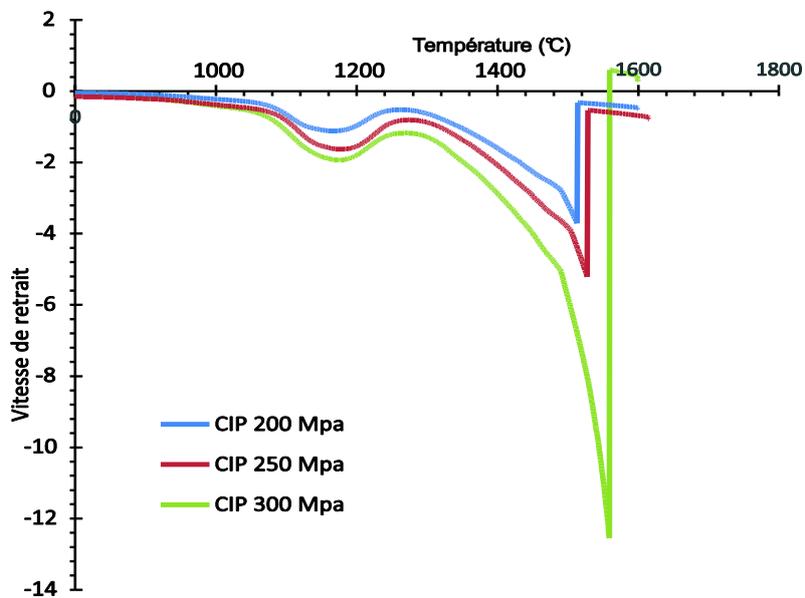


Figure IV.10: Vitesse de retrait de la boehmite broyée frittée à 1600 °C en fonction de la pression de compactage isostatique (CIP).

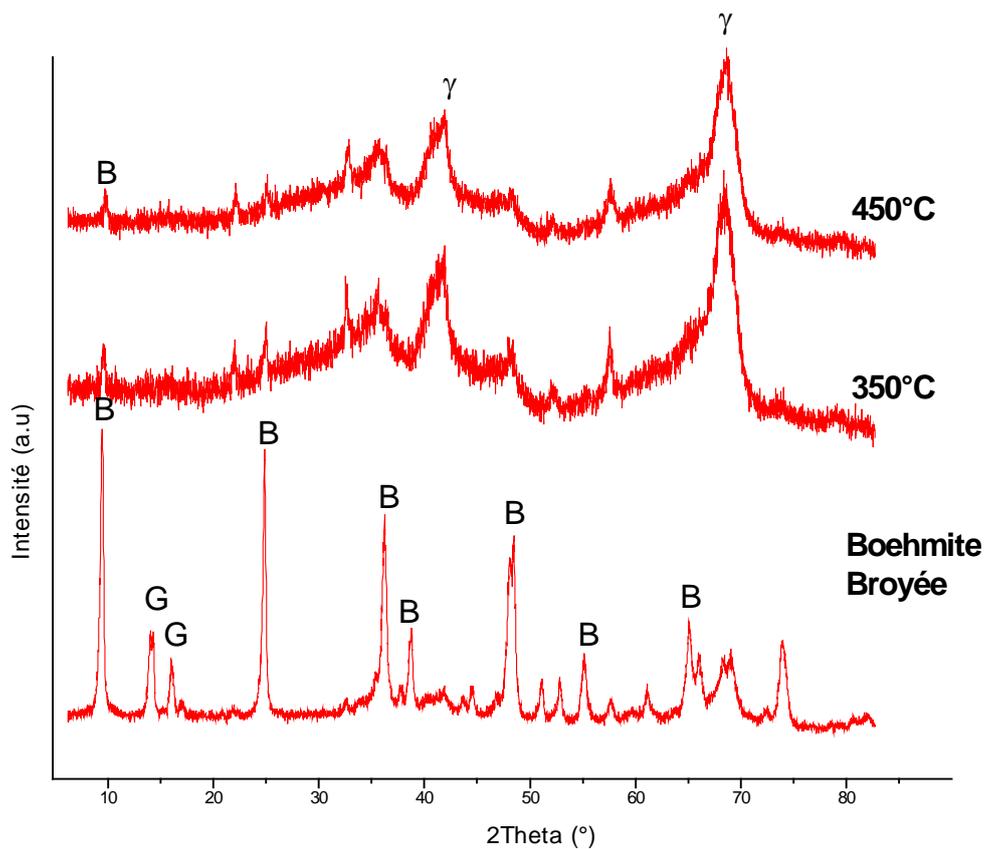


Figure IV.11: Spectres de diffraction des rayons X de la Boehmite broyée frittée à différentes températures à 5°C/min pendant 2 heures (Ambiante-450°C)

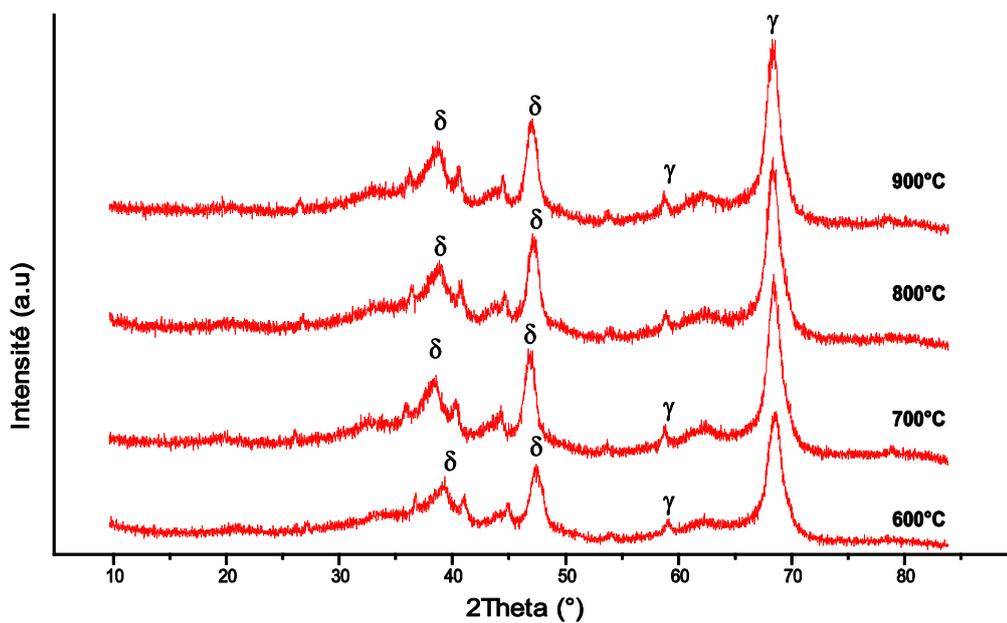


Figure IV.12 : Spectres de diffraction des rayons X de la Boehmite broyée et calcinée à différentes températures à 5°C/min pendant 2 heures (600° - 900°C)

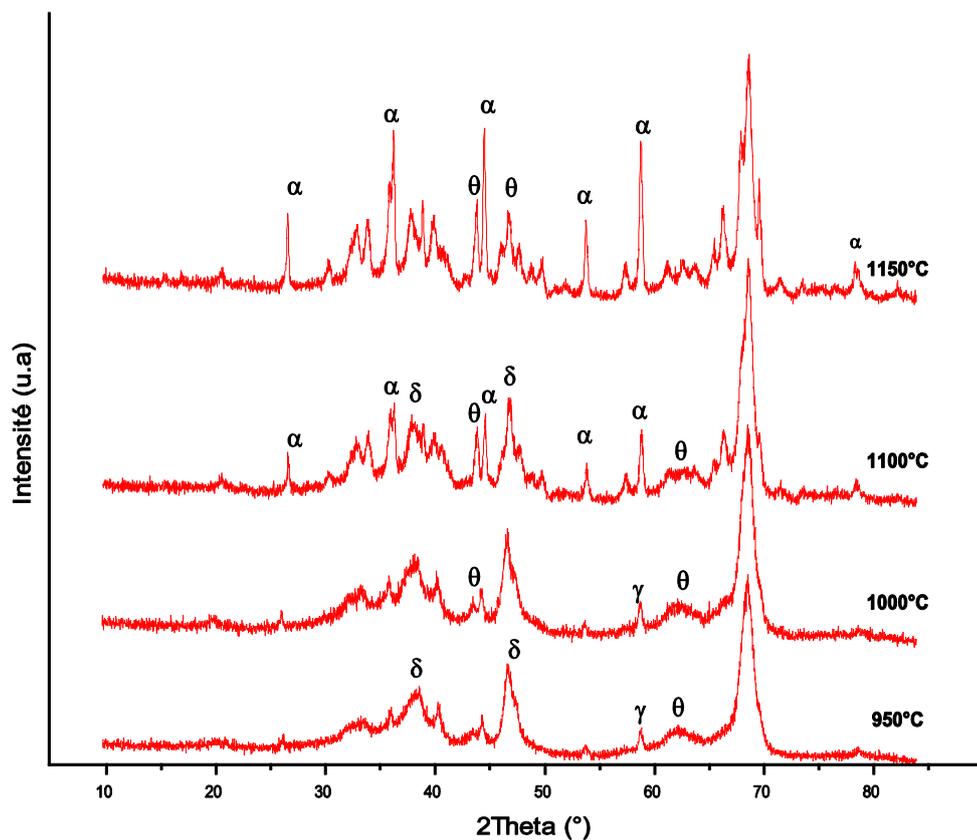


Figure IV.13: Spectres de diffraction des rayons X de la Boehmite broyée traitée à différentes températures, à 5°C/min pendant 2 heures (950° - 1150°C)

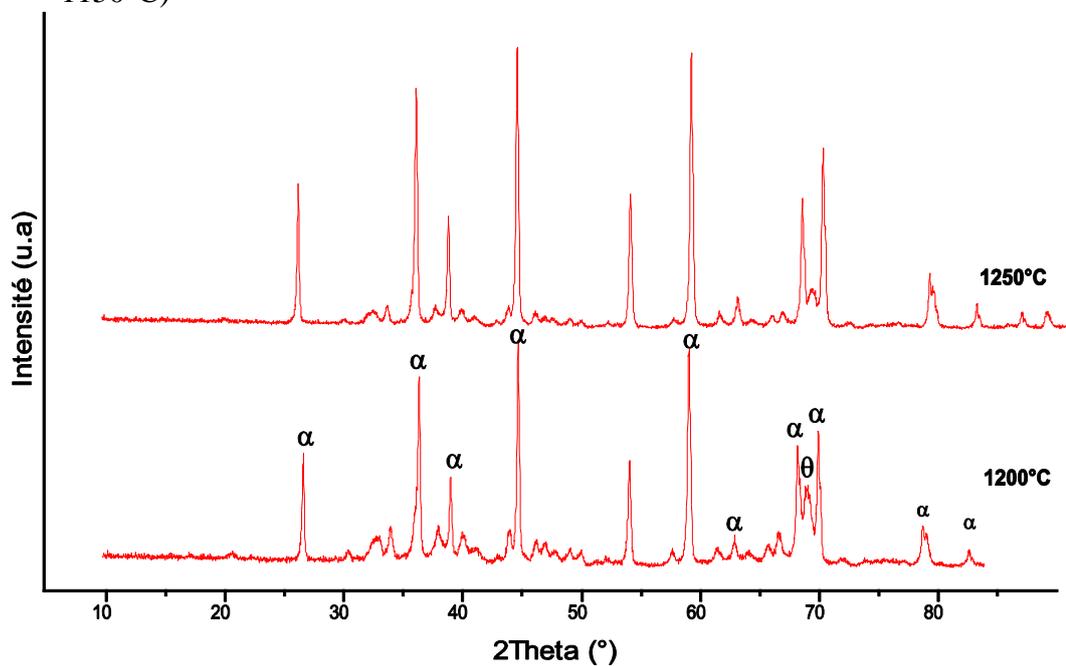


Figure IV.14: Spectres de diffraction des rayons X de la Boehmite broyée et frittée à différentes températures à 5°C/min pendant 2 heures (1200°C-1250°C).

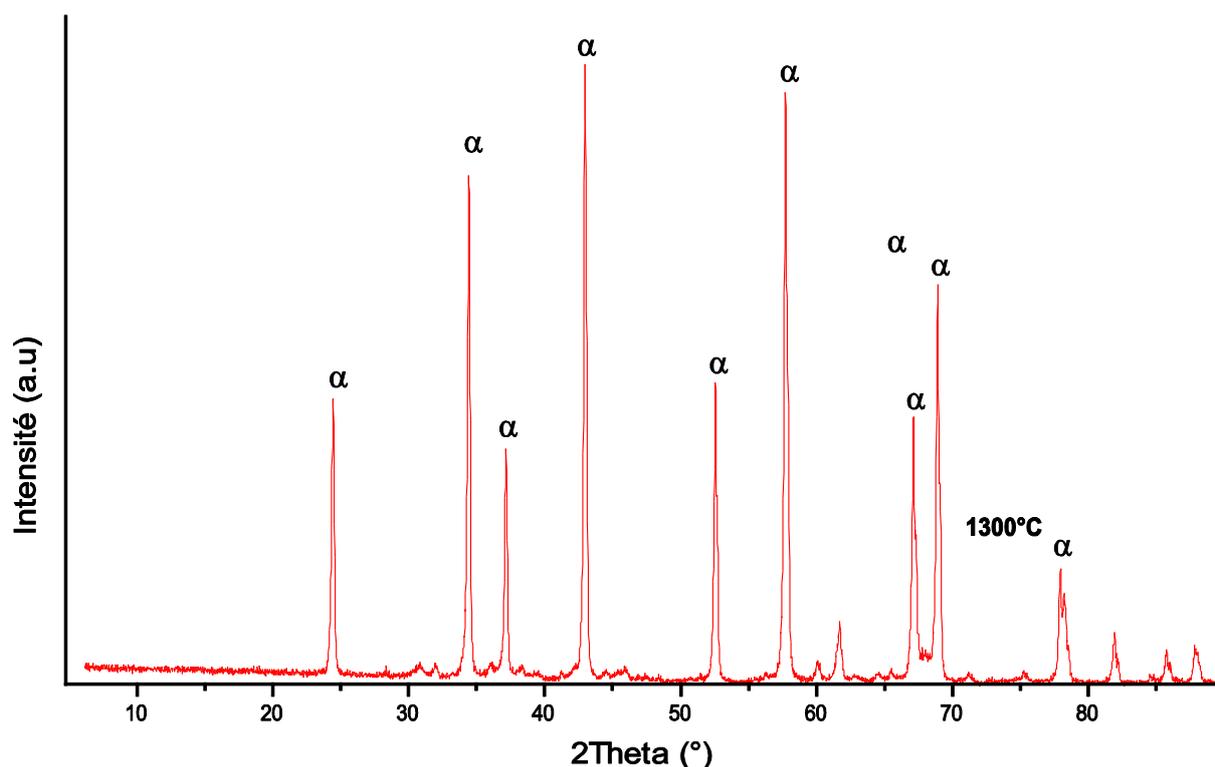


Figure IV.15: Spectres de diffraction des rayons X de la Boehmite broyée frittée jusqu'à 1300°C à 5°C/min pendant 2 heures.

IV.5 Évolution microstructurale de la boehmite.

Des observations microscopiques en MEB ont été conduites sur les pastilles mise en forme sous trois pressions de compactage (200, 250 et 300MPa), et qui ont été frittées au dilatomètre avec trois températures de frittage (1600°, 1650° et 1700°C). Des observations microscopiques au MEB ont été réalisées sur des faciès de rupture des échantillons prismatiques, mis en forme et frittés aux mêmes conditions que ceux frittés sur dilatomètre. L'objectif est d'évaluer l'influence de la pression de mise en forme et la température de frittage sur l'évolution microstructurale. Les échantillons frittés ont été métallisés à l'or avant l'observation microscopique.

La figure IV.16 présente les observations microscopiques faites sur des échantillons frittés à 1600°C, en fonction de la pression de compactage. Nous remarquons la formation d'un réseau très important de vermicules, avec une importante porosité, avec deux types de pores : pores inter-agglomérats qui coexistent avec des petits pores inter-cristallites. La structure vermiculaire empêche la densification des pastilles, ainsi que la formation de ponts de raccordement entre les particules, représentant le premier stade du frittage.

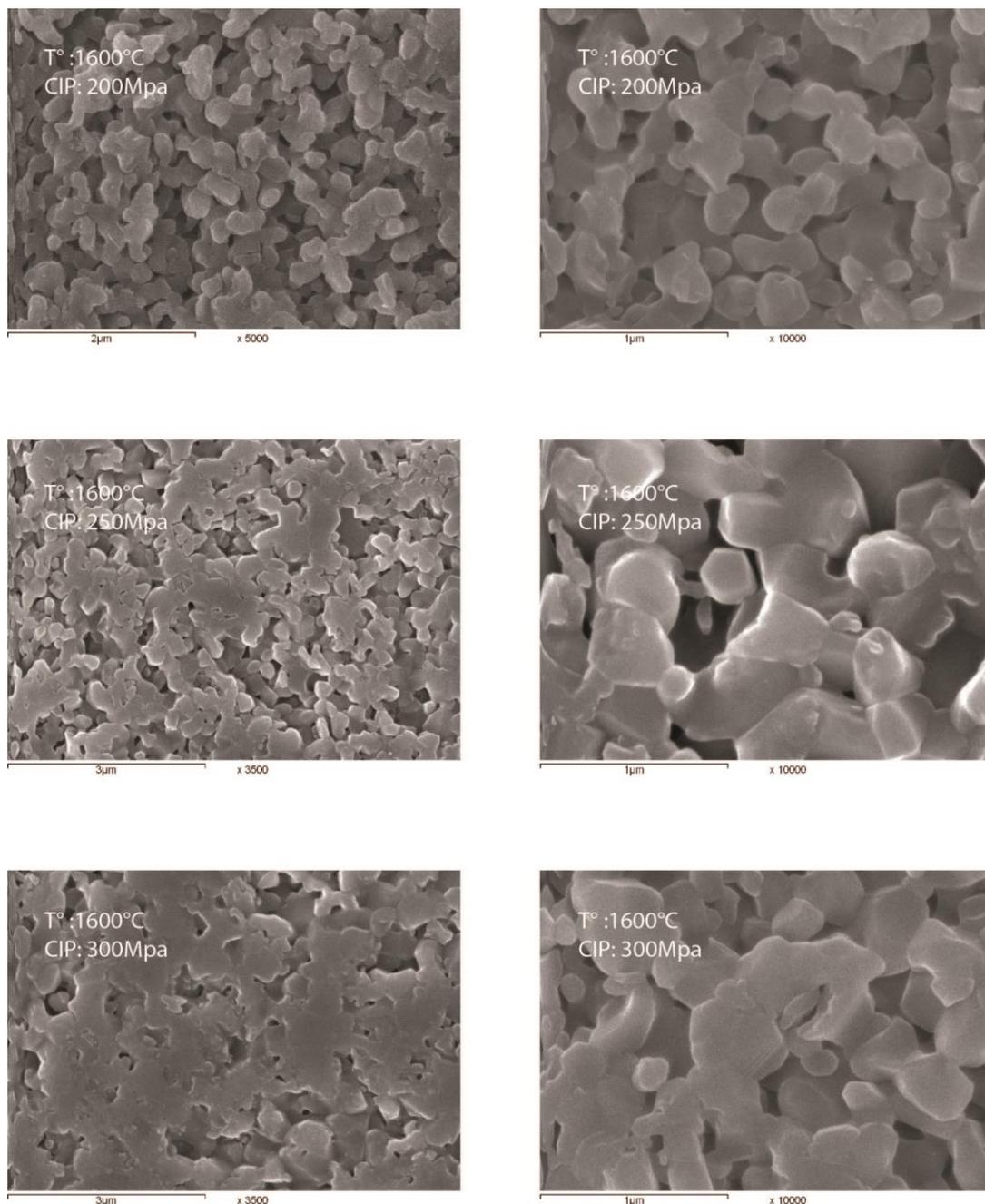


Figure IV.16: Photographies MEB de l'évolution de la microstructure des échantillons de boehmite frittée à 1600°C, en fonction de la pression de compactage (CIP) appliquée lors de la mise en forme.

Le réarrangement cristallographique durant la transformation de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, par nucléation et croissance a été perturbé par une forte porosité créée par le phénomène de déshydratation et de départ de l'eau de structure qui accompagne la transformation de la boehmite en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La pression à 200 MPa semble donc ne pas avoir d'effet notable sur le processus de frittage à 1600°C. Pour les crus de boehmite frittés à 1650 °C (fig. IV.17), le même constat est observé que ce qui précède. Un pressage isostatique à 300 MPa conduit à une

structure vermiculaire légèrement atténuée du fait du nombre important de contacts entre les particules.

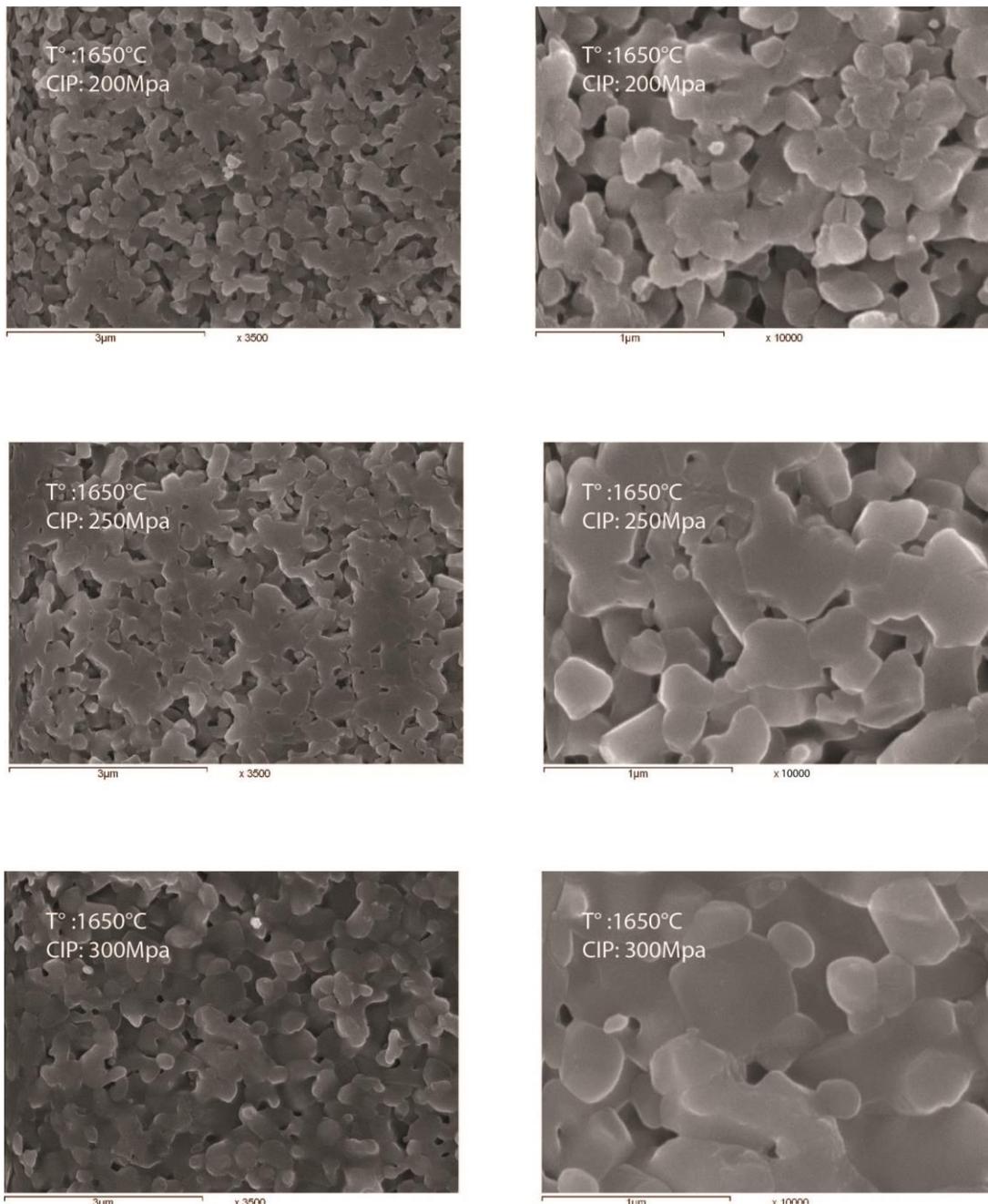


Figure IV.17: Photographies MEB de l'évolution de la microstructure de la boehmite frittée à 1650°C, en fonction de la pression de compactage (CIP).

La figure IV.18 présente les microstructures obtenues par MEB sur des échantillons frittés à 1700 °C, en fonction de la pression de compactage. L'augmentation de la température est supposée favoriser le frittage ou la coalescence entre les particules de l'alumine α . Seulement, le réseau de vermicules semble toujours présent, en particulier pour la plus basse pression de compactage (200 MPa). De même, la porosité est aussi importante. Le frittage

semble ne pas avoir eu lieu dans ces conditions de mise en forme et de cuisson. En revanche, lorsque le façonnage est réalisé avec une pression de 300 MPa, la structure vermiculaire est moins évidente, la porosité est nettement diminuée.

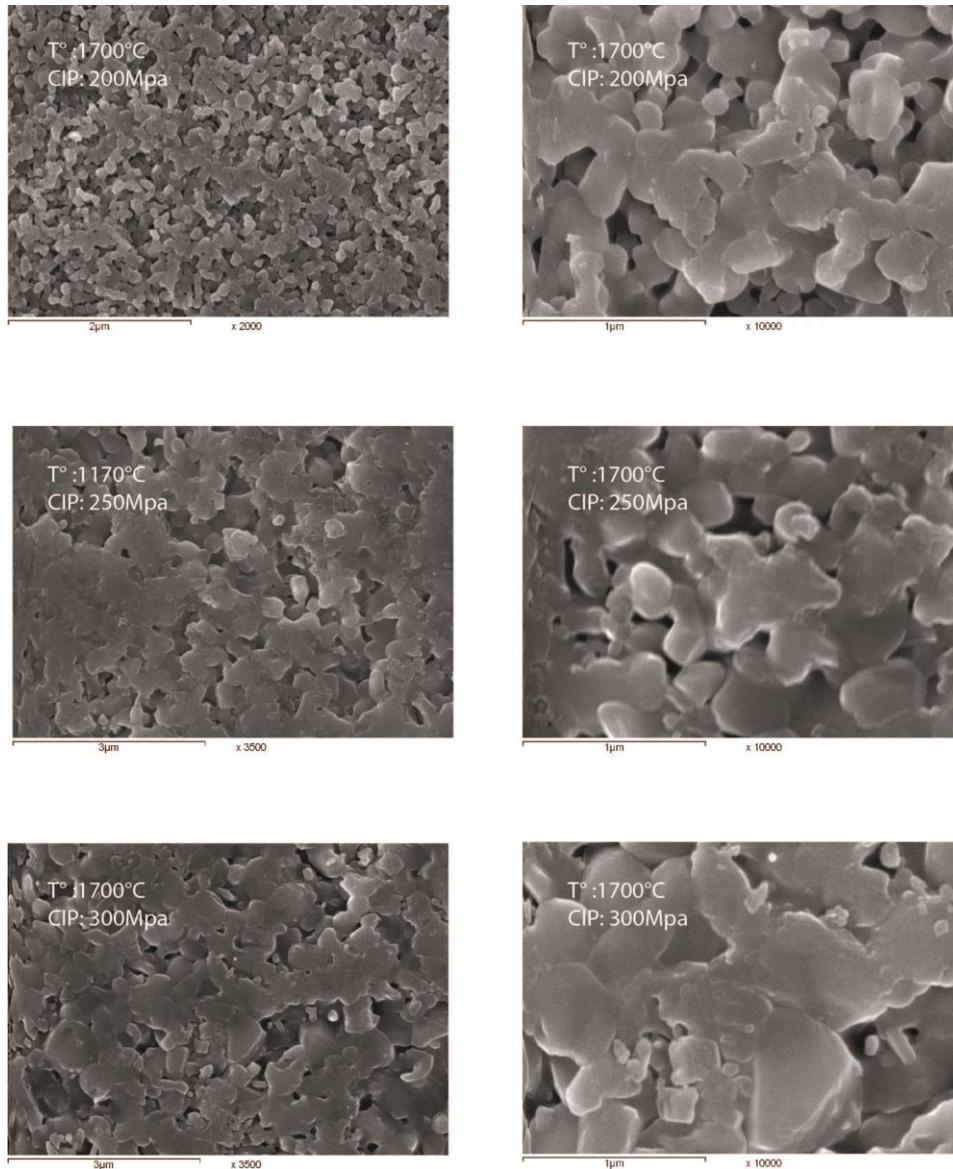


Figure IV.18: Photographies MEB de l'évolution de la microstructure de la boehmite frittée à 1700°C, en fonction de la pression de compactage (CIP).

La figure IV.19, résume l'évolution microstructurale des crus frittés en fonction de la température et la pression de compactage. Elle indique globalement que la structure reste toujours formée par un réseau de vermicules qui engendre une faible densification (inférieure à 90%).

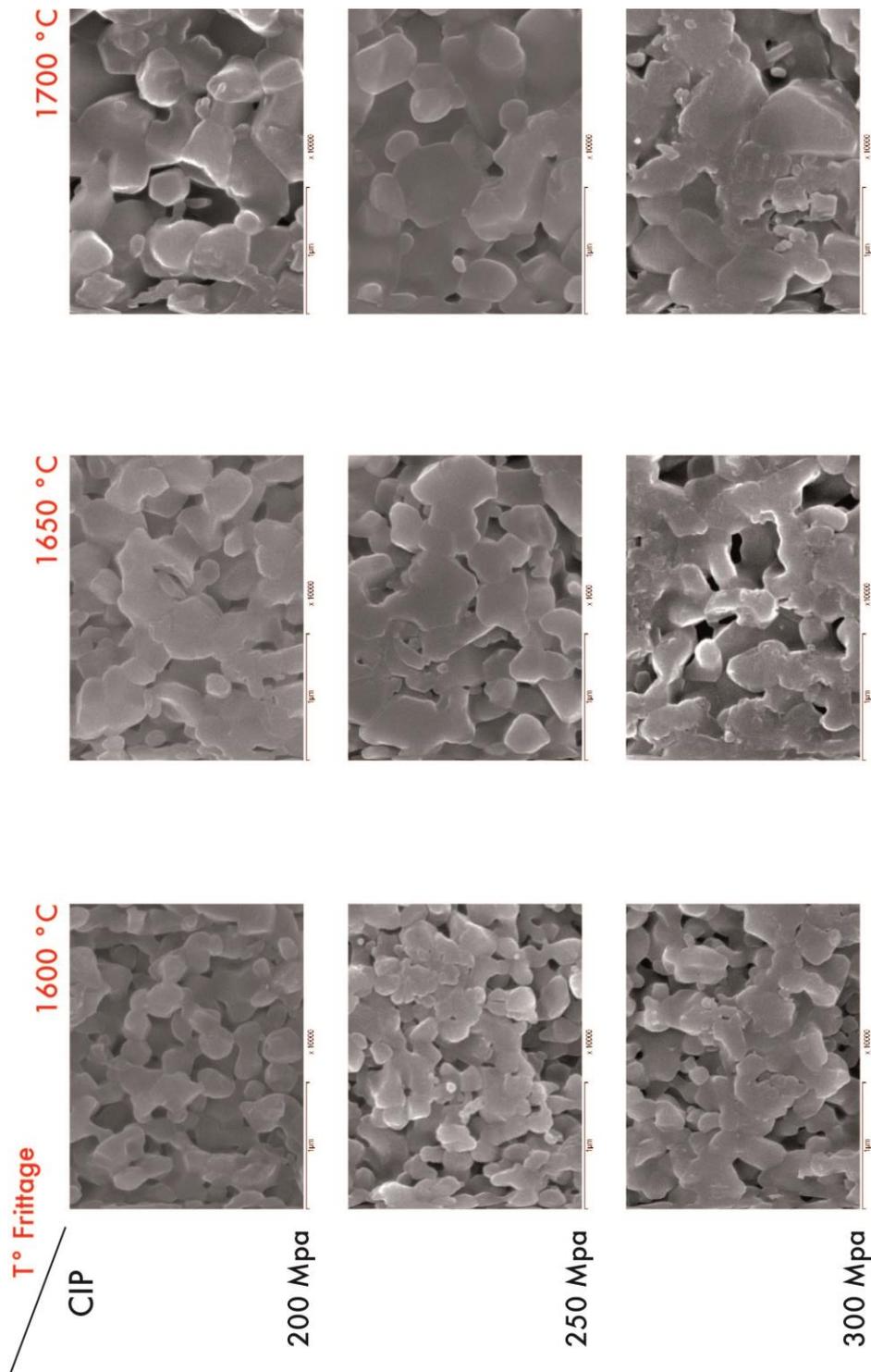


Figure IV.19: Photographies MEB récapitulatives de l'évolution de la microstructure en fonction de la température de frittage et la pression de compactage (CIP).

Cette forme de structure n'est pas le résultat idéal pour une microstructure d'une céramique cristalline qui doit être dense, homogène avec des joints de grains nets et une porosité moindre. Par ailleurs, l'analyse EDX montre uniquement la présence de la phase stable Alpha, sans la formation d'aucune autre phase (Fig. IV.20).

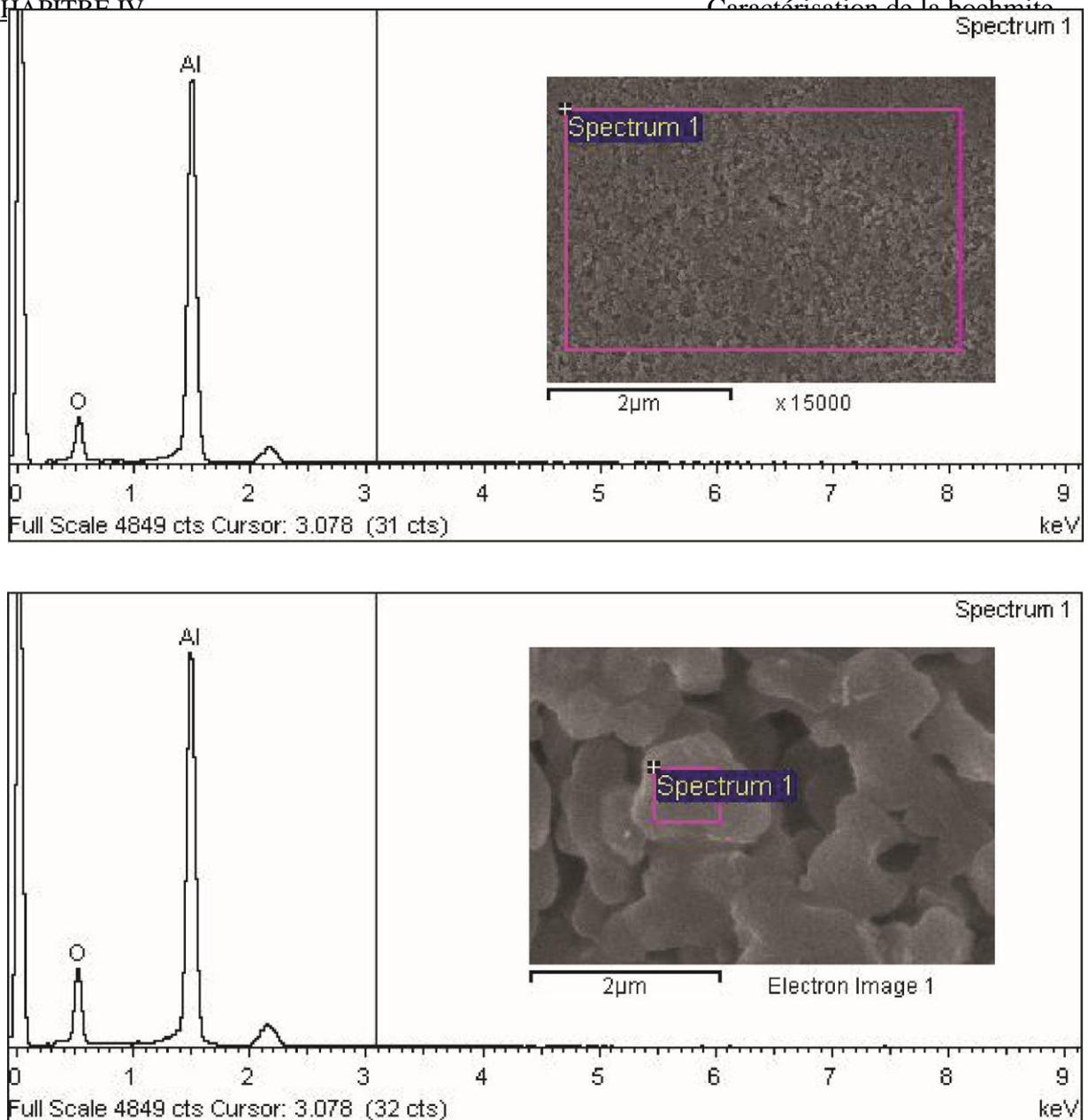


Figure IV.20 : Spectre EDX de la boehmitée frittés à 1700°C, CIP 300 MPa

IV.6 Densité apparente

La figure IV.21 représente la variation des valeurs des densités des échantillons de boehmite en fonction de la température de calcination et de la pression de mise en forme. Nous constatons qu'une pression de compactage à 200 MPa donne lieu à une densité à crû de 1,7 g/cm³, et un taux de 67% par rapport à la densité théorique de l'alumine qui est de 3,96 g/cm³, après cuisson à 1600 °C. A 1650 °C et 1700 °C, la densité passe respectivement à 3,14 g/cm³ et 3,25 g/cm³, soit un taux de densification de 78,9% et 81,6% respectivement par rapport à la valeur théorique de l'alumine. Pour une pression de 250 MPa, une légère augmentation de la densité (3,34 g/cm³ pour les frittés à 1700 °C), soit un taux de densification de 83%. Un

pressage à 300 MPa conduit à une densité de ($3,44 \text{ g/cm}^3$ pour les échantillons frittés à $1700 \text{ }^\circ\text{C}$), soit un taux de 86,4%. Cette densité est assez faible (inférieure à 90% de taux de densification) ce qui démontre le non achèvement de l'opération de frittage même à $1700 \text{ }^\circ\text{C}$. De ce fait, il paraît assez clair que la structure vermiculaire, décelée sur les micrographies MEB, s'avère néfaste pour le processus de frittage, et réduit la formation des cous entre joints (ponts de raccordements) qui amorce l'opération de densification.

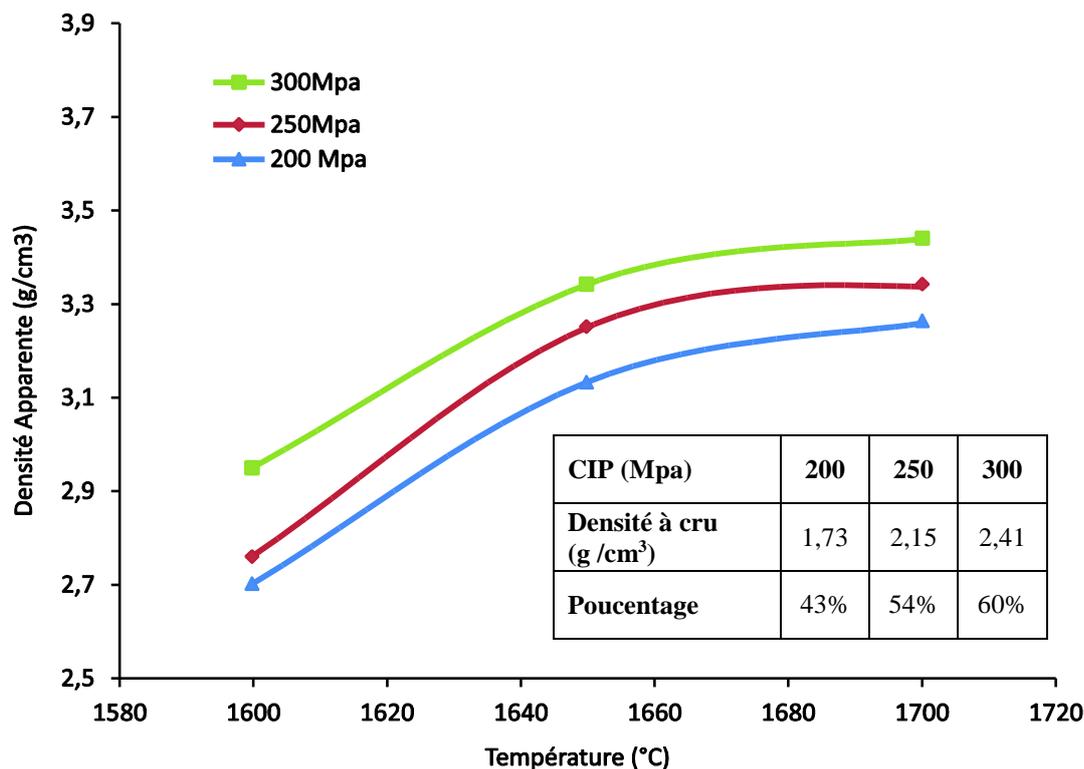


Figure IV.21: Densité apparente de la boehmite frittée à différentes températures et mise en forme à différentes pressions de compactage isostatique (CIP).

IV.7 Porosimétrie à mercure

Afin de quantifier la taille et distribution de la porosité, une analyse de la distribution en taille des pores, par porosimétrie à mercure, a été effectuée pour les compacts mis en forme sous les trois pressions CIP et frittés au dilatomètre à 1600° , 1650 et $1700 \text{ }^\circ\text{C}$. L'appareil utilisé est un porosimètre de type Micromeritics Autopore II 9400. Les résultats ont montré que le plus grand volume de pores est centré sur une distribution de diamètre moyen située entre $1 \mu\text{m}$ et 10 nm (figure IV.22). Les pastilles pressées à 300 MPa contiennent le plus faible volume en pores, en raison de la forte pression de compactage qui favorise un contact plus important entre les particules, par conséquent ce qui réduit la porosité fermée, notamment pour ceux frittés à

1700 °C. En revanche, les crus pressés à 200 MPa, génèrent un volume de pores plus important, notamment les frittés à 1600 °C.

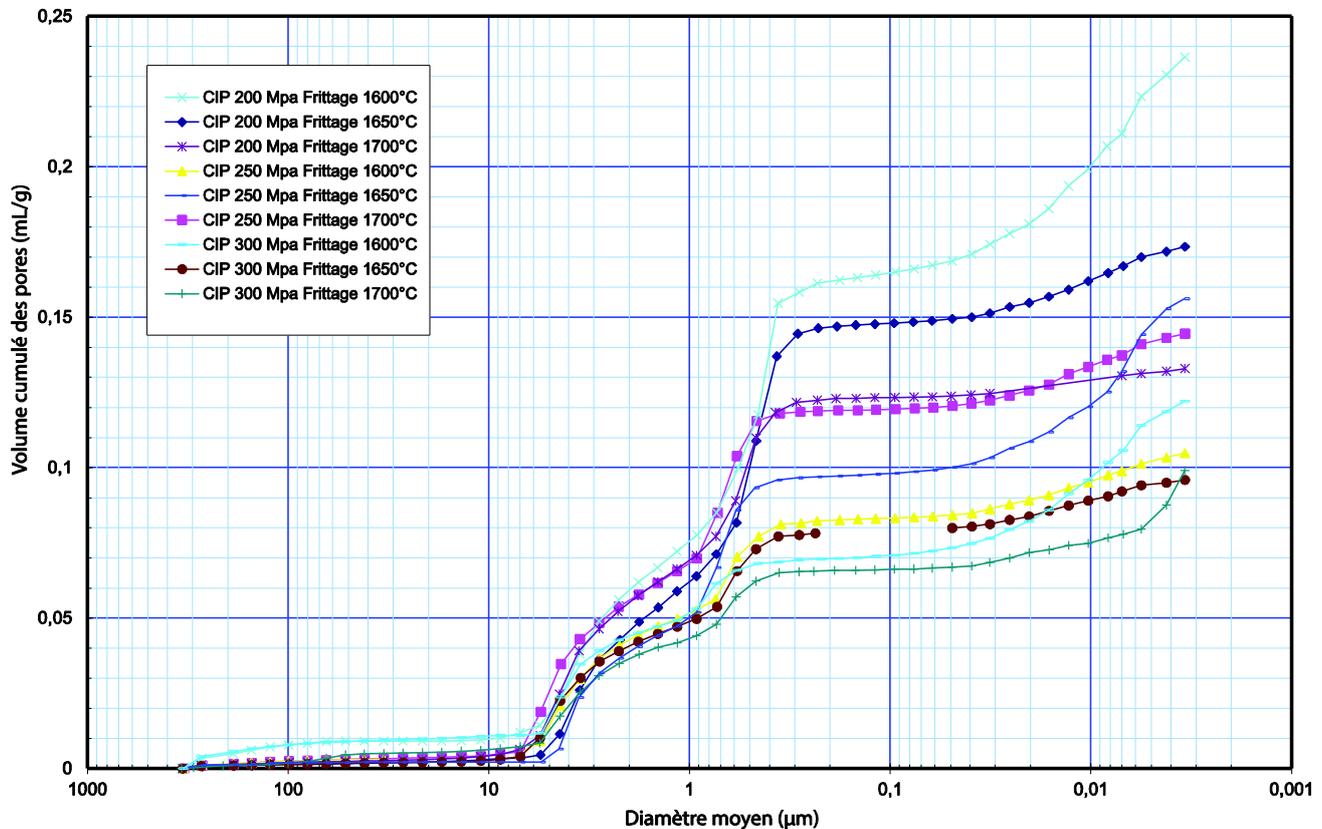


Figure IV.22: Distribution de la moyenne des pores, par porosimétrie au mercure, en fonction de la pression de compactage à cru et de la température de frittage.

Les résultats de porosité corrént avec les résultats microstructures observées par MEB. Ils ont révélé une structure vermiculaire à forte porosité pour les échantillons pressés à 200 MPa et à moindre mesure pour ceux pressés à 300 MPa et frittés à 1700 °C. Ces derniers présentent en fait une structure nettement moins poreuse, d'où le volume réduit des pores obtenus au prosimètre à mercure.

IV.8 Module de Young

La connaissance du module d'Young est très importante pour la caractérisation des céramiques. La rigidité d'une céramique est directement liée à sa microstructure. La présence de pores, de microfissures, est révélée par une variation plus ou moins grande de cette propriété.

La figure IV.23 représente l'évolution du module d'Young obtenu à partir des essais dynamiques (GRINDO-SONIC) pour les échantillons mis en forme sous différentes pression isostatiques et frittés à différentes températures.

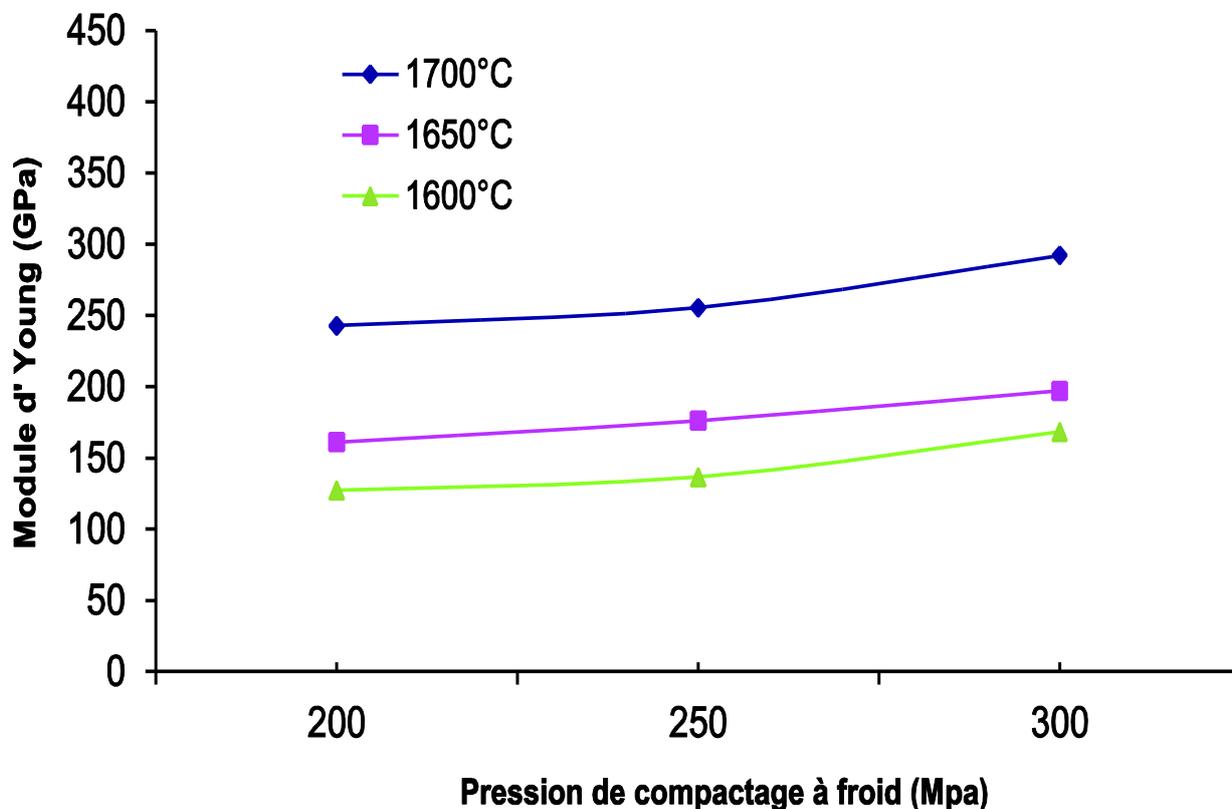


Figure IV.23: Evolution du module d'Young en fonction de la pression de compactage à froid et de la température de frittage.

Nous remarquons que le module élastique varie de la même façon que la densité apparente. Nous observons une augmentation du module élastique, à mesure que la température de frittage augmente, notamment pour les échantillons façonnés sous une forte pression. En revanche, les valeurs expérimentales mesurées du module élastique demeurent assez faibles par rapport à celles trouvées par d'autres auteurs (300 – 400 GPa). Les compacts frittés à 1600 °C représentent les valeurs les plus faibles (autours de 150 GPa), ensuite ceux frittés à 1650 °C (autours de 180 GPa). Les compacts frittés à 1700 °C présentent un module de Young qui se situe entre 250 et 300 GPa. Ces faibles valeurs sont une conséquence directe de la structure vermiculaire. L'alumine frittée à partir de la boéhmite conduit à cette structure non dense même pour un frittage à haute température pour des échantillons pressés isostatiquement à 300 MPa (voir faciès de rupture figure IV.24).

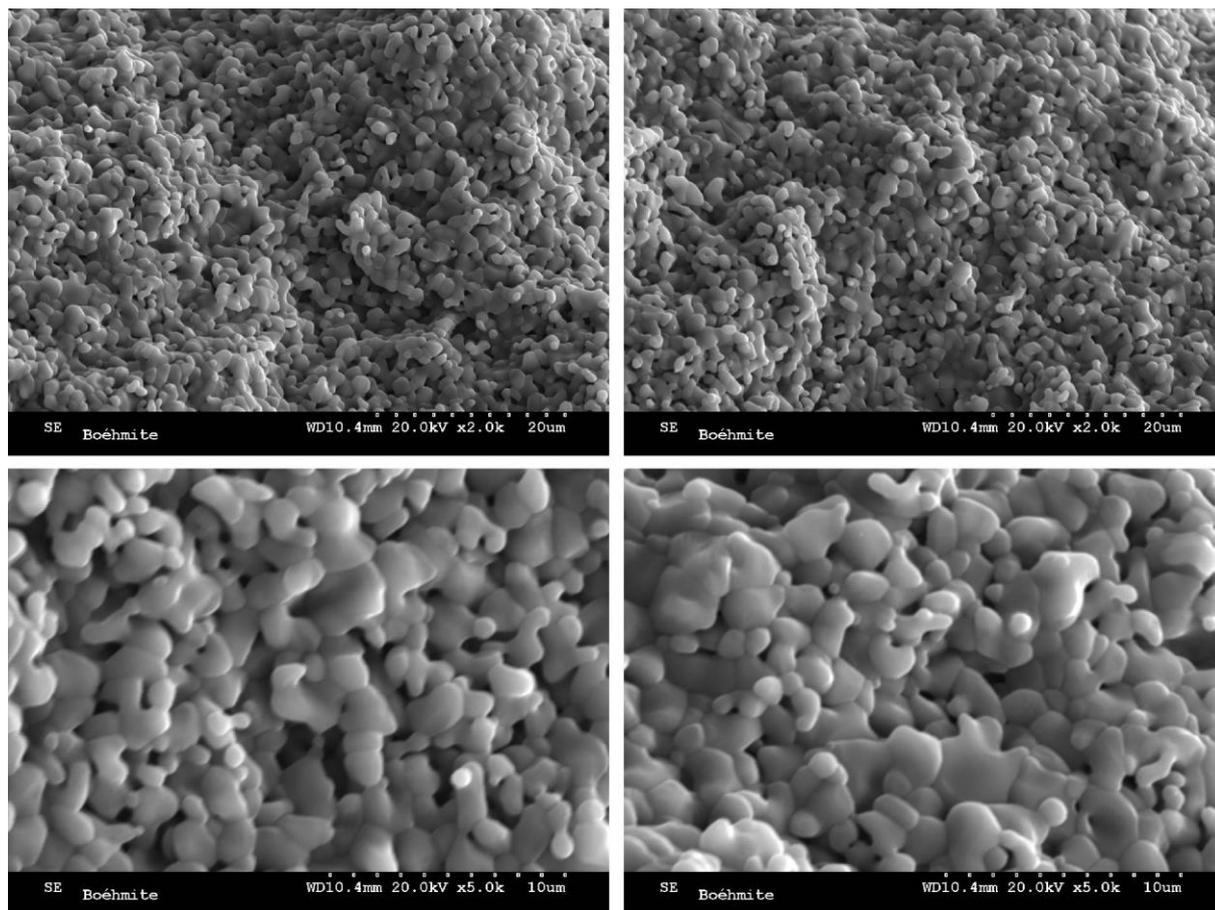


Figure IV.24: Micrographie MEB facies de rupture d'échantillon de boehmite montrant le réseau de porosité et la structure vermiculaire (CIP 300MPa – 1700°C).

Conclusion partielle

L'objectif initial de cette étude est d'élaborer et de caractériser une céramique de type alumine à partir de la boehmite. Le broyage a été au moyen d'un broyeur à boulets afin de réduire la taille des grains. Ce mode de broyage s'est avéré peu efficace et nécessite un temps de broyage long pour parvenir à une faible granulométrie. Le comportement thermique de la poudre de boehmite a été étudié par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie. La transformation de la boehmite vers l'alumine stable alpha passe par plusieurs phases instables, dite alumines de transition. Leurs identifications ont été effectuées par analyse des diffractions des rayons X. Une étude dilatométrique a été conduite sur des comprimés obtenus sous différentes pressions isostatiques à froid. Cela a permis de définir l'influence de la pression de mise en forme sur la cinétique de frittage et de variation dimensionnelle. L'analyse microstructurale des échantillons frittés à 1600°, 1650°C avec différentes pressions de compactage a mis en évidence un vaste réseau de pore qui caractérise une structure vermiculaire qui a empêché le processus de frittage d'aller à son bout. L'absence de ponts de raccordement

entre les grains a empêché la densification par frittage. En revanche, une amélioration de la structure fut obtenue en frittant à 1700°C les pastilles compactées à 300 MPa. La densité atteinte n'a pu atteindre les 90% de la valeur théorique. Cette situation résulte du processus de déshydratation de la boehmite, lors du dégagement de l'eau de structure, qui génère ce type de structure.

La solution trouvée a été de dépasser le stade de déshydratation, et d'élaborer des pastilles à partir de l'alumine de transition γ -Al₂O₃, qui est une phase plus réactive obtenue par calcination de la boehmite à 600°C, suivant le chemin de déshydratation des alumines établis par Weffer & Misra et repris par Santos [WEF87], [SAN00] (Chapitre I : Frittage des alumine).

CHAPITRE V

Caractérisation de l'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

V.1 Introduction :

L'alumine γ est obtenue par déshydratation de la boehmite, $\gamma\text{-AlOOH}$, à une température de l'ordre de 500° à 600°C, selon les diagrammes établis par et Weffer & Misra, Santos et Gan [WEF87] [SAN00] [GAN09]. Il existe dans la littérature différentes études consacrées à cette conversion de la boehmite en alumine γ . Dans de nombreux travaux antérieurs, il a été observé une dépendance entre la température de déshydratation et la taille des cristallites de boehmite et plus particulièrement leur épaisseur [GUZ05] [KIM07] [LIU08] [ALP05] [HUA89]. Ce travail a donc pour objectif l'élaboration d'une céramique dense à partir de l'alumine de transition de type $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en variant certains paramètres tels que le mode de broyage, l'analyse des diffractions des rayons X en température, le taux de chauffage ainsi que la température de frittage.

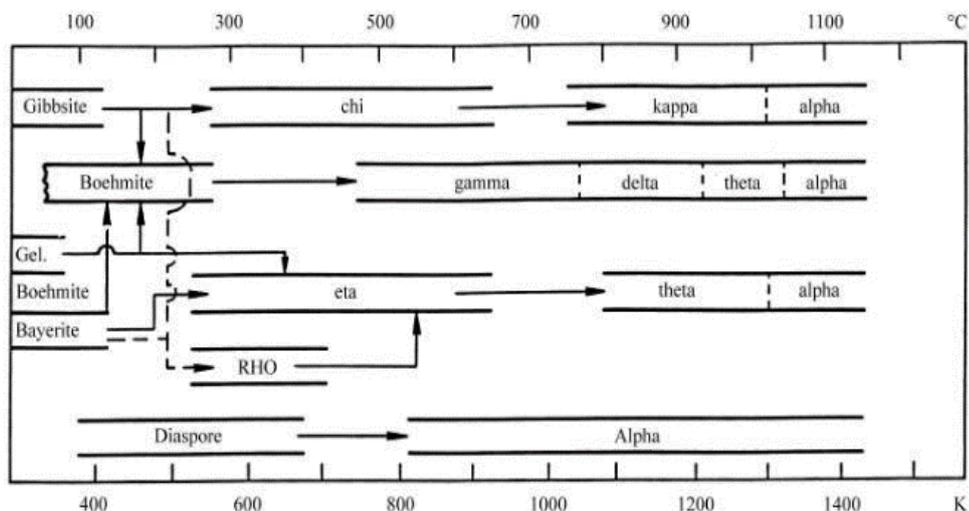


Figure : V.1 : Filiation des alumines de transition en fonction de l'hydroxyde de départ et de la température [SAN00].

V.2 Distribution granulométrique.

Les mesures de granulométrie laser de la boehmite brute indiquent une répartition presque monomodale de la poudre, avec une taille moyenne de grains voisine de $78\mu\text{m}$, et qui représente l'essentielle du volume de la poudre (Fig.V.2). Pour l'étude de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nous avons eu recours au broyage par attrition. C'est un mode de broyage très efficace, mais réputé énergivore. En effet, les premiers prélèvements effectués révèlent déjà une réduction considérable de la taille des cristallites. Après une heure de broyage le diamètre moyen ($d_{0,5}$) est de $3,971\mu\text{m}$, et, $d_{0,5} = 2,632\mu\text{m}$ à la troisième heure. Un broyage de quatre heures à donner lieu à un $d_{0,5} = 0,165\mu\text{m}$, une valeur nanométrique qui n'a pu être obtenue après des dizaines d'heures de broyage au broyeur à boulets. Le broyage par attrition permet donc d'obtenir une répartition granulométrique plus homogène et une grande surface spécifique de la poudre grâce au volume important de la poudre ayant une taille de grains nanométrique. Un traitement

thermique à 600°C est ensuite effectué, afin de déshydrater la poudre broyée de boehmite et obtenir une poudre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Figure (V.2.b). Sa composition chimique est donnée dans le tableau 1.

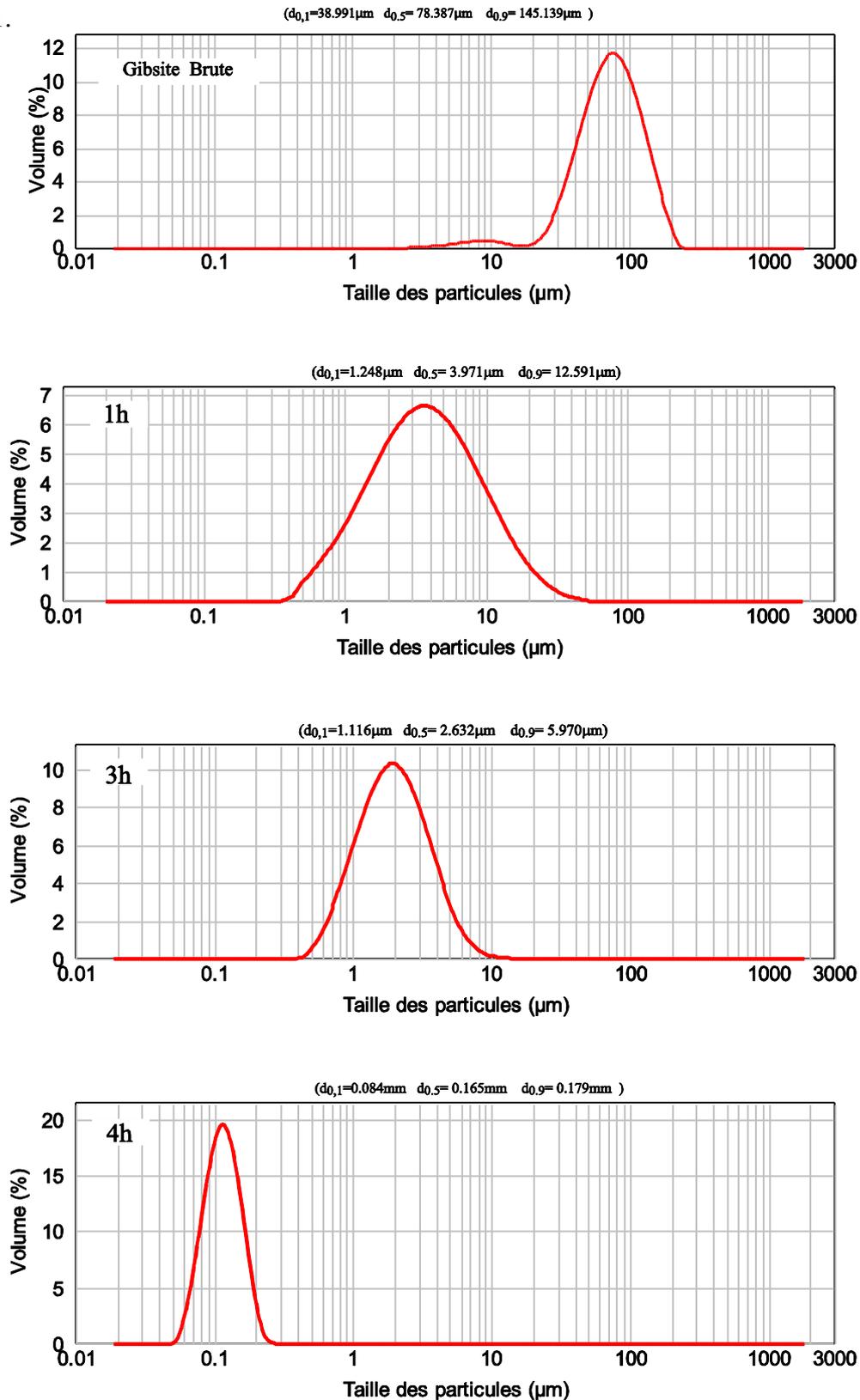
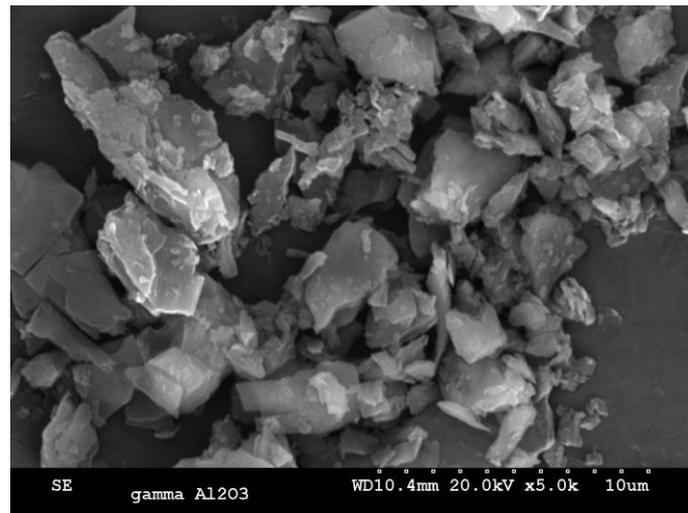


Figure: V.2.a : évolution de la distribution granulométrique de la poudre de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, broyée par attrition pendant 4h.

Figure : V.2.b Morphologie de la poudre de départ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Eléments	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (%)
Al_2O_3	93.98
SiO_2	4.10
F	0.955
Na_2O	0.36
CaO_2	0.19
Fe_2O_3	0.10
Ti_2O	0.09
K_2O	0.075

Tableau 1 : Composition chimique de l'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

V. 3 Analyse thermique différentielle de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pour cette partie de notre travail expérimental, nous avons ajouté le paramètre taux de chauffage (vitesse de calcination) pour mieux voir le comportement thermique de la poudre d'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pendant un cycle de chauffage à 1600°C . Les courbes d'analyses thermiques différentielles de la figure V.3 illustrent le comportement de la poudre

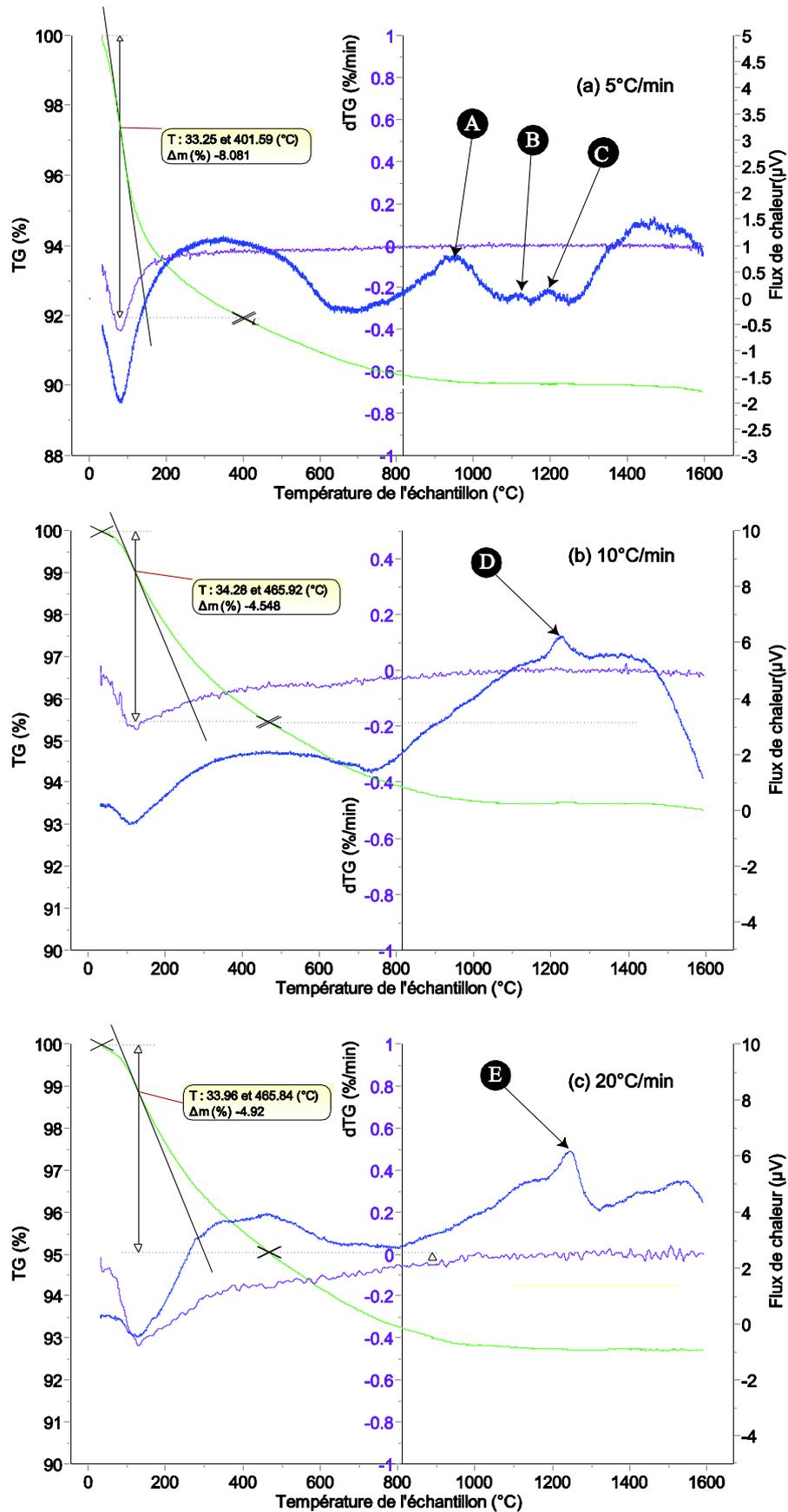


Figure V.3 : Courbes d'analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrie de la poudre de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en fonction du taux de chauffage : (a) 5°C/min, (b) 10°C/min, (c) 20°C/min.

chauffée jusqu'à 1600°C, avec une vitesse de chauffe de 5°, 10° et 20°C/min. On relève ce qui suit :

Contrairement aux courbes d'ATD effectuées sur la poudre de boehmite (Chap.IV), on ne retrouve aucune réaction de la poudre de l'ambiante à 800°C. L'endotherme 80° C et la perte de masse qui l'accompagne correspond à la perte d'eau adsorbée en surface (Humidité), dû à la forte réactivité de la poudre de l'alumine de transition qui dispose d'une importante surface spécifique.

Les courbe ATD-TG, relatives à la poudres $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ traités thermiquement à 5°C/min de vitesse de chauffe, révèle trois points particuliers, A,B et C (Fig.V.3.a).

- 1- Le point (A) indique un pic exothermique caractéristique d'une transformation de phase, relatif à la conversion de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en alumine de transition $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette transformation se produit autours de la température de 800°C.
- 2- Le point (B) représente aussi un pic exothermique qui annonce une transformation de phase, de l'alumine de transition $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, vers $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette transformation qui débute vers 1080°C représente la phase ultime avant le début de formation de l'alumine stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- 3- A partir de 1150°C (le point C), concide avec la conversion de l'alumine de transition $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Sur la courbe ATG, on remarque une perte en masse de l'ordre de 8%, relative à la déshumidification de la poudre aux première températures de chauffage. La courbe de vitesse de retrait (dérivée TG), confirme cette perte de masse à 34°C.

La figure V.3.b. illustre les courbes ATD-TG de la poudre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Calciné avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Le point (D) sur la courbe ATD indique la température de transformation de phase de l'alumine $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. On remarque l'absence des pics qui accompagnent les transformations de alumines de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ puis vers $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. La courbe ATG indique d'une perte de masse de 1,9%, dûe l'humidité de surface absorbée lors des manipulations. La courbe de la dérivée TG, confirme la perte en masse à 34°C, sans faire mention des transformations de phases des différentes alumines de transition.

Les courbes ATD-TG de la poudre de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinée à 20°C/min, montrent un pic exothermique (point E), qui désigne la transformation $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig.V.3.c).

Cependant, aucune indication significative de changement de réseau ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ puis vers $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), n'est visible. La courbe ATG fait mention d'une perte de masse de

1,9%, dû au phénomène d'adsorption de surface causée par l'humidité, et la courbe de la vitesse de retrait l'indique à la température de 34°C.

En résultat, les courbes ATD montre clairement qu'un taux de chauffage plus lent met en évidence toutes les transformations de phase de alumine de transition vers α -Al₂O₃.

Ces résultats s'accordent parfaitement avec les résultats des travaux de Weffer & Al., Gan et Paglia [WEF87] [PAG04] [GAN09].

Par ailleurs, on remarque la présence d'un décalage dans les pics relatifs aux maximum de la transformation de θ -Al₂O₃ vers α -Al₂O₃ pour les trois vitesses de chauffe (Fig.V.4). Il est de l'ordre de 1190°C pour 5°C/min, 1217°C pour 10°C/min et 1240°C pour 20 °C/min. De ce fait, nous notons une diminution de la température début de la formation de l'alumine stable α -Al₂O₃, avec une vitesse de chauffage réduite. La transformation semble plus progressive, le pic est plus large et moins intense, pour la plus faible vitesse de chauffe (5 °C/min) que pour les deux autres vitesses. La cinétique de transformation de phases des aluminés de transition ainsi que la formation de l'alumine stable α est directement liée à la vitesse de chauffe.

V.4 Analyse Dilatométrique.

À partir des données recueillies au dilatomètre, on a pu reconstituer les courbes de retrait, ainsi que ses dérivées partielles.

La courbe de retrait de la figure V.5.a, d'échantillons de γ -Al₂O₃ frittés à pour 5°C/min de vitesse de chauffe révèle les indications suivantes:

- 1- Un pic exothermique à autours de 90°C, qui fait suite au dégagement de l'humidité de surface, contractée avant expérimentation, semblable à celui de la courbe ATD.
- 2- La conversion de l'alumine de transition θ vers l'alumine α -Al₂O₃, se produit au point température de 1056°C.

La courbe de la vitesse de retrait à 5°C/min montre qu'un taux de transformation θ vers l'alumine α -Al₂O₃ atteint son maximum à 1140°C

La figure V.5.b représente le courbe de retrait de compact d'alumine γ -Al₂O₃ frittés à 10°C/min. Nous Les courbes de retrait et leurs dérivées (partielles), on remaque ce qui suits :

- 1- Un pic exothermique à autours de 90°C, qui annonce de dégagement de l'humidité de surface.
- 2- La conversion de l'alumine de transition θ vers l'alumine α -Al₂O₃, se produit au point température de 1082°C.

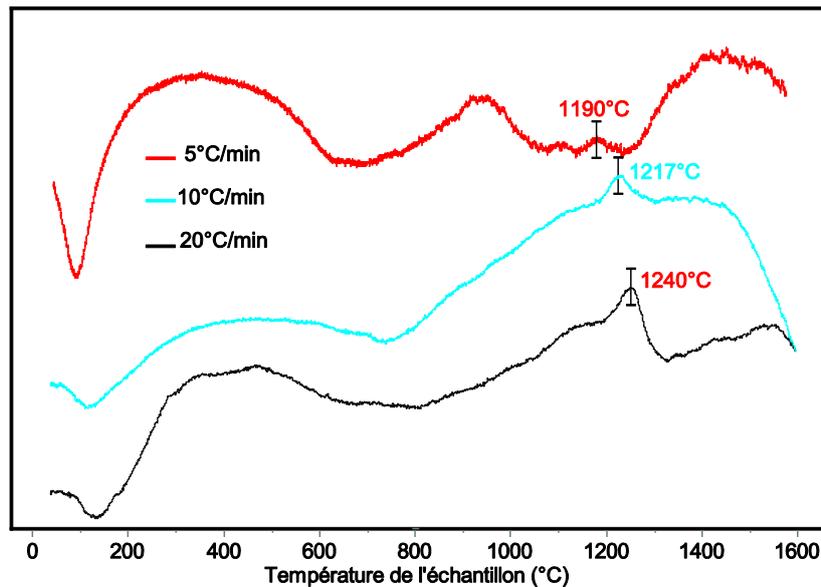


Figure : V.4 : Courbe ATD, montrant le décalage dans les températures des pics de transformation θ -Al₂O₃ vers α -Al₂O₃, en fonction des vitesses de chauffage.

3 -La courbe de la vitesse de retrait à 10°C/min indique le pic maximum de transformation de θ vers l'alumine α -Al₂O₃ à 1171°C.

En revanche, les courbes retrait et vitesse de retrait pour des crus d'alumine de transition γ -Al₂O₃ chauffés à 20°C/min, on montre que :

- 1- Le même pic exothermique à autours de 90°C, suite à la déshydrataion duc crus de l'humidité.
- 2- La conversion de l'alumine de transition θ vers l'alumine α -Al₂O₃, se produit au point température de 1140°C.
- 3- La courbe de vitesse de retrait indique aussi un pic de transformation de l'alumine de transition θ vers α -Al₂O₃ à 1211°C.

En résumé, les analyses dilatométrique sur les crus l'alumine γ -Al₂O₃, montrent des décallages sur les températures des transformations de phase dûent essentiellement aux différents gradients de températures utilisés lors des cycle thermique (Fig.V.4). En littérature, des décalages dans les températures de début de conversion de l'alumine γ en alumine α ont été observés sous l'effet de la vitesse de chauffe d'une part, mais aussi sous l'effet d'autres paramètres telques : taux de dopage en alumine alpha, mode de mise en forme (Voie sèche, ou coulage en barbotine), types de dopants [WU96] [LEG99] [AZA09] [LOU03].

Par ailleurs, et du point de vue cristallographique, la transformation de phase de θ -Al₂O₃ vers α -Al₂O₃ diffère de celles des autres alumines de transition. Cette modification cristalline

se fait par changement des positions des anions d'oxygène de la structure cubique à face centrée vers une structure hexagonale compacte. Cette transformation a lieu par nucléation et croissance, et nécessite une énergie d'activation élevée. L'énergie d'activation est fortement dépendante de la vitesse de chauffe [DYN82] [MIS96]. En effet, au court de cette transformation, une grande partie de cette énergie d'activation est utilisée dans le processus de nucléation. Cela explique les décalages des températures de début de la transformation qui sont relatifs aux mécanismes de réorganisations cristallographiques.

Pour en savoir plus, Nous avons conduit un cycle dilatométrique de l'alumine γ -Al₂O₃, avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min jusqu'à 1700°C, à 300MPa de pression CIP (Fig.V.6). Le tracé de la courbe décrit le processus de la densification de l'alumine de transition γ -Al₂O₃. Comme relevé précédemment, le début de la calcination n'engendre aucune variation notable, du fait que la transformation des alumines de transitions ne produit aucune variation dimensionnelle, mais uniquement d'ordre structurel. Le début de la transformation θ -Al₂O₃ vers α -Al₂O₃ a lieu aux à 1050°C. Le pic de la transformation est atteint à 1192°C.

A partir de 1050°C, la courbe dilatométrique indique un retrait très important qui s'explique par la formation des ponts de raccordement entre les particules. A partir de 1250°C, on a un ralentissement du processus de frittage (fig.V.6), conséquence de la formation de l'alumine stable alpha. A partir de 1300°C le processus de frittage poursuit son cour, mais à une vitesse réduite jusqu'à la densification totale de la pastille de γ -Al₂O₃.

V.5 Diffraction des rayons x in situ.

Une première analyse des diffractions des rayons X a été réalisée sur des échantillons de boehmite broyés chauffée à 400° et 550°C pendant 2h.

La figureV.7.a révèle les raies correspondantes à la boehmite broyée uniquement, aucun pic de la γ -Al₂O₃ n'apparaît. Les spectre de difracion de la meme poudre de boehmite broyée et calcinée à 550°C montre les pics caractéristiques de la γ -Al₂O₃.

En raison de la difficulté à réaliser une multitude de spectres DRX pour les domaines de température où on a la formation des alumines métastables de transition, nous avons réalisé une analyses de diffraction des rayons X en température (in-situ). Le cycle de chauffage pour cette DRX in situ va de l'ambiante à 1200°C, et a été effectué avec une vitesse de chauffe de 5°/min sur un échantillon de poudre de boéhmite broyée. Le choix de ce monohydrate vient du fait que la γ -Al₂O₃ est produite après déshydratation de la boéhmite broyée selon les schémas établis par Weffers & Al. et Santos [WEF87] [SAN00] et confirmé dans la figure V.7.

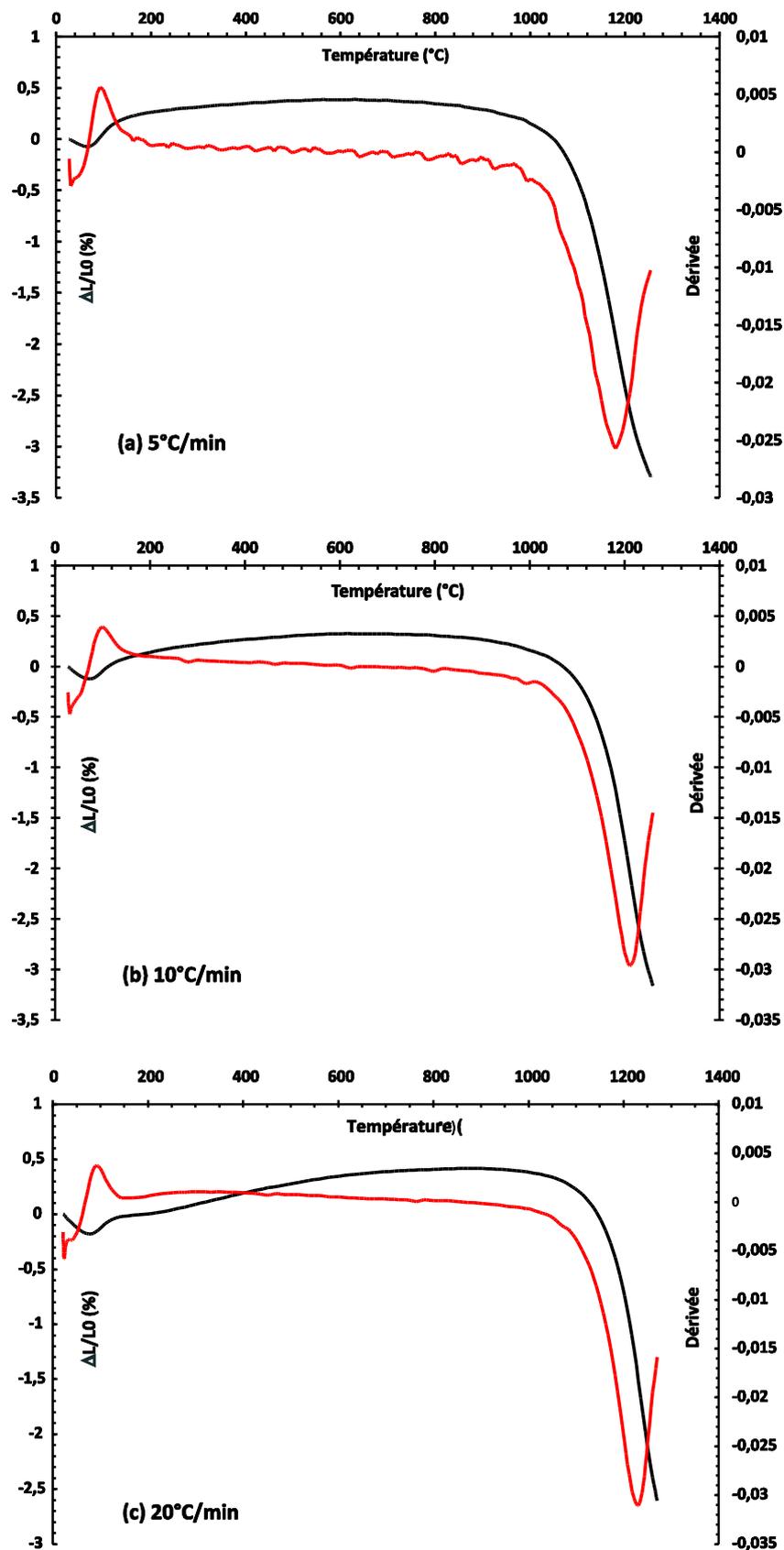


Figure : V.5 : Courbes de dilatométrie avec vitesse de retrait des compacts de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, frittés à 1300°C, en fonction des vitesses de chauffe :
(a) 5°C/min, (b) 10°C/min et (c) 20°C/min).

(b)

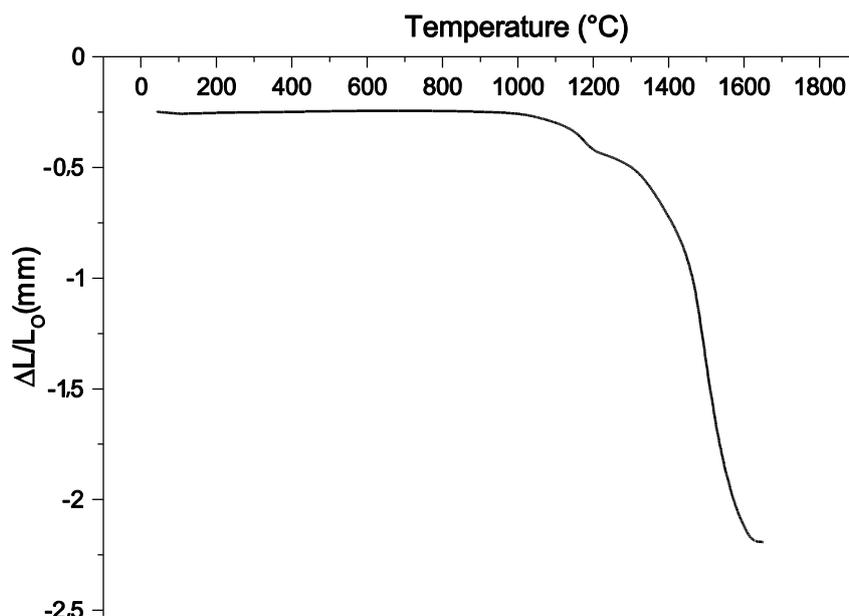


Figure : V.6 : Courbe de dilatométrie d'un cru de γ -Al₂O₃, fritté jusqu'à 1700°C, à 5°C/min de vitesse de chauffage de 5°C/min et une pression CIP de 300MPa.

La détermination des phases présentes a été faite à partir des diffractogrammes obtenus. Ces derniers ont été réalisés entre $2\theta=42^\circ$ jusqu'à $2\theta=50^\circ$ à 0.1°/min et ont été comparés aux fiches JCPDS (δ -alumina: ICCD 16-394, γ -alumina: ICDD 50-741, θ -alumina: ICDD 23-1009, α -alumina: ICDD 46-1212).

Les diffractogrammes de la figure V.8 montrent que de la température ambiante jusqu'à 440°C, les principaux pics de diffraction de la boehmite sont présents. Au-delà de 460°C, on a une nette réduction des pics de la boehmite avec début de formation du pic de l'alumine γ (Fig: V.7.a). La progression vers la formation de γ -Al₂O₃ continue, et la conversion est complète en γ -Al₂O₃ jusqu'à 800°C (fig.V.7.b). Séquentiellement, la phase γ -Al₂O₃ persiste jusqu'à 850°C, pour coexister avec une nouvelle phase de transition δ -Al₂O₃, dont le pic large fait son apparition. Graduellement, à 950°C, on a formation de la phase θ -Al₂O₃ (Fig.: V.7.c).

Les spectres «pseudo-amorphes» disparaissent avec la formation de la phase stable, α -Al₂O₃, au-delà de 1000°C (Fig. : V.7.d). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature par Mishra et Krel [MIS96] [KRE02] qui montrent que la phase θ -Al₂O₃, en absence d'une pression appliquée, subsiste jusqu'à 1100°C. Les transformations de phase suivent les séquences $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃, nous avons noté la coexistence de plusieurs phases à une température donnée. Ce résultat est en parfaite concordance aussi avec les travaux de GAN [GAN09], notamment l'analyse des DRX in situ sur la gibbsite.

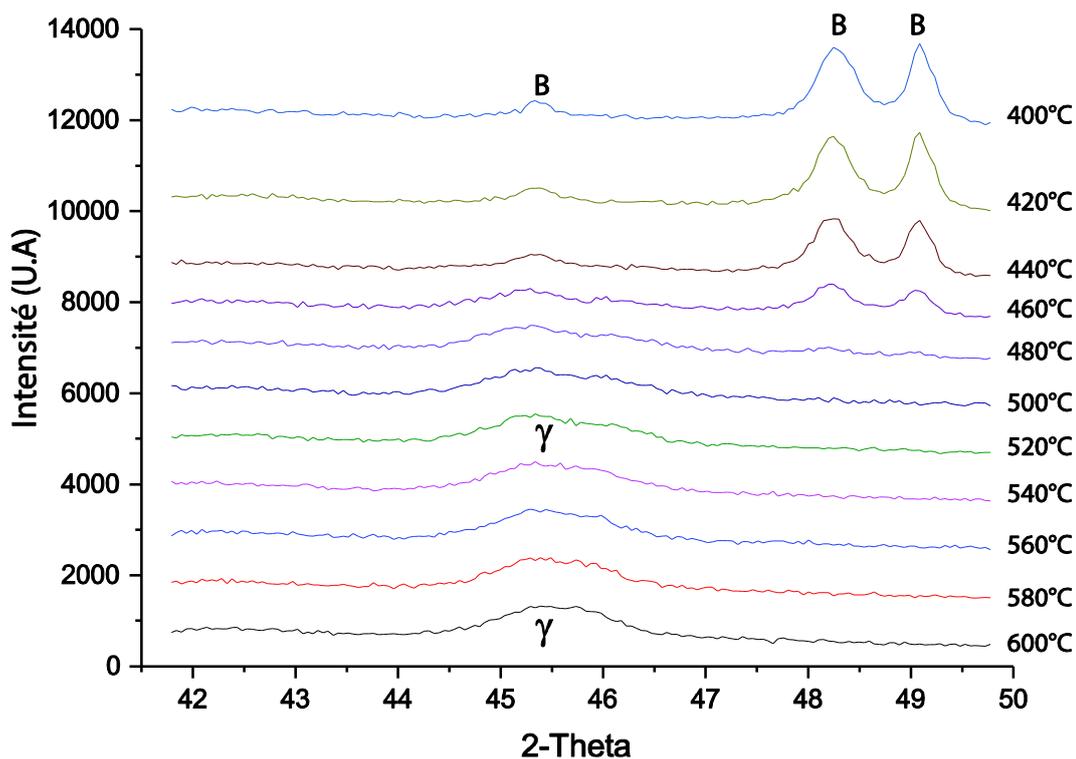


Figure : V.7: Spectres de DRX in situ à 1200°C, qui révèlent les séquences de formations des différentes alumines de transition, à partir d'une boehmite broyée : plage températures 400° à 600°C

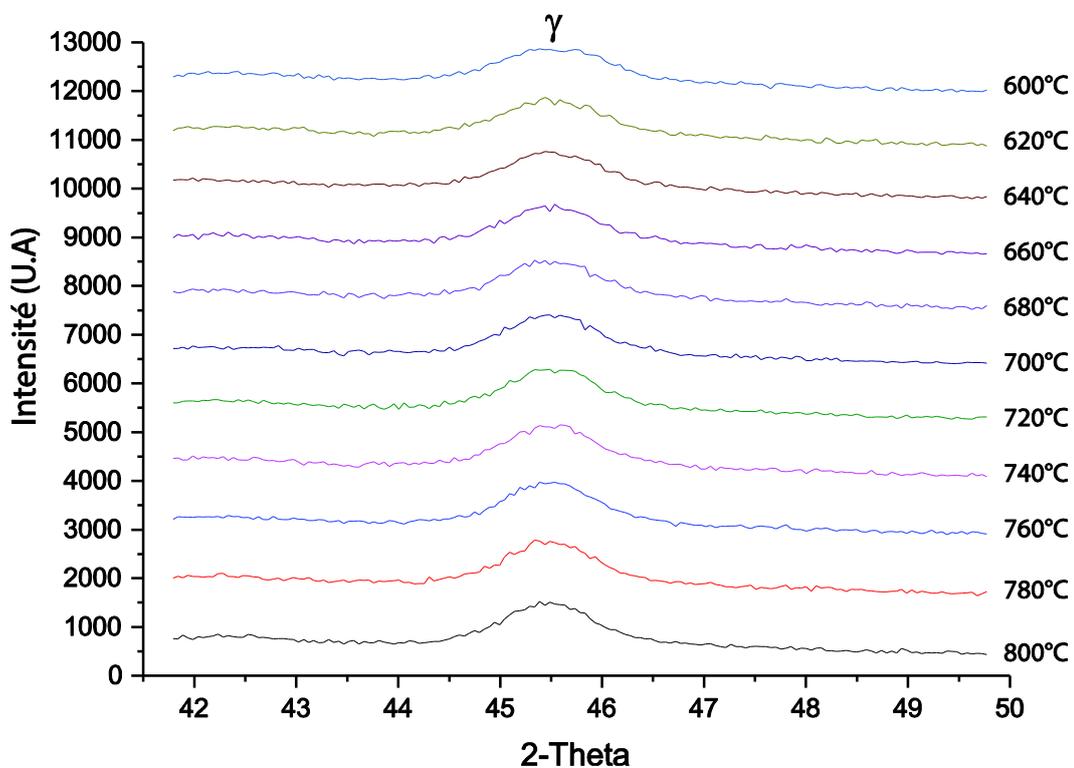


Figure : V.7: Spectres de DRX in situ à 1200°C, qui révèlent les séquences de formations des différentes alumines de transition, à partir d'une boehmite broyée : plage températures 600° à 800°C

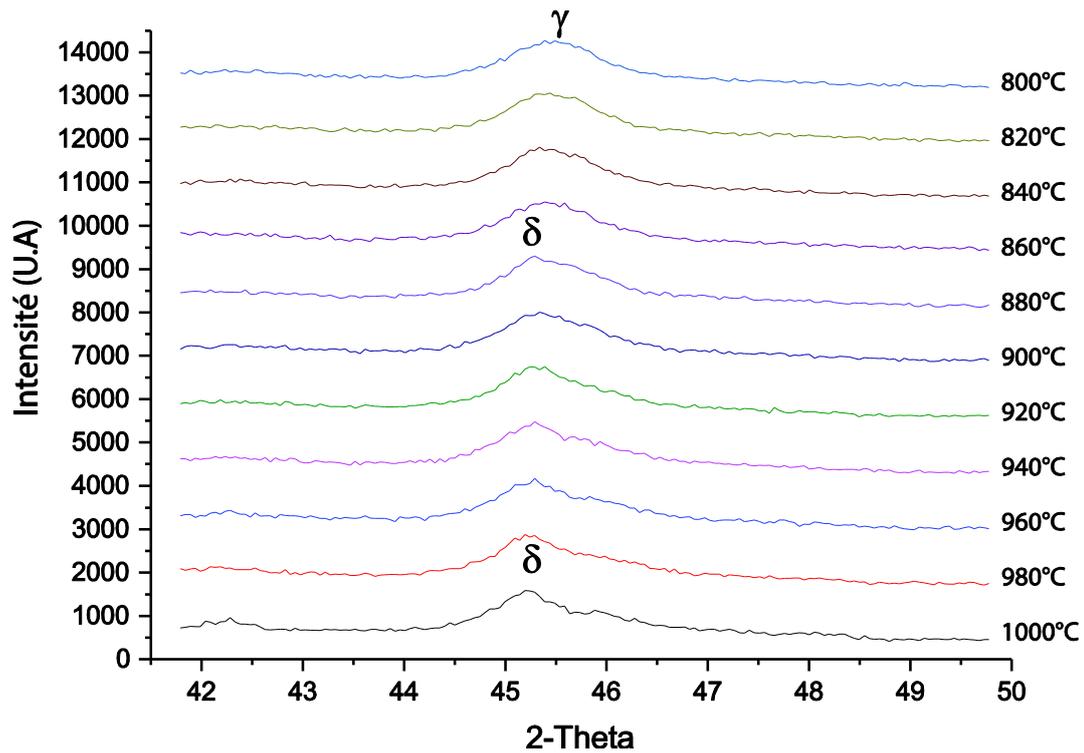


Figure : V.7: Spectres de DRX in situ à 1200°C, qui révèlent les séquences de formations des différentes alumines de transition, à partir d'une boehmite broyée : plage températures 800° à 1000°C

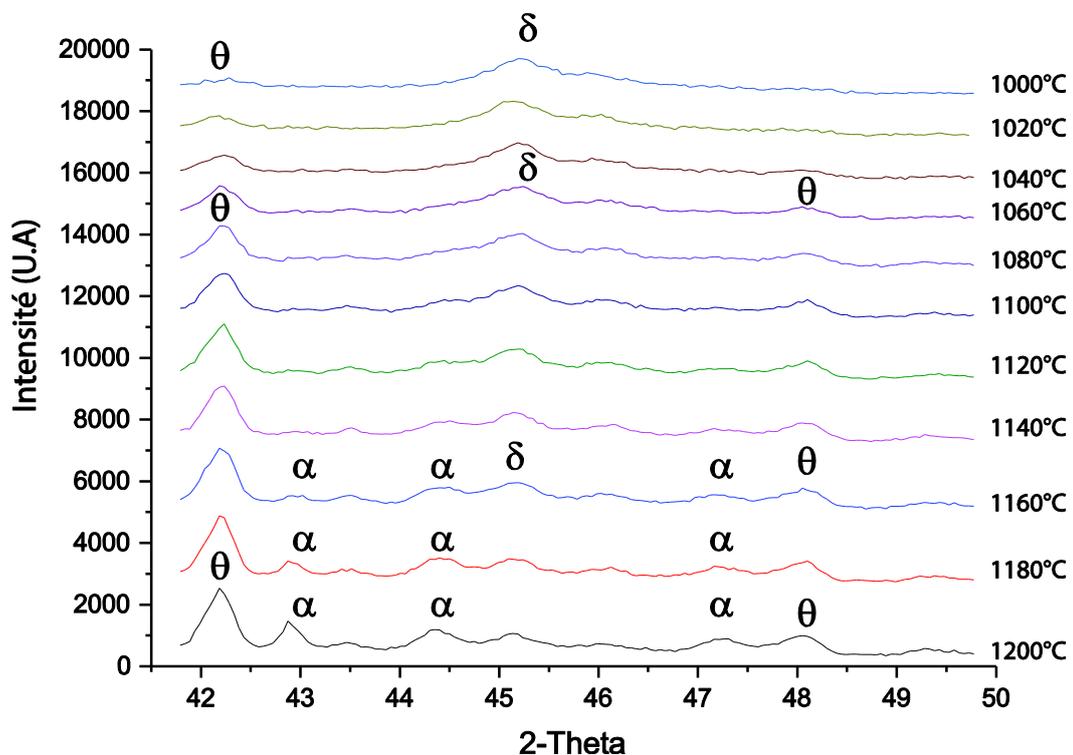


Figure : V.7: Spectres de DRX in situ à 1200°C, qui révèlent les séquences de formations des différentes alumines de transition, à partir d'une boehmite broyée : plage températures 1000 à 1200°C

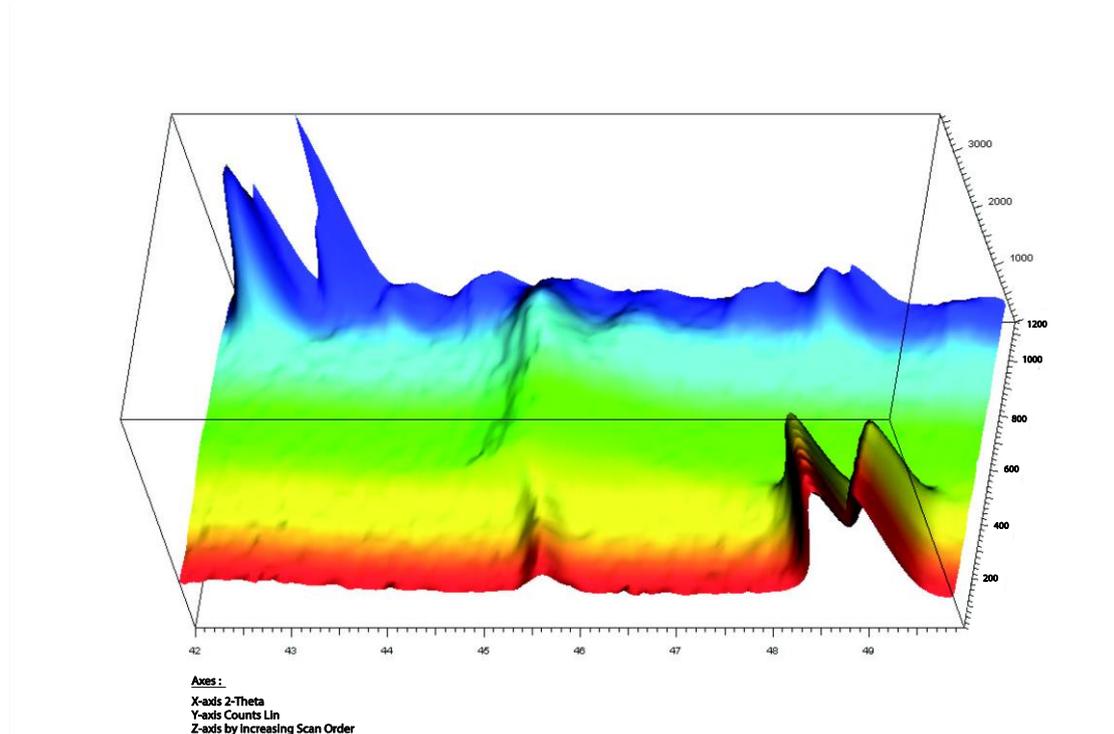


Figure V.8: Représentation en 3D des spectres de DRX in situ jusqu'à 1200°C de la boehmite broyée,

V.6 Energie d'activation de la transformation θ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Afin d'évaluer l'énergie d'activation suite à la transformation de l'alumine de transition $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, des essais de dilatométrie ont été conduits avec les trois vitesses de chauffages (5 °C/min, 10 °C/min et 20 °C/min). La température absolue du maximum de transformation (T_p) dépend fortement de la vitesse de chauffage Φ [20,39]. L'équation de Kissinger [1], en fonction de T_p , est formulée comme suit:

$$\ln\left(\frac{\Phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{Cst} \quad (1)$$

Où E_a est l'énergie d'activation

$R=8,31 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, la constante des gaz parfaits.

L'énergie d'activation E_a peut être calculée à partir de la pente du tracé de la courbe $\ln(\Phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ (Figure V.9).

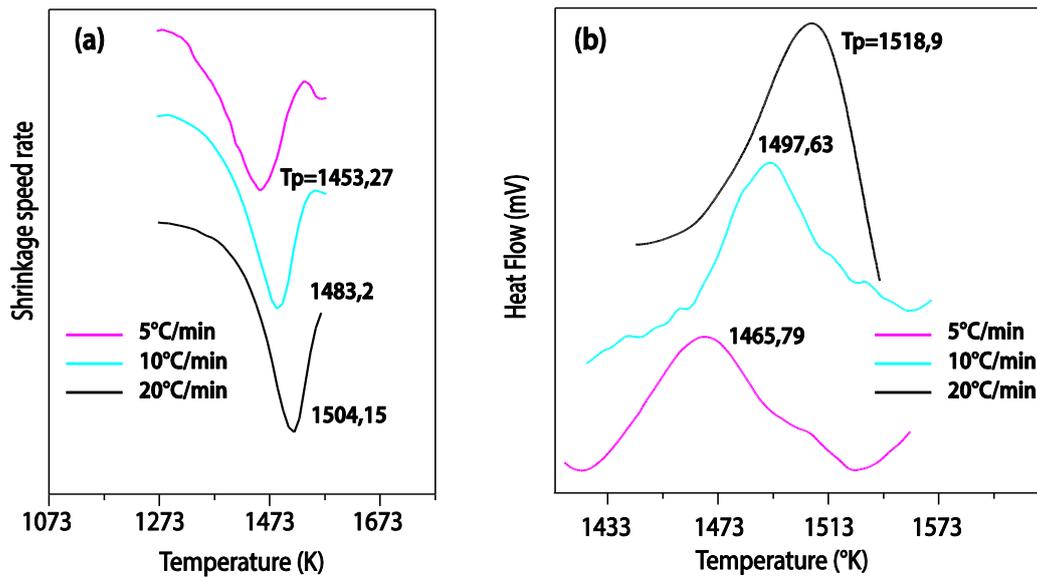


Figure : V.9: Pic maximum de la transformation de l'alumine de transition θ -Al₂O₃ vers α -Al₂O₃ avec différentes vitesses de chauffages : (a) par dilatométrie, (b) par ATD.

La valeur de l'énergie d'activation, pour la transformation de l'alumine de transition θ -Al₂O₃ vers α -Al₂O₃, calculée par dilatométrie est de 464.29Kj/mol alors que celle calculée à partir des courbes ATD est de 450.72 Kj/mol. Les deux valeurs calculées s'avèrent sont très proches, et sont inférieures à celles rapportées par Wang et Ma. et Krell [WAN02] et [KRE90], qui sont de l'ordre de 517Kj/mol. L'utilisation de l'alumine de transition γ -Al₂O₃, fortement broyée par attrition, contribue fortement à l'abaissement à l'énergie d'activation nécessaire à la transformation de l'alumine de transition θ -Al₂O₃ vers la phase la plus stable α -Al₂O₃.

La valeur de l'exposant Avrami n (Tableau 2), qui reflète le taux de transformation, par germination et croissance, est déterminée à partir de la forme endotherme de la cristallisation (figures : V.10 et V.11) [JEN92]. L'exposant Avrami n est lié à T_p par l'équation suivante :

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \frac{T_p^2}{Ea/R} \quad (2)$$

Où ΔT est la largeur du pic de cristallisation à la valeur de la mi-hauteur maximale [IUA97].

Vitesse de chauffe	n (par Kissinger)	$t_{0,75}/t_{0,25}$
5°C/min	1.83	1.10
10°C/min	2,73	1.08
20°C/min	2,25	1.05

Tableau 2: Valeur du facteur Avrami en fonction de la la vitesse de chauffage

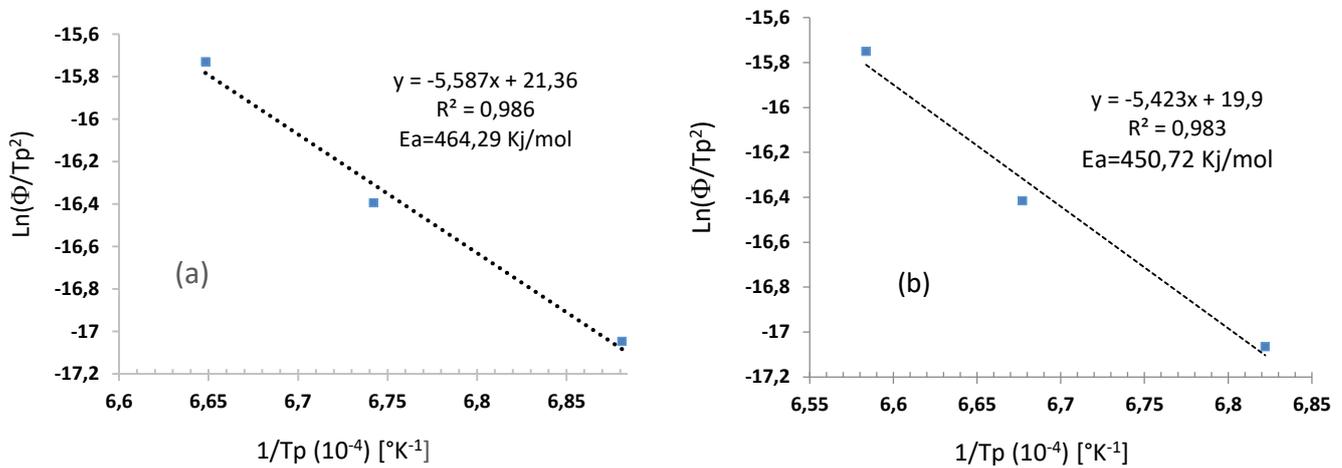


Figure V.10: Tracé de $\ln(\Phi/Tp^2)$ en fonction de $1/Tp$ pour le calcul de l'énergie d'activation lors de la transformation de l'alumine de transition $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, par dilatométrie (a) et ATD (b)

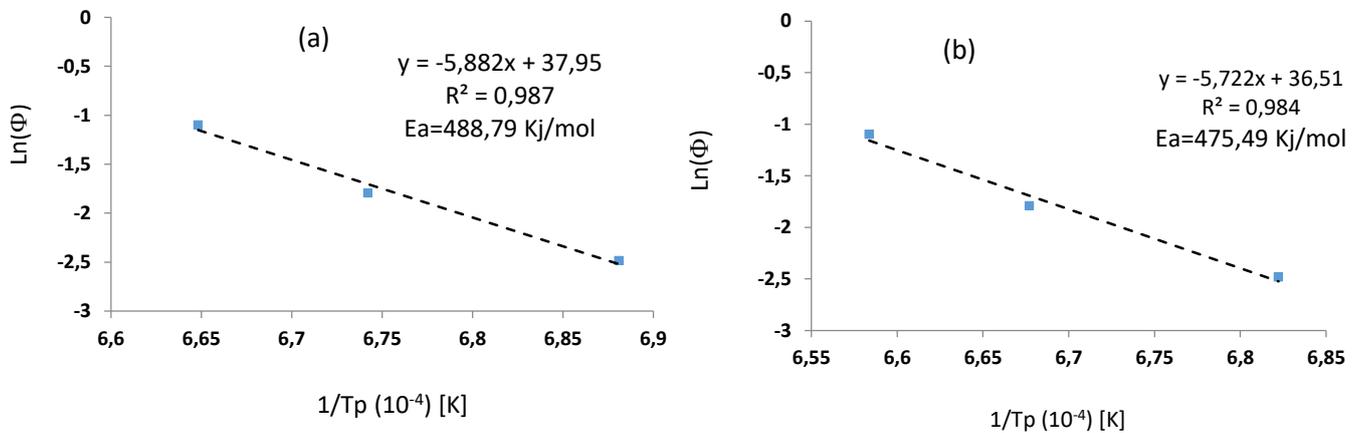


Figure V.11: Tracé de $\ln(\Phi)$ en fonction de $1/Tp$ sur les pics de la transformation de l'alumine de transition $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, par dilatométrie (a) et ATD (b).

V.7 Analyse microstructurale

V.7.1 Effet du taux de chauffage

Le taux de chauffage reste au un des paramètres influent pour le frittage et la microstructure. Une étude micrographique a été menée sur des pastilles à partir de crus d'alumine de transition γ -Al₂O₃ (densité à crus de 54%), issue de l'analyse dilatométrique à 1600°C, et aux taux de chauffage de 5, 10 et 20°C.min⁻¹. La première indication que révèlent les micrographies est l'absence de la structure vermiculaire au profit d'une microstructure présentant des particules octaédrique avec des joints de grains bien établis. Ceci confirme que le stade de déshydratation complète de la boehmite (6 % d'eau dans la boehmite) pendant sa conversion en alumine γ -Al₂O₃, est un des facteurs qui favorisent la formation de la structure vermiculaire. Les micrographies de la figure V.12, montre aussi que la structure des frittées varie considérablement en fonction de la vitesse de chauffe. Les échantillons frittés avec une vitesse de chauffe de 20°C/min (figure V.12.a) présentent une structure relativement poreuse et avec une densité de 90%. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 1.6µm. Avec une vitesse de chauffage de 10°C/min, nous avons constaté une nette amélioration de la structure. Les joints de grains sont bien apparents alors que la porosité intergranulaire est importante. La densité est de 93% alors que la taille moyenne des grains est de 1.54µm (figure V.12.b). En abaissant la vitesse de chauffe à (5°C/min), il est possible d'obtenir, par frittage conventionnel, une alumine α présentant une densité de 95%, avec une taille moyenne de grains avoisinant 3.2 µm (Figure V.13.c). Cette structure cristalline assez dense et homogène avec des joints de grains nets et bien mis en évidence, fait suite au un réarrangement adéquat des particules lors de la transformation de θ -Al₂O₃ vers α -Al₂O₃. Il reste cependant une porosité résiduelle, en partie intra-granulaire, très difficile à éliminer.

V.7.2 Effet de la silice.

Des pastilles ont été mise en forme sous différentes pression, ont été frittées sous différentes températures. A 1700°C et 300MPa, on observe la formation de gros grains relatifs à une croissance exagérée due à la présence de 4% de silice dans la composition de la poudre de départ (Fig V.13.a). Par ailleurs, les micrographies des pastilles mis en forme à 200MPa et frittée à 1600°C, montrent la formation de grains allongés qui piègent d'autres grains de moindre taille. Le phénomène de croissance anormale des grains semble moins prononcé. Cela sous-entend que le frittage prolongé (1700°C) est à l'origine de ce phénomène. En revanche, une analyse est menée sur des échantillons pressés à 300MPa, et frittés à 1550°C ((Fig V.13.c). Les

images MEB révèlent une microstructure plus homogène avec des joints de grains bien établis et l'absence de porosité. Néanmoins, certains grains subissent une croissance anormale due à de silice, mais de moindre importance que ceux frittés à 1700°C. On conclut que les meilleurs paramètres pour une bonne microstructure restent un frittage à basse température (1550 à 1600°C), à 300MPa de pression isostatique à froid.

Ces observations s'accordent avec ceux de nombreux auteurs qui ont observé l'apparition de grains anormalement allongés lorsque l'alumine est dopée avec de la silice (dans notre cas, la poudre contient presque 4% de silice) [BAE97] [PAR 00] [GAV99] [KEB00].

Le même phénomène a été identifié N. Louet [LOU03] dans ses travaux sur de l'alumine frittée avec plusieurs taux d'ajouts en silice comparativement à une alumine pure.

La figure V.14 met en valeur une microstructure recherchée, dépourvue de vermicules et constitué d'un réseau de grain homogène et equi-axe avec des joints grains bien mis en évidence. Le relief de certains grains met en valeur une structure en forme de sillons, conséquence de la force énergétique que subissent les grains durant le broyage par attrition.

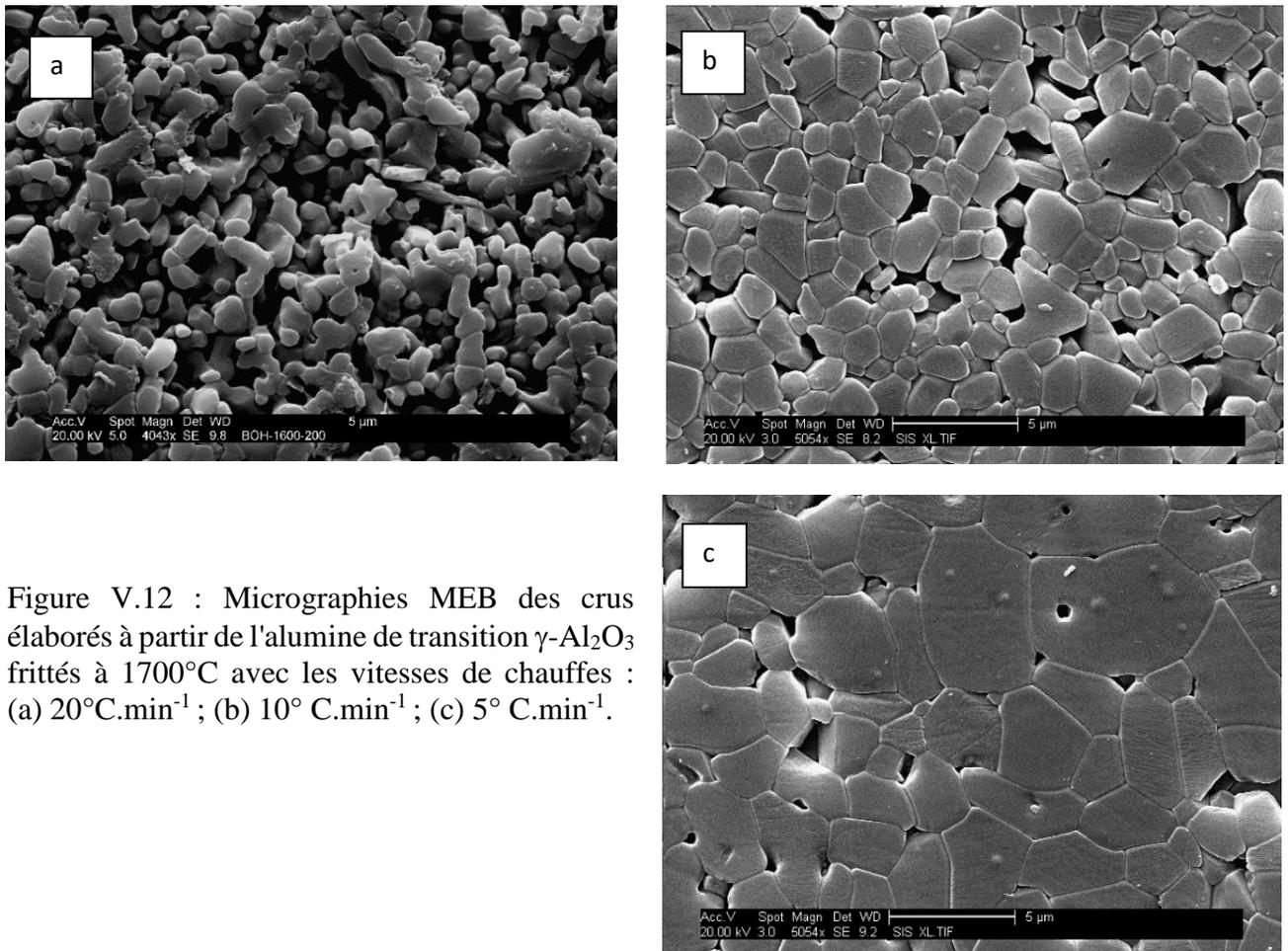


Figure V.12 : Micrographies MEB des crus élaborés à partir de l'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ frittés à 1700°C avec les vitesses de chauffes : (a) 20°C.min⁻¹ ; (b) 10° C.min⁻¹ ; (c) 5° C.min⁻¹.

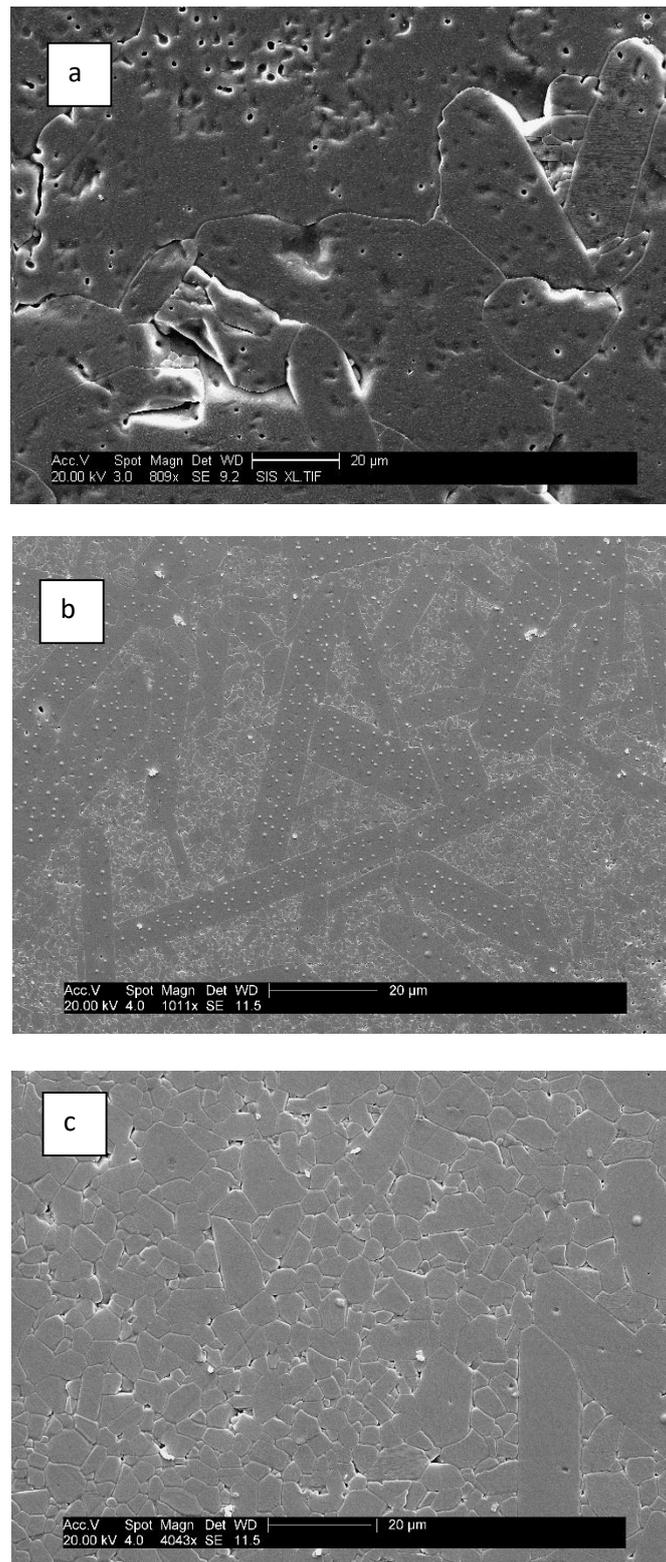


Figure V.13 : Micrographies MEB qui montre la croissance anormale des grains due à la présence de silice.

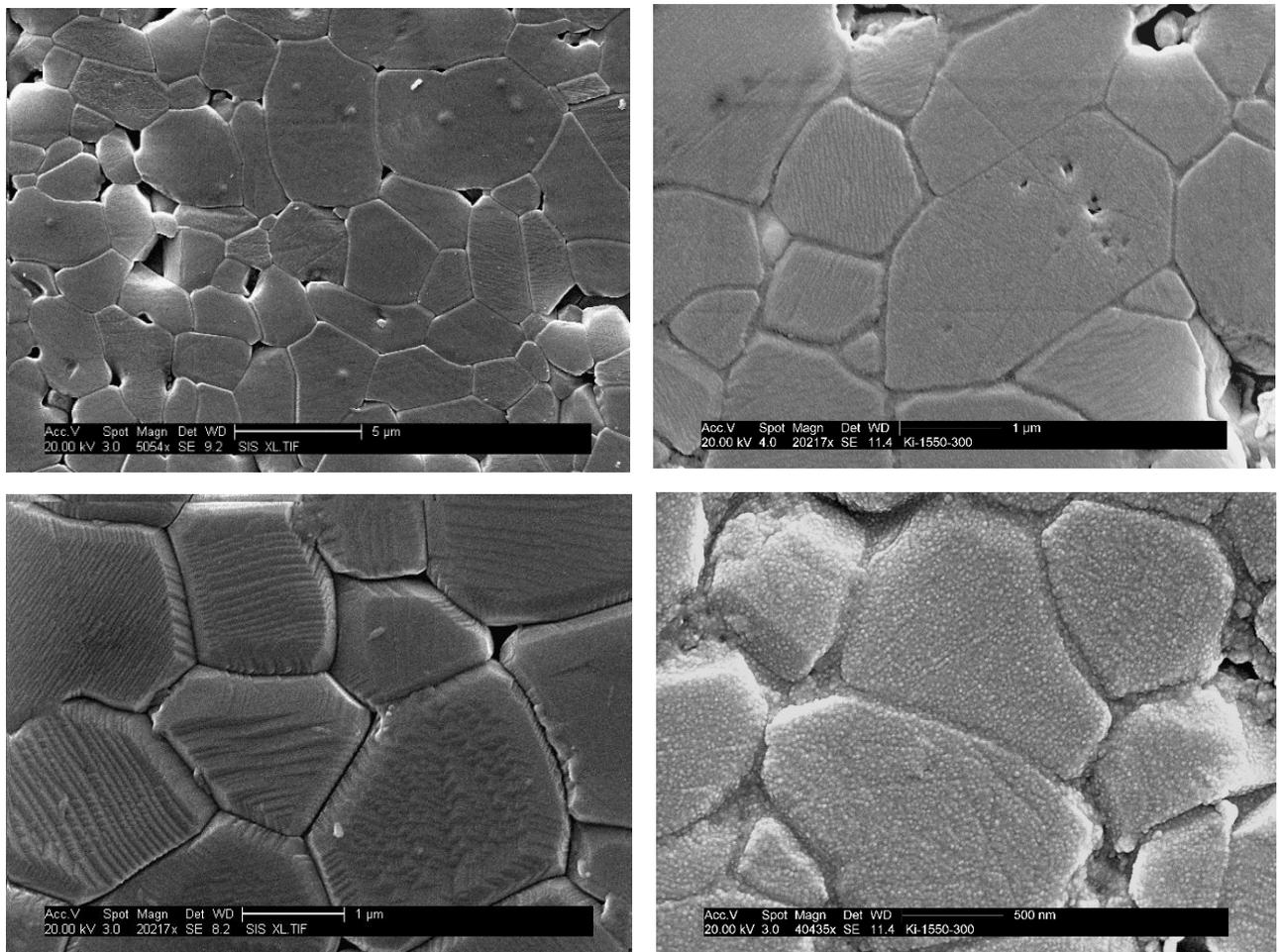


Figure V.14 : Images MEB illustrant une microstructure fine, saine et homogène dépourvue de structure vermiculaire, obtenue par frittage de l'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Conclusion partielle.

Des crus ont été réalisés avec la même densité à partir d'une poudre d'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Obtenue après broyage par attritions et déshydratation de la boehmite. Le taux de chauffage joue un rôle important dans le processus transformation de phase et de densification. Les courbes de dilatométrie ont mis en évidence que la transformation de la phase de transition θ vers la phase thermodynamique stable α diminue lorsque la vitesse de chauffage diminue. Les analyses par DRX in situ ont permis d'identifier les différentes phases de transition formées jusqu'à la formation de la phase thermodynamique stable α . L'énergie d'activation calculée pour la transformation de phase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est relativement inférieure à

celles mentionnée par d'autres études antérieures. Une microstructure homogène, est possible en frittant avec une vitesse de chauffage réduite. On peut aboutir, par frittage conventionnel à partir d'une alumine de transition de type γ , à une alumine α possédant une densité de 95% et une taille de grains 3.2 μm .



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

A travers cette étude, nous avons traité l'effet du précurseur de départ (boehmite ou alumine-gamma) sur la densification d'une alumine frittée. La boehmite est obtenue par déshydratation partielle de la gibbsite à 450 °C.

Les courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique ont montré le dégagement de l'eau de structure et la formation de l'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, autour de 600°C.

L'analyse de la diffractions aux rayons X a permis d'identifier les différentes transformations de la boehmite broyée en aluminés de transition, avant d'aboutir à l'alumine stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le début de la formation de la phase stable de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se produit autour de 1200 °C.

L'étude dilatométrique, menée sur des crus de boehmite compactés sous différentes pressions isostatiques à froid et à trois température de calcination, a permis de définir l'influence de ces d'élaboration sur la cinétique de frittage.

L'analyse microstructurale des échantillons frittés à 1600 °C et 1650 °C avec différentes pressions de compactage à mis en évidence un vaste réseau de pores qui caractérise une structure vermiculaire. Cette situation a empêché le processus de frittage des pastilles du fait de l'absence de pont de raccordement entre les grains. Cette structure a engendré une mauvaise densification des frittés. En revanche, une amélioration de la structure est obtenue en frittant les pastilles compactées à 300 MPa à une température de 1700 °C. La densité atteinte pour ce cas ne dépasse guère 90% de la valeur de la densité théorique.

Ce problème résulte du processus de déshydratation de la boehmite, lors du dégagement de l'eau de structure, qui génère ce type de structure.

Pour surmonter cet inconvénient, nous avons pensé à éviter le stade de déshydratation en élaborant des pastilles à partir de l'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette dernière est une phase transitoire qui résulte de la calcination de la boehmite vers 600 °C.

Pour la préparation des poudres, nous avons opté pour le broyage par attrition, réputé énergivore, mais très efficace. Ce mode de broyage a permis d'atteindre une granulométrie moyenne de 0,165 μm après seulement 4 heures.

Pour cette partie de l'étude, la vitesse de chauffage a été mise à contribution pour évaluer le processus de transformation de phases et la densification des frittés. L'analyse thermique différentielle et gravimétrique a clairement révélé les pics exothermiques caractéristiques des transformations de phase des alumines de transition $\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec une vitesse de chauffe de 5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Par contre, seule le pic exothermique caractéristique de la transformation θ vers $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été visible pour les vitesses de chauffe de 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les courbes de l'analyse dilatométrique, pour les trois taux de chauffages, ont mis en évidence une variation notable concernant la température de la transformation de la phase de transition θ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Elle commence vers 1056 $^\circ\text{C}$, 1082 $^\circ\text{C}$ et 1140 $^\circ\text{C}$ respectivement pour les vitesses de chauffe 5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et 20 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Les spectres de diffractions des rayons X, obtenu in-situ lors du chauffage, ont permis d'identifier les différentes alumines de transition formées avant l'apparition de la phase thermodynamique stable- α . Cette analyse a révélé la présence de plusieurs alumines de transition dans un même intervalle de températures. Au-delà de 1200 $^\circ\text{C}$, seule l'alumine alpha est présente.

L'énergie d'activation, caractéristique de la transformation de phase $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a été évaluée. Sa valeur, calculée par dilatométrie, est de 464.29 KJ/mol alors que celle calculée à partir des courbes ATD est de 450.72 KJ/mol. Les deux valeurs calculées s'avèrent très proches, et sont inférieures à celles rapportées dans la bibliographie. La faible granulométrie due au mode de broyage est la principale raison de cette variation.

L'étude microstructurale, pour des frittés à partir de l'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenue avec les trois vitesses de chauffages, a montré l'absence de la structure vermiculaire, néfaste au processus de densification. D'autre part, une vitesse de chauffe de 5 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, a permis l'obtention d'une microstructure homogène avec des grains de forme régulière et des joints de grains bien mis évidence. En revanche, les observations au microscope ont montré l'apparition de grains anormalement allongés résultat de la présence de la silice dans la poudre de départ, essentiellement pour un frittage prolongé à 1700 $^\circ\text{C}$. Le même phénomène a été

observé par d'autres chercheurs lorsque l'alumine est dopée avec de la silice. En somme, nous pouvons aboutir, par frittage conventionnel à partir d'une alumine de transition de type γ , à une alumine α dense à 95% et une taille de grains de 3.2 μm .

En perspective, et en raison de la forte réactivité et l'instabilité des aluminés de transition, nous envisageons d'explorer d'autres méthodes expérimentales qui nous permettent de les identifier, et de les comparer aux spectres issus des analyses par diffractions des rayons X in situ. Une étude par indentation instrumentée est aussi envisagée pour des pastilles élaborées et frittées sous différents conditions.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

/A/

- [ALE11] T. C. Alex, C. SasiKumar, A. J. Kailath, R. Kumar, S. K. Roy, and S. P. Mehrotra. “Analysis of Mechanically induced reactivity of boehmite using kinetics of boehmite to γ -Al₂O₃ transformation”. *Metal. Mat. Trans. B*, 42B, pp592-603, 2011.
- [ALP05] P. Alphonse and M. Courty. “Structure and thermal behavior of nanocrystalline boehmite”. *Thermochim. Acta*, 20-1-2005, 425, pp75-89.
- [ALW81] R. Alwitt, « The Aluminum-Water System. “Oxides and oxide films”, Vol. 4, Ch. 3 Marcel Dekker Inc., New-York, p. 169-182 (J.W. Diggle and A.K. Vijhed.) 1981
- [ANS97] S. Ansell, S. Krishnan, J. K. Richard Weber, J. J. Felten, P. C. Nordine, M. A. Beno, D. L. Price, And M. L. Saboungi. « Structure of liquid aluminum oxide ». *Phys. Rev. Lett.*, 78(3):464, 1997.
- [ANT97] J. W. Anthony, Richard A. Bideaux, Kenneth W. Bladh Et Monte C. Nichols, “The Handbook of Mineralogy : Halides, Hydroxides, Oxides”, Vol. III, Mineral Data Publishing, 1997.
- [AZA08] Azar, M., Palmero, P., Lombardi, M., Garnier, V., Montanaro, L., Fantozzi, G., Chevalier, J., “Effect of initial particle packing on the sintering of nanostructured transition alumina”. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 1121-1128, 2008.
- [AZA09] M. Azar « Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées: Cas d’une alumine de transition » Thèse de doctorat, MATEIS, INSA Lyon 2009.

/B/

- [BAB76] Badkar, P. A., Bailet, J. E. “The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina.” *J. Mater. Sci.*, (1976), Vol 11, pp. 1794-1806.
- [BAC87] Bach, J. P. « Elaboration et caractérisation de composites céramiques alumine-zircone préparés à partir de différents précurseurs ». Thèse Doctorat, INSA de Lyon et E. N. S. M. S. E., (1987), 177 P.

- [BAE94] Bae S. I. And Baik S. "Critical concentration of MgO for the prevention of abnormal grain growth in alumina". Journal of the American Ceramic Society, **77** (10) 2499-2504. 1994
- [BAE97] Bae I. J. And Baik, S. "Abnormal grain growth of alumina". Journal of the American Ceramic Society, **80**(5), pp. 1149-1156 -1997
- [BEL06] H. Belhouchet ; « Elaboration Et caractérisation d'un composite à dispersoïdes à base d'alumine et de zircon » Thèse de doctorat IOMP Université Ferhat Abbes Sétif 2006
- [BEN83] S. J. Bennison, M. P. Harmer. "Effect of MgO Solute on Kinetics of Grain Growth in Al₂O₃." J. Am. Ceram. Soc., Vol. 66 [5], p. C-90 (1983).
- [BEN85] S. J. Bennison, M. P. Harmer. "Grain-Growth Kinetics for Alumina in the Absence of a Liquid Phase." J. Am. Ceram. Soc., Vol.68 [1], pp. C-22–C-24 (1985).
- [BER86] K. A. Berry, M. P. Harmer. "Effect of MgO Solute on Microstructure Development in Al₂O₃." J. Am. Ceram. Soc., Vol. 69 [2], pp. 143-149 (1986).
- [BER93] D. Bernache-Assollant. « Chimie physique du frittage ». Hermès Science Publications, January 1993. ISBN 978-2866013431.
- [BER05] Bernache-Assollant D., Bonnet J.-P. « Frittage : Aspects physicochimiques– Partie 2 : frittage en phase liquide ». Techniques de l'Ingénieur, AF 6 621, (2005).
- [BOC01] P. Boch, « Mécanique et Ingénierie des Matériaux », Matériaux et processus céramiques, Hermès Science Publications, (2001)
- [BOU09] A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, P. Berthet, A. M. Huntz, P. Roy, and R. Tétot. "Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite : An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study." J. Solid State Chem., 182 :1171, (2009).
- [BRO03] Brosnan K., Messing G., Agrawal D. « Microwave sintering of alumina at 2.45 GHz ». J. Am. Ceram. Soc., Vol. 86 (8), pp 1307-1312, (2003).
- [BUR64] Burragato F. « Analisi mineralogica e confronto tra alcune bauxiti dell'Italia centrale e meridionale ». Periodico di Mineralogia, pages 501-520, (1964)
- /C/
- [CHA96] J. Chatelet, « Systèmes optroniques semi-actifs - Application du laser à la granulométrie », Référence E4410, (1996)

- [CHO03] Choe, G. M., Kurihara, L. K., "Chemical Synthesis of Processing of Nanostructured Powders and Films". In: KOCH, C.C., Nanostructured Materials: processing, Properties and Applications. William Andrew Publishing, New York, 2002.
- [CHL11] C. Chlique. « Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy) sulfures pour applications en optique active et passive ». Thèse doctorat, Matériaux. Université Rennes 1, (2011).
- [CIZ68] G. Cizeron. "Le frittage sous son aspect physico-chimique." L'industrie céramique, Vol. 611, pp. 713-729, (1968).

/D/

- [DAM87] E. Damigos. « Déshydratation de la boehmite en alumine de transition. Etude thermodynamique et structurale. Génie des procédés ». Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (1987).
- [DEJ03] Dejonghe L. C., Rahaman M. N. « Sintering of Ceramics » Handbook of Advanced Ceramics, Ed. S. Somiya et al, (2003).
- [DIG04] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat. "Use of DFT to achieve rational understanding of acid–basic properties of γ -alumina surfaces". J. Catal, 226(1) :54, 2004.
- [DYN82] F. W. Dynys, J. W. Halloran, "Alpha alumina formation un alum-derived gamma alumina", J. Am. Ceram. Soc., 65 [9] pp. 442-448 (1982)

/E/

- [ERH73] Erhart. H. « Itinéraires géochimiques et cycle géologique de l'aluminium », DOIN, Ed. S. A. (1973), pp. 11-16.
- [EVA91] Evans, J. W., and De Jonghe, L. C. 'The Production of Inorganic Materials', New York: Mac Millan, (1991).

/F/

- [FER99] Ferkel, H., Hellmig, R.J., "Effect on the nanopowders deagglomeration on the densities of nanocrystalline ceramic green bodies and their sintering behavior". Nanostructural materials, vol. 11, n°5, pp. 617-622, (1999).

/G/

- [GER09] German R. M., Suri P, Park S. J. « Review: liquid phase sintering ». J. Mater. Sci., Vol. 44, pp. 1–39, (2009).
- [GER96] German, R. M. « Sintering Theory and Practice », New York : Wiley (1996).
- [GRO99] GROZA, J.R., “Nanosintering”. Nanostructured Materials, Vol. 12, pp. 987-992, (1999).
- [GAV99] K. L. Gavrilov, S. J. Bennison, K. R. Mikeska, J. M. Chabala, R. Levi-setti, « Silica and magnesia dopant distributions in alumina by high-resolution scanning secondary ion mass spectrometry », J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82 [4], pp. 1001-1008 (1999).
- [GUZ05] M. L. Guzman-Castillo, & Al. “Physico-chemical properties of aluminas obtained from different aluminum salts”. Catal. Today, 107-08, pp874-878, (2005).

/H/

- [HAL95] M. Halvarsson, V. Langer, and S. Vuorinen. “Determination of the thermal expansion of κ -Al₂O₃ by high temperature XRD”. Surf. Coat. Techno., 76-77 : 358, (1995).
- [HAR79] M. Harmer, E. W. Roberts, R. J. BROOK. "Rapid Sintering of Pure and Doped α -Al₂O₃." Trans. Brit. Ceram. Soc., Vol. 18 [1], pp. 22-25, (1979).
- [HAU05] J. M. Haussonne, C. Carry, P. Bowen and J. Barton, « Traité des matériaux, Vol. 16, Céramiques et Verres, Principes et techniques d'élaboration », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2005)
- [HIL92] F. Hild, « De la rupture des matériaux à comportement fragile », Thèse de doctorat, Université Paris 6. (1992).
- [HIN99] Hind, A. R. And Bhargava, S. K, Grocott, S. G, “The surface chemistry of Bayer Process Solids”, A Review. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 146, 359-374, (1999).
- [HUA89] Y. Huang, A. White, A. Walpole and D. L. Trimm. “Control of Porosity and Surface Area in Alumina: 1. Effect of Preparation Conditions”. Appl. Catal., 15-12-, 56, pp177-186, (1989).

/I/

- [ING96] V. J. Ingram-Jones, et al. “Dehydration sequence of gibbsite and boehmite: study

of differences between soak and flash calcination and of particle-size effects”, J. Mater. Chem., 6 (1), P. 73-79, (1996).

[IPAI80] IPAI, International Primary Aluminum Institute Technical, Note N° 01, Aluminum Oxides and Hydroxides. A Note of nomenclature, February 1980

[IUA97] International Union of Pure and Applied Chemistry IUPAC « Avrami equation », Compendium of Chemical Terminology (« Gold Book »), 2^d Ed., Version: 2.2.3, (1997).

/J/

[JAY89] V. Jayaram and C. G. Levi. “The structure of δ -alumina evolved from the melt and the γ to δ transformation”. Acta Metall., 37(2): 569, (1989).

[JEN92] A.K. Jena, M.C. Chaturvedi, “Phase Transformations in Materials”, Prentice Hall, (ISBN 0-13-663055-3), p. 247, (1992).

[JER15] Jeremy Croquesel ; « Etude des spécificités du frittage par micro-ondes de poudres d'alumine alpha et gamma ». Thèse de doctorat, Matériaux. Université Grenoble, Alpes, (2015).

[JOR91] Y. Jorand, « Elaboration et caractérisation de composites à dispersoïdes ternaires base alumine-zircone à vocation thermomécanique », Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, GEMPPM, (1991).

[JOU90] C. A. Jouenne, «Traité de céramiques et Matériaux Minéraux», Ed. SEPTIMA, Paris (1990).

/K/

[KAN00] J. Kano, S. Saeki, F. Saito, M. Tanjo, S. Yamazaki, “Application of dry grinding to reduction in transformation temperature of aluminum hydroxides”, Int. J. of Miner. Process. 60, pp. 91-100, (2000).

[KAS97] Kass M. D., Caughman J. B. O., Forrester S. C., Akerman A. « Microwave versus conventional sintering of silicon carbide tiles ». OSTI, ORNL/TM-13439, (1997).

[KAT92] Katz J. D. « Microwave sintering of ceramics ». Annu. Rev. Mater. Sci., Vol. 22, pp 153-170,(1992).

- [KIM07] S. M. Kim, Y. J. Lee, K. W. Jun, J. Y. Park, and H. S. Potdar. "Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite". Mater. Chem. Phys., 104, pp56-61, (2007).
- [KIN56] H.E. Kissinger ; "Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis" ; J .Res. Nat. Bur. Stdr ; 57 ;[4] ;217-221, (1956).
- [KOS97] E. Kostic, S. Kiss, S. Boskovic, and S. Zec, "Mechanical Activation of the Gamma to Alpha Transition in Al₂O₃," Powder Technol., 91, 49–54, (1997).
- [KRE06] Krell A., Klimke J. "Effects of the Homogeneity of Particle Coordination on Solid-State Sintering of Transparent Alumina". Journal of the American Ceramic Society, Vol. 89, N° 6, pp. 1985-1992, (2006).
- [KRI83] O. P. Krivoruchko, L. M. Plyasova, B. P. Zolotovskii, R. A. Buyanov, "React. Kinet." Catal. Lett. , Vol. 22, N°34, p. 375-378 (1983)
- [KRO01] X. Krokidis, P. Raybuaud, A-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, and Touloat. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina. J. Phys. Chem. B, 105: 5121–5130, (2001).
- [KRO57] M. L. Kronberg, "Plastic deformation of single crystals of sapphire: basal slip and twinning", Acta Metallurgica, 5,508-527, (1957).
- [KEB00] A. Kebbede, J. Parai, A. H. Carim, « Anisotropic grain growth in α -Al₂O₃ with SiO₂ and TiO₂ additions", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83 [11], pp. 2845-2851 (2000).
- /L/
- [LAL12] L. Lallemand, «Obtention d'alumines dopées polycristallines transparentes par Spark Plasma Sintering », Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux, INSA Lyon, (2012).
- [LAM10] F. Lomello, « Optimization of nanostructured oxide-based powders by surface modification », Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux, INSA Lyon, (2010).
- [LAN89] LANGE, F. F. « Powder processing science and technology for increased reliability ». Journal of the American Ceramic Society, Vol. 72, pp. 3-15, 1989.
- [LEG88] J. E. Léger, « Une grande entreprise dans la chimie française », Kuhlmann 1825-1982, Nouvelles éditions Debresse, Paris, 1988 (ISBN 2-7164-0142-X)

- [LEG99] LEGROS, C., CARRY, C., BOWEN, P., HOFMANN, H., "Sintering of a Transition Alumina: Effects of phase Transformation, Powder Characteristics and Thermal Cycle". Journal of the European Ceramic Society, Vol. 19, pp. 1967-1978, 1999.
- [LEO69] A. J. Leonard, P. N. Semaille, J. J. Fripiat, "Structure and Properties of Amorphous Silicoaluminas. I. Structure from X-Ray Fluorescence Spectroscopy and Infrared Spectroscopy », Proc. Br. Ceram. Soc., 103, (1969).
- [LEV98] I. Levin et al. "Some metastable polymorphs and transition stages of transformation in alumina". Phys. Stat. Sol. (a), 166:197, (1998).
- [LIP61] B. C. Lippens, "Structure and texture of aluminas", thèse de doctorat, department: "Delft. Chem. Tech.", Faculté sciences appliquées, Nederland, (1961).
- [LIP64] B. C. Lippens and J. H. De Boer. "Study of transformations during calcination Of aluminas hydroxides by selected area electron diffraction", Acta Crystallography, 17:1312, (1964).
- [LIU08] Q. Liu, A. Q. Wang, X. H. Wang, P. Gao, X. D. Wang, and T. Zhang. "Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous gamma-alumina from boehmite", Sol. Micropor. Mesopor. Mater., 15-4, **111**, pp323-333-(2008).
- [LOU03] N. LOUET « Influence du dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra pure », Thèse de Doctorat, Ecole Doctorale Matériaux, INSA Lyon, (2003).
- [LOU05] Louet, N., Gonon, M. & Fantozzi, G., Influence of the amount of Na₂O and SiO₂ on the sintering behavior and on the microstructural evolution of a Bayer alumina powder ». Ceramics International, 31(7), 981-987, (2005).
- /M/
- [MAL11] Malinge A., « Etude du frittage de poudres de carbure de silicium de taille nanométrique. Application à l'élaboration de fibres ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1, (2011).
- [MAR14] Martin S., « Contribution à la modélisation du frittage en phase solide », thèse de doctorat, Université de technologie de Compiègne, 2014
- [MEN05] E. Menéndez-Proupin and G. Gutiérrez. "Electronic properties of bulk γ -Al₂O₃".

- Phys. Rev. B, 72 :035116, (2005).
- [MIS96] R. S. Mishra, C. E. Lesher, A. K. Mukherjee, “High-pressure sintering of nanocrystalline γ -Al₂O₃”, J. Am. Ceram. Soc. 2989–2992, 79 (1996).
- [MIL] Ben Mills, Travail personnel - Domaine public, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2928866>
- [MUN06] Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. « The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method ». J. Mater. Sci., Vol. 41, pp 763-777, (2006).
- /P/
- [PAG04a] G. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, R. D. Hart, K. Winter, A. J. Studer, B. A. Hunter, and J. V. Hanna, « The boehmite derived γ -alumina system, 1: Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γ' -alumina”, Chemistry of Materials, 16 pp. 220-236, (2004).
- [PAG04b] G. Paglia ; « Determination of the Structure of γ -Alumina using Empirical and First Principles Calculations combined with Supporting Experiments » Thèse de doctorat ; Curtin University of Technology, (2004).
- [PAL98] V. R. Palkar, D. Thapa, M. S. Multani, S. G. Malgan, “Densification of nanostructured alumina assisted by rapid nucleation of α -alumina” Materials Letters, 39, 188-195, (1999).
- [PAR 00] C. W. Park, D. Y. Yoon, « Effects of SiO₂, CaO and MgO additions on the grain growth of alumina”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83 [10], pp. 2605-2609 (2000).
- [PAR04] H. C. Park, Y. J. Park, R. Stevens, “Synthesis of alumina from high purity alum derived from coal fly ash”, Mater. Sci. Eng., A367, 166-170, 2004.
- [PAS61] P. Pascal, A. Chretien, Y. Trambouze, J. G. Hutter, W. Freundlich, « Nouveau traité de Chimie Minérale », Torne VI, p. 575, Masson et Cie Ed., (1961).

[PEY76] J. Peyssou. "Le Frittage" Cours professés à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Sèvres ». Edition 1979/1977.

/R/

[RAJ99] M. Rajendran, A. K. Bhattacharya, "Low-temperature formation of alpha alumina powders from carboxylate and mixed carboxylate precursors" Materials Letters 188-195, 39 (1999).

[RAH95] Rahaman, M. N. « Ceramic Processing and Sintering », New York: Marcel Dekker, (1995).

[RAM84] S. V. Raman et al., "Characterization and initial sintering of a fine alumina powder". Sintering and heterogeneous catalysis, Vol. 16, Ed. G. C. Kuczynski, A. E. Miller, G. A. Sargent, N. Y.: Plenum press, P. 253-264, (1984).

[RIN95] T. Ring, "Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis", Academic Press, pp. 781-783, , ISBN 0-12-588930-5, (1996)

[ROS01] S. Rossignol, C. Kappenstein, "Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina", International Journal of Inorganic Materials, 3, 51-58, (2001).

[ROU70] J. Rouquerol, J. Fraissard, M. V. Mathieu, J. Elston, B. Imelik, "Bulletin de la Société Chimique de France", N°12, p. 4233-37, 1970.

[RUS78] J. D. Russel, V. C. Farmer, D. G. Lewis, « Part 1: Molecular Spectroscopy » Spectrochimica Acta, Vol. 34A, p. 1151-53, 1978

/S/

[SAL14] N. Salles, « Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium. Simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes », Thèse de doctorat, Université de Bourgogne UFR Science et techniques, Ecole doctorale Carnot – Pasteur, (2014).

[STE73] M. C. Stegmann, D. Vivien, C. Mazieres, "Molecular and Biomolecular Spectroscopy », Spectrochimica Acta, Vol. 29A, p. 1653-63 (1973)

[SUK05] Kang, Suk-Joong L. « Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure » (1). Jordan Hill, GB: Butterworth-Heinemann,. ISBN: 978-0-7506-6385- 4 (2004)

/T/

[TOR22] Torrey, “Mineralogical data about Gibbsite”, Journal of Medical Physics, Vol n° 1: p68, (1822).

/U/

[USH84] V. A. Ushakov, E. M. Moroz, Reaction Kinetics, Catalysis Letter, Vol. 24, N° 1-2, p. 113-118 (1984)

/V/

[VIN06] Gérard Vindt, Les hommes de l'aluminium - Histoire sociale de Pechiney 1921-1973, Éditions de l'Atelier, (2006)

/W/

[WEF87] K. Wefers, C. Misra, “Oxides and Hydroxides of Aluminium - Alcoa Technical” Paper N°19, Aluminum Company of America Pittsburgh, PA, (1987).

[WIL79] S. J. Wilson. “Phase transformations and development of microstructure in boehmite-derived transition aluminas”. Proc. Br. Ceram. Soc., 28:281, (1979).

[WIC65] K. A. Wickersheim, G. K. Korpi, “Ultrasonic and infrared studies of the lambda transition in NaNO_3 ” Journal of Chemical Physics, 42(2), (1965)

[WIL79] S. J. Wilson, The dehydration of boehmite $\gamma\text{-AlOOH}$ to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 30, pp. 247-255 (1979)

[WIN96] M. Winning. Grain Boundary Mechanics, Interactions between mechanical Stresses and grain boundaries. Belin edition, 2005

[WU96] Wu S., De Jonghe L. C., “Sintering of nanophase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ powder”, Journal of the American Ceramic Society; 79(8) p. 2207-2211, (1996).

Thèse:

« **ELABORATION ET CARACTERISATION DE CERAMIQUES A BASE D'ALUMINE** »

Nom : **LAMOURI** Prénom : **Samir**

Encadreurs : **BOUAOUADJA Nourredine & HAMIDOUCHE Mohamed**

RESUME

Dans ce travail, nous étudions l'aptitude au frittage d'une alumine monohydratée, la boehmite. Les paramètres d'élaboration et de mise en forme ont été mis à contribution, à savoir la pression de compactage et la température de frittage pour cette partie de notre étude. L'analyse thermique différentielle (ATD) a révélé les transformations de phases que subie la poudre de l'ambiante à 1700°C, et l'analyse thermique gravimétrique (ATG), sa perte en masse. Les Spectres DRX confirment les multiples transformations de phases. Les microstructures MEB révèlent une structure vermiculaire qui gêne la densification, conséquence du départ de l'eau de structure. Pour pallier à ce problème, l'alumine de transition $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a été substituée à la boehmite. Le suivi des transformations de phase a été effectué par DRX in-situ. L'influence de la vitesse de chauffe sur la transformation de phases, la densification et l'évolution microstructurale des frittés a été étudiée. Les résultats de l'analyse thermique différentielle, et de dilatométrie ont montrés qu'un cycle thermique à 5°C/min mène à une réduction significative de la température de formation de l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ce taux de chauffage a permis un réarrangement plus efficaces des grains pendant la transformation de phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, évitant ainsi le développement de la structure vermiculaire.

Mot clés : Alumine de transition , transformations de phases, frittage, microstructure.

Thesis :

« **ELABORATION AND CHARACTERIZATION OF CERAMICS BASED ALUMINA** »

Name: **LAMOURI** First name: **Samir**

Directed by: **BOUAOUADJA Nourredine & HAMIDOUCHE Mohamed**

SUMMARY

In this work, we study the sinterability of an alumina monohydrate, the boehmite. In this part of the study, elaboration and shaping parameters were used, namely, the compaction pressure and the sintering temperature. Differential thermal analysis (DTA) revealed the phases transformations of the powder at 1700 ° C, and gravimetric thermal analysis (GTA) the mass loss. The DRX spectra confirm the multiple phase transformations. The SEM microstructures reveal a vermicular structure which prevent the densification process, as a result of the departure of the water of the structure. To overcome this problem, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ transition alumina has been substituted for boehmite. Monitoring of phase transformations was performed by in-situ XRD. The influence of the heating rate on the phase transformation, densification and microstructural evolution of the frit has been studied. The results of differential thermal analysis and dilatometry have shown that a thermal cycle at 5 ° C./min leads to a significant reduction in the formation temperature of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ alumina. Rearrangement of the grains during the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase transformation to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, thus avoiding the development of the vermicular structure.

Keywords: Transition alumina, Phases transformations, Densification, Microstructure.