

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la recherche scientifique
UNIVERSITE Abderrahmane MIRA BEJAIA



Faculté de Technologie
Département de Génie des procédés

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des procédés

Spécialité : génie des procédés des matériaux

Par :

SMAIL Yasmina

ARAT Kenza

Thème

Synthétisation de la poudre d'alumine par le procédé par sol-gel

Soutenu le 06/07/2021 devant le jury composé de:

Mr : BRADAI Mohand Amokrane	Président
Mr : YOUNES RASSIM	Rapporteur
Mr : DOUDRAHEM Frouk	Examineur

Année Universitaire 2020-2021

Remerciements

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu qui nous a donné la santé, la volonté et le courage d'accomplir ce travail.

Nos vifs remerciements sont destinés à Mr R. YOUNES, notre promoteur, pour son aide, ces critiques constructives, ses explications et suggestions pertinentes et pour la qualité de ses orientations tout au long de ce travail et pour avoir apporté tant de soins à la réalisation de ce mémoire.

Nous ne pouvons pas oublier de présenter notre gratitude à nos parents pour les efforts inlassables qu'ils ne cessent de déployer pour nous.

Nous remercions également les membres de jury qui nous font honneur en acceptant d'examiner et de juger notre travail.

Sans oublier l'équipe du hall de technologie de l'université de Bejaia, Que tous ceux qui ont contribué à notre formation trouvent ici l'expression de nos sincères gratitude.

Enfin, un merci particulier à tous ceux qui nous ont apporté leur soutien.

Dédicace

Je dédie se modeste travail

A mes chers parentes ma mère et mon père

Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leur

Encouragement durant mon parcours scolaire,

A mes adorables sœurs et mes frères ainsi à toute ma famille

A tous mes amis

Sans oublier tout les professeurs que ce soit du

Primaire, du moyen, du secondaire ou l'enseignement supérieur

Yasmina

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné à la vie,
Qui s'est sacrifié pour mon bonheur et ma réussite, a ma*

Mère...

*A mon père, qui a été ombre durant toutes les
Années des études, qui a veillé à me donner l'aide, à
M'encourager et à me protéger, que dieu les gardes et*

Les protège.

A mes adorables sœurs et mes frères

A mes très chers amis

A tous ceux qui m'aiment

A tous ceux que j'aime

Je dédie ce travail

Kenza

Sommaire

Sommaire

	Introduction générale.....	01
I	Chapitre I : Généralités sur l'alumine	
I.1	Introduction.....	02
I.2	Historique	02
I.3	Définitions	03
I.3.1	Les étapes de la préparation sol-gel.....	04
I.3.2	Synthèse.....	04
I.3.3	Les réactions chimiques.....	05
I.3.4	Paramètres influencent les mécanismes réactionnels	06
I.3.4.1	La température du sol-gel.....	06
I.3.4.2	Le choix de l'alcoxyde et sa concentration.....	07
I.3.4.3	Le solvant	07
I.3.4.4	Le pH du sol (Choix du catalyseur).....	07
I.3.5	Vieillessement	07
I.3.6	Séchage	08
I.3.7	Calcination	09
I.3.8	Les potentiels et limitation de procédé sol-gel.....	09
I.3.9	Les applications des oxydes simples et mixtes préparés par voie sol-gel.....	10
I.4	Structures et génération des différentes variétés d'alumine.....	11
I.4.1	La phase alpha.....	11
I.4.2	La phase gamma.....	11
I.4.3	Les phases éta, delta, thêta.....	12
I.4.4	La phase kappa.....	12
I.5	Différentes variétés d'alumine.....	13
I.5.1	Hydroxydes d'aluminium.....	13
I.5.2	Oxydes d'aluminium.....	13
I.6	Défauts de structure dans les alumines	14
I.7	Structure électronique des alumines.....	14
I.8	Extraction de l'alumine.....	15
I.8.1	Procédé Deville.....	15

Sommaire

I.8.2	Procédé Bayer.....	17
I.8.3	Procédé Orbite.....	18
I.9	Propriétés physiques et chimiques de l'alumine.....	19
I.10	Caractéristique de l'alumine.....	21
II	Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	
II.1	Introduction	22
II.2	Elaboration des échantillons.....	22
II.3	Organigramme de la synthèse d'Al ₂ O ₃	22
II.4	Les traitements thermiques	23
II.4.1	Description.....	23
II.4.2	Le cycle thermique des traitements thermiques	23
II.4.3	L'objectif d'un traitement thermique.....	24
II.4.3.1	Principe de traitement thermique.....	24
II.4.3.2	Réalisation d'un traitement thermique	24
II.5	Analyse thermique.....	24
II.5.1	Analyse thermogravimétrique ATG.....	24
II.5.1.1	Principe de L'ATG.....	24
II.5.2	Analyse thermique différentielle ATD.....	25
II.5.2.1	Principe de L'ATD.....	25
II.6	Spectrographie infrarouge à transformée de fourrier FTIR.....	26
II.6.1	Principe de FTIR.....	26
II.6.1.1	Avantages de FTIR.....	26
II.7	Diffraction des rayons X.....	27
II.8	Microscope optique	27
II.8.1	Principe de fonctionnement de microscope optique.....	27
III	Chapitre III : Elaboration des oxydes d'alumine	
III.1	Introduction.....	28
III.2	Procédés expérimentaux.....	28
III.3	Produits utilisées.....	28
III.4	Protocole de synthèse.....	29
III.5	Formation des gels.....	30
III.6	Courbe de pH.....	31
III.7	Formation des poudres	31

Sommaire

III.8	Analyse microscopique	32
III.9	Résultats de l'analyse thermogravémitrique ATG	33
III.9.1	Résultat de l'analyse thermogravimétrique ATG de l'échantillon Al_2O_3	33
III.9.2	Résultat de l'analyse thermogravimétrique ATG de l'échantillon Al_2O_3 dopé par Cr.....	34
III.10	Résultats d'analyse par FTIR	35
III.10.1	Résultat d'analyse par FTIR de la poudre Al_2O_3	35
III.10.2	Résultat d'analyse par FTIR de la poudre $AlCrO_3$	36
	Conclusion générale	38
	Références Bibliographiques	
	Résumé	

Liste des figures

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	Les divers matériaux dérivés de procédé sol-gel.....	3
Figure I.2	Schéma général de la synthèse sol- gel.....	4
Figure I.3	Procédé sol-gel.....	5
Figure I.4	Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme.....	9
Figure I.5	Maille élémentaire de l'alumine- α	11
Figure I.6	Maille élémentaire de l'alumine- γ	12
Figure I.7	Maille élémentaire de l'alumine- θ	12
Figure I.8	Maille élémentaire de l'alumine- κ	13
Figure I.9	Procédé Deville.....	16
Figure I.10	Procédé Bayer.....	18

Chapitre II

Figure II.1	Organigramme de la synthèse d' Al_2O_3	22
Figure II.2	Les Temps Généraux d'un traitement thermique.....	23
Figure II.3	a)Dispositifs ATG. b) Appareillage ATD.....	25
Figure II.4	Dispositif FTIR.....	26
Figure II.5	Microscope Optique.....	27

Chapitre III

Figure III.1	protocole de la synthèse.....	29
Figure III.2	Formation du gel en présence de l'acide citrique.....	30
Figure III.3	Formation du gel en présence de chlorure de chrome.....	30
Figure III.4	courbe de pH.....	31
Figure III.5	Formation de la poudre en présence de l'acide citrique.....	31
Figure III.6	Formation de la poudre en présence de chlorure de chrome.....	32
Figure III.7	Image de la microscopie optique : a)pur. b) Al_2O_3 dopé par	

Liste des figures

	chlorure de chrome.....	32
Figure III.8	Courbe ATG du gel « Al ₂ O ₃ ».....	33
Figure III.9	Courbe ATG du gel «Al ₂ O ₃ dopé par Cr ».....	34
Figure III.10	spectre (FTIR) de poudre Al ₂ O ₃	35
Figure III.11	spectre FTIR de poudre Al ₂ O ₃ /Cr.....	36

Introduction générale

Introduction générale

Introduction Générale

L'élaboration et la caractérisation d'un matériau est d'un grand intérêt technologique et pratique. Avant de l'utiliser dans une application donnée, il est nécessaire d'entreprendre une étude préalable de ses propriétés qui devront répondre à son bon fonctionnement dans diverses réalisations afin de l'exploiter rationnellement et éviter, dans certains cas, des catastrophes conduisant à de graves conséquences.

Parmi ces matériaux, on trouve l'alumine ou l'oxyde d'aluminium produit d'une manière synthétique. (Al_2O_3) est une substance cristalline blanche que l'on obtient en utilisant la méthode sol-gel qui est basée sur l'utilisation d'un sol obtenu à partir de différents précurseurs. Ce sol, solution contenant des particules en suspension, polymérise à basse température pour former un gel humide. Celui-ci sera densifié par recuit thermique pour donner un produit inorganique sous forme de gel sec. L'étape suivante est un traitement thermique approprié.

La technique sol-gel utilisée pour la synthèse d'alumine, connue pour sa simplicité et son utilisation des faibles températures ainsi que le faible coût des précurseurs utilisés dans le procédé. De nombreux groupes de recherche dans le monde utilisent les procédés sol-gel pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières. Cette méthode permet notamment, l'élaboration d'une grande variété d'oxyde sous différentes configurations (monolithes, fibres, poudres...). Cette grande diversité, tant de matériaux que de mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques.

Notre manuscrit est composé d'une introduction et de trois chapitres principaux ainsi une conclusion générale : Le premier chapitre s'articule sur l'étude de la technique sol-gel utilisée dans ce travail pour l'élaboration de l'alumine. Ainsi qu'une autre partie de l'étude sont décrites les généralités sur l'alumine.

Le deuxième chapitre est réservé pour les différentes techniques expérimentales. Pour cela trois techniques de caractérisation ont été utilisées dans notre travail.

Le troisième chapitre consacré sur l'élaboration des échantillons d'alumine, il comprend aussi la discussion et l'interprétation des résultats obtenus à partir des analyses faites sur les échantillons préparés.

Et en fin une conclusion générale.

Chapitre I :

Généralités sur l'alumine

I.1. Introduction

Le sol-gel est le meilleur procédé qui permet d'élaborer toutes sortes de matériaux tels que les verres, les céramiques sous différentes configurations, c'est un processus flexible, c'est-à-dire, qu'on peut élaborer des composites avec plusieurs produits sous des propriétés différents.

Dans cette partie, nous présentons le procédé sol-gel, les réactions chimiques, les paramètres influents les mécanismes réactionnels du sol-gel, les avantages et les inconvénients de ce procédé. Ainsi qu'une description sur les structures des phases d'alumine, la définition et les caractéristiques de l'alumine.

I.2. Historique

Il est décrit pour la première fois en 1845 par le chimiste français J.J.Ebelmen, puis par le russe D.I.Mendeleïev en 1860. Le procédé sol-gel permet l'obtention d'oxydes. Au début, de la silice (SiO_2) a été obtenue par simple réaction d'un éther silicique et de l'eau. Un siècle après (1939), un premier brevet a été déposé par une entreprise allemande travaillant sur les rétroviseurs. Mais il a fallu attendre les années 80 pour que la communauté scientifique s'intéresse à nouveau à ce procédé à la suite d'un congrès international organisé en 1981. Après cela, le procédé sol-gel a fait l'objet de très nombreuses publications dans un grand nombre de domaines d'applications. Ensuite, le procédé sol-gel a été utilisé dans l'industrie pour diverses applications, souvent tournées vers l'optique, comme les revêtements permettant d'accroître le contraste optique des écrans cathodiques [1].

Le principe de base de procédé Sol-Gel repose sur le processus solution-gélification. Cela consiste à réaliser une solution stable contenant les précurseurs moléculaires en solution que l'on transforme progressivement en un réseau d'oxyde par des réactions chimiques (hydrolyse et condensation, polymérisation et oxolation). La solution de départ est constituée d'un solvant (en général un alcool), parfois d'un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. La nature du matériau souhaite impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés physico-chimiques du précurseur [1].

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes Configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres...) (figure I.1) et d'obtenir des matériaux de grande pureté et homogénéité à compositions variées [1].

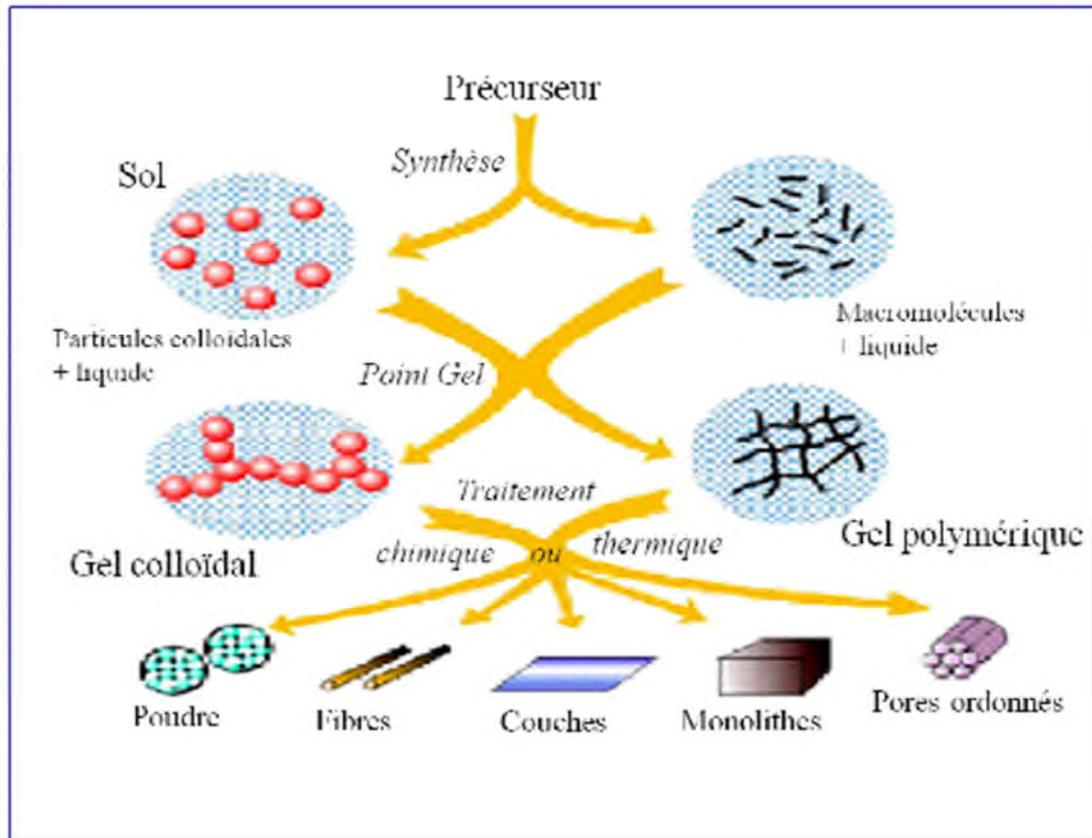


Figure I.1 : Les divers matériaux dérivés de procédé sol-gel.

Les précurseurs les plus utilisés dans le procédé sol-gel sont des alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ils doivent être d'une très grande pureté (ce qui les rend quelque fois assez onéreux) et présenter une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [1]. La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres,) et d'obtenir des matériaux de grandes pureté et homogénéité à compositions variées [1].

I.3. Définitions :

- **Sol-gel** : L'appellation sol-gel est une contraction des termes « solution gélification», c'est une solution colloïdale qui est constituée d'un cation métallique (M) au carbonique (C) relié à un groupe organique alkyl $(OR)_n$, ces molécules forment des germes, la croissance de ces germes formant un gel.
- **Précurseur** : Le précurseur est un réactif chimique qui permet d'amorcer la réaction. Il s'agit souvent d'un alcoolate (alcoxyde de

formule $M(OR)_n$: où M est un métal, par exemple Si ou Al, et R un groupe organique alkyle (C_nH_{n-1}) ou bien un sel métallique.

- **Particules colloïdales** : Ce sont des particules solides en suspension dans un liquide dont la taille se situe dans l'intervalle de 1-1000 nm. Les forces de gravitation sur ces particules sont négligeables et les interactions entre elles sont de type Van der Waals.

I.3.1. Les étapes de la préparation sol-gel

Le principe de base des procédés sol-gel repose sur le processus solution- gélification; cela consiste à réaliser une solution stable (le sol) contenant les précurseurs moléculaires et d'initier des réactions d'hydrolyse- condensation afin de rigidifier une structure en trois dimensions (le gel) au sein de laquelle réside le solvant initial. Les étapes principales dans une synthèse sol- gel sont représentées sur la (figure I.2) [3].

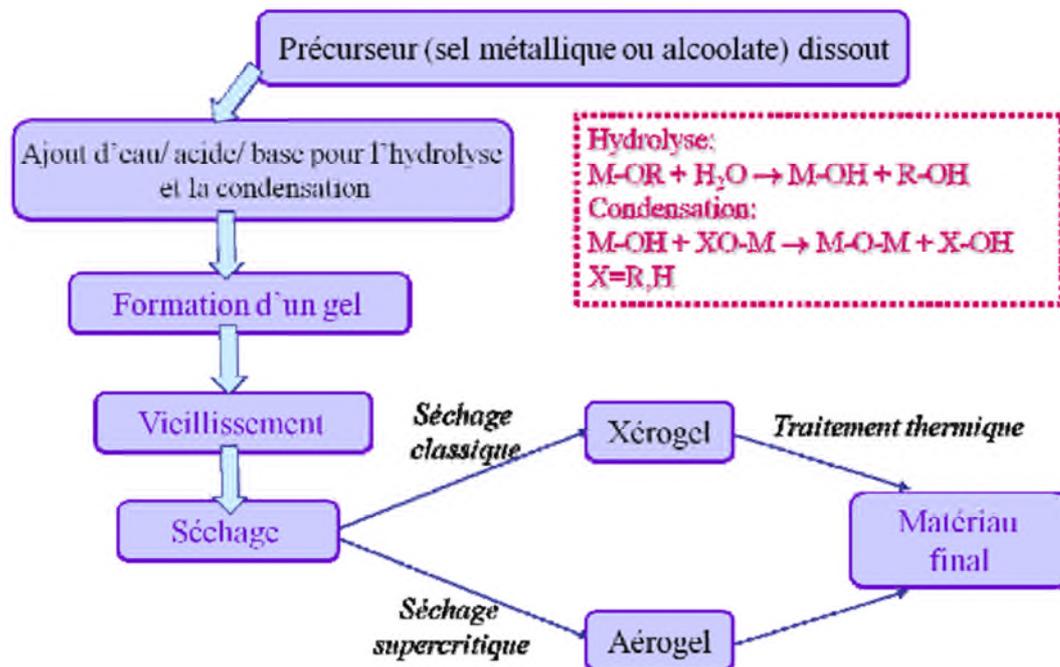


Figure I.2 : Schéma général de la synthèse sol- gel

I.3.2. Synthèse

L'appellation sol-gel est une contraction des termes "solution-gélification". Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules. Cette dispersion stable de particules

colloïdales au sein d'un liquide est appelé "sol". Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [2].

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gel (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

- **Voie inorganique ou colloïdale :** Obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques[2].
- **Voie métalo-organique ou polymérique :** Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. les deux voies de synthèse sont représentées sur la (figure I.3) [2].

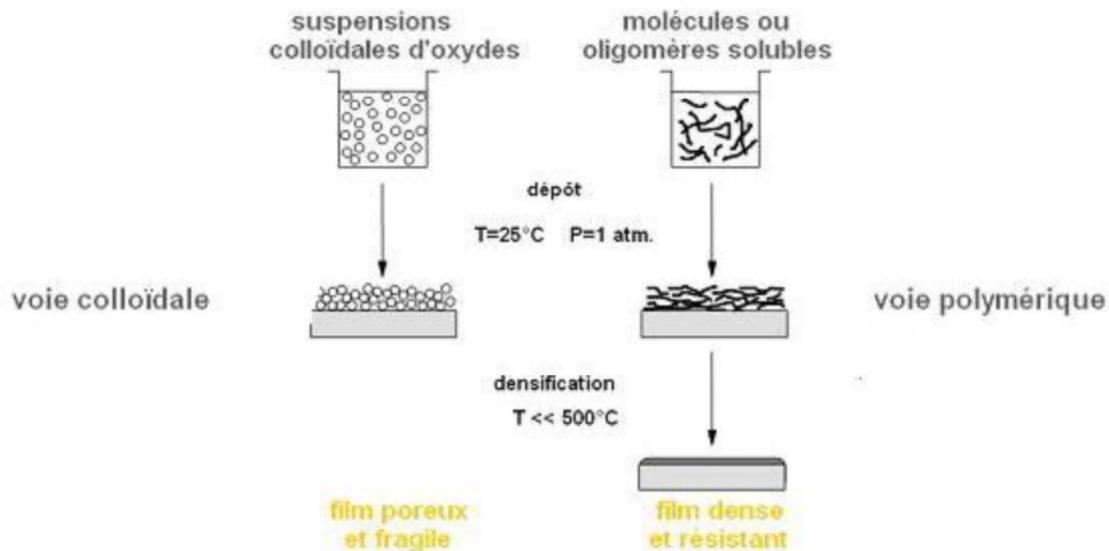
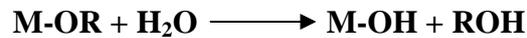


Figure I.3 : Procédé sol-gel.

I.3.3. Les réactions chimiques

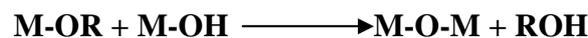
La méthode sol-gel est basée sur deux réactions chimiques: l'hydrolyse et la condensation des précurseurs [3].

L'hydrolyse : la réaction est initiée soit par ajout de l'eau ou un mélange alcool/eau à la solution organique d'alcoxyde ; elle entraîne par une attaque nucléophile du métal par l'oxygène contenu dans l'eau, la création d'un groupement hydroxyle sur le monomère et l'élimination de l'alcool. La réaction peut s'écrire de la façon suivante [3] :



La condensation : les réactions de condensation font suite à l'hydrolyse partielle de l'alcoxyde métallique et conduisent à la formation des liaisons M-O-M du réseau final de l'oxyde. La condensation peut avoir lieu entre les différents groupements.

La condensation des groupes M-OH entre eux a pour conséquence l'expulsion d'eau (il s'agit de l'oxolation) ; tandis que la condensation de groupes M-OH avec des groupes non-hydrolysés restants M-OR libèrent des groupements alcools (il s'agit de l'alcoxolation). Les réactions peuvent s'écrire de la façon suivante : [3]



L'alcoxolation : Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont seulement un est partiellement hydrolysé. Cette réaction est favorisée lorsque le rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{alcoxyde}$ de la formulation de départ est inférieur à l'unité [4].

L'oxolation : Ce mécanisme se produit lorsque les deux alcoxydes sont partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau [4].

I.3.4. Paramètres influençant les mécanismes réactionnels du sol- gel

Seules quelques caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction, et par suite la viscosité, dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra donc tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration [4] :

I.3.4.1. La température

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique.

Elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides [4].

I.3.4.2. Le choix de l'alcoxyde et sa concentration

Le choix du précurseur se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, ainsi que de la nature du matériau que l'on veut élaborer. Quant à la concentration de la solution, elle est surtout importante lors de l'étape de polycondensation. En effet, plus la solution est diluée et plus les molécules actives sont éloignées les unes des autres, ce qui aura pour conséquence de retarder la vitesse d'apparition du gel [4].

I.3.4.3. Le solvant

Les alcoxydes ne sont pas miscibles dans l'eau, il est donc nécessaire de mélanger les précurseurs, l'eau et éventuellement le catalyseur, dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique [4].

I.3.4.4. Le pH du sol (choix du catalyseur)

Le pH joue un rôle critique dans les vitesses des réactions d'hydrolyse et de condensation des espèces inorganiques. La morphologie des structures obtenues va donc dépendre du pH puisque les cinétiques de formation en dépendent [4].

Les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction. Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M par condensation [4].

I.4.5. Vieillissement

Le Vieillissement représente la durée entre la formation du gel et l'élimination du solvant. Tant que le liquide est à l'intérieur des pores, un gel n'est pas statique et peut subir beaucoup de transformation. Pour les gels dérivants des alcoolates, la condensation entre les groupements fonctionnels continue à se produire après "le point gel" [3].

Le processus de vieillissement dépend de la température, du temps et du pH du liquide dans les pores. C.J. Brinker et al ont montrés que ces paramètres peuvent changer la structure poreuse des gels secs de silicates et d'aluminosilicates [3].

I.3.6 Séchage

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume [2].

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

Xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10% [2].

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau [2].

Aérogel : séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume.

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage d'un sol au gel, dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films divers supports par trempage ou vaporisation [2].

Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces (figure I.4) [2].

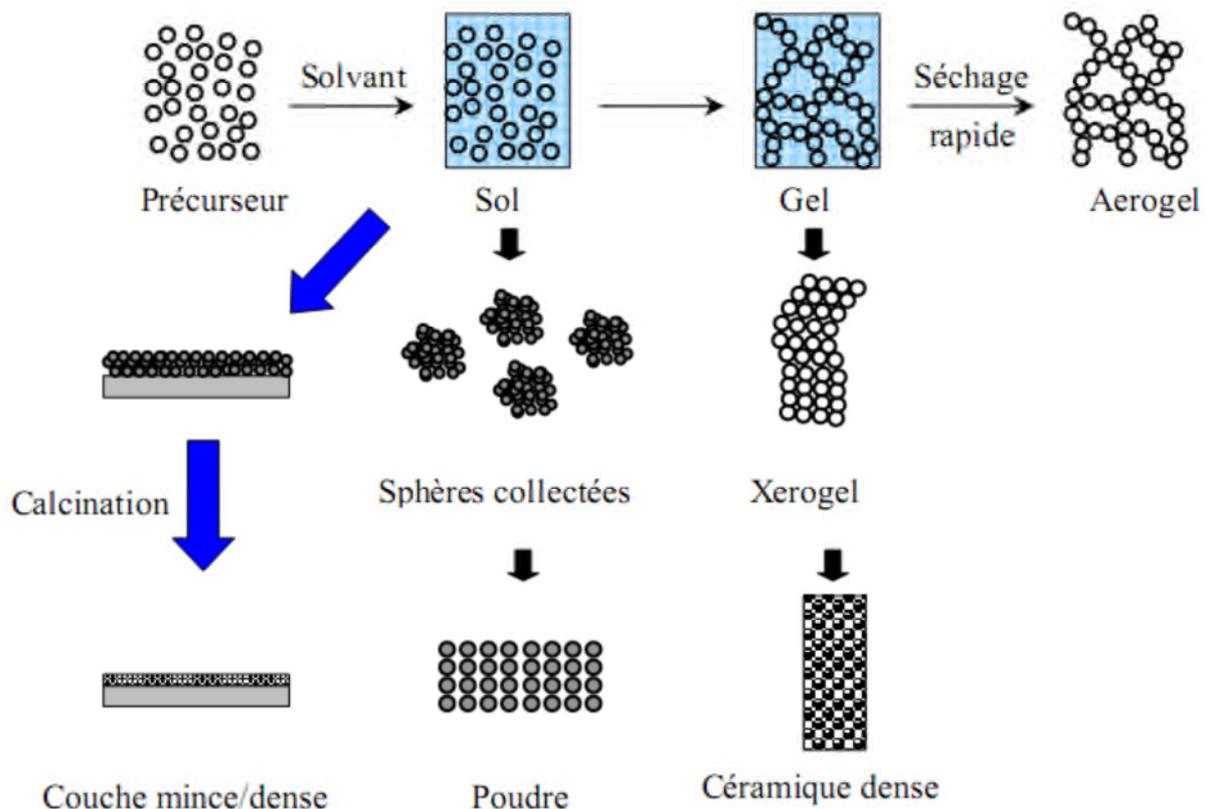


Figure I.4 : Diversité des matériaux sol-gel et de leur mise en forme.

I.3.7. Calcination

Après l'élimination du liquide des pores, un traitement thermique est nécessaire d'avantage pour convertir le xérogel ou l'aérogel en une forme catalytique utile. Souvent, le chauffage se fait en présence d'un gaz réactif (air, oxygène ou hydrogène) afin d'éliminer les produits organiques résiduels ou oxyder (ou réduire) l'échantillon [3].

Exposer l'échantillon à une haute température sur une période prolongée mène à une agglomération et par conséquent une diminution de la surface. Les caractéristiques physiques du produit final dépendent de plusieurs paramètres tels que la température de calcination, la vitesse, le temps du chauffage et l'environnement gazeux [3].

I.3.8. Les potentiels et limitation du procédé sol-gel

▪ Les potentiels :

- faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles ;
- mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs ;

-des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée ;

-grande pureté et meilleure homogénéité du matériau ;

-Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération ;

-Réalisation de dépôts multi-composants en une seule opération [2].

▪ **Les limites :**

-Coût des précurseurs alcoxydes élevé ;

-Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.

-manipulation d'une quantité importante de solvants ;

-l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court circuit lors des tests électriques [2].

I.3.9. Les applications des oxydes simples et mixtes préparés par voie sol-gel

Les méthodes d'élaboration des matériaux à partir des précurseurs moléculaires redonnent à la chimie une place de choix dans le domaine des matériaux. L'intérêt du procédé sol-gel est maintenant unanimement reconnu. Récemment, il offre de nouvelles approches pour la synthèse des matériaux poreux d'oxydes simples et d'oxydes mixtes]. La méthode permet de bien contrôler l'intimité du mélange moléculaire dans les oxydes mixtes et fournit une distribution de phase plus uniforme, un meilleur contrôle morphologique et une bonne performance catalytique vis-à-vis de plusieurs réactions chimiques [3].

I.4. Structures et génération des différentes variétés d'alumine

L'alumine cristallise sous différentes formes, l'une stable (α - Al_2O_3), les autres métastables (γ -, δ -, θ -, κ -, ϵ -, η -, χ - Al_2O_3). Elle existe aussi à l'état amorphe. Les phases Métastables sont souvent considérées comme des alumines de transition (ou basse température). Les phases α , γ , δ , θ et κ sont observables sous forme d'alumine pure, tandis que les autres (ϵ , η , χ) ne le sont qu'en présence d'ajouts tels que ZrO_2 , des silicates et des Alcalins [5].

I.4.1. La phase alpha : a une structure rhomboédrique. Les ions O^{2-} forment un empilement Hexagonal compact. Les cations Al^{2+} occupent $2/3$ des sites octaédriques (figure I.5). Cette phase est Stable au-delà de 1150°C . La transformation qui aboutit à sa formation est exothermique et irréversible [5].

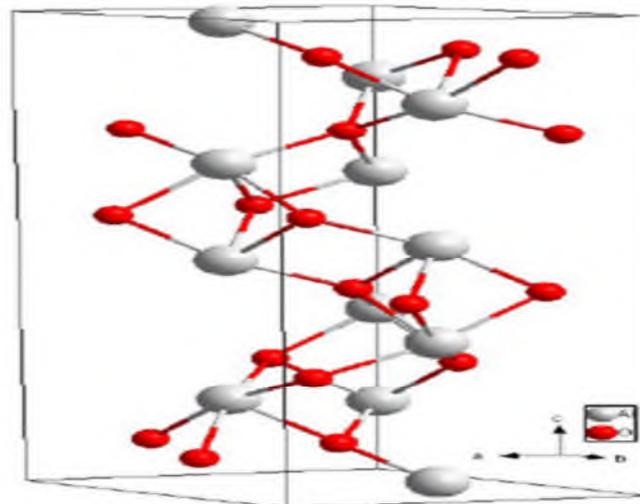


Figure I.5 : Maille élémentaire de l'alumine- α [7]

I.4.2. La phase gamma : est de type spinelle AB_2O_4 lacunaire :

- 32 ions O^{2-} occupent tous les sites dédiés aux ions oxygènes de la structure type spinelle (Empilement cubique compact), (figure I.6)
- $21^{1/3}$ ions Al^{3+} sont répartis sur les 2^4 sites dédiés aux cations A et B et forment deux types de couche : sur une couche, l'ensemble des sites octaédriques est occupé tandis que sur la deuxième les ions Al^{3+} sont répartis dans les sites tétraédriques et octaédriques,
- $2^{2/3}$ lacunes sont distribuées aléatoirement sur les sites tétraédriques [5].

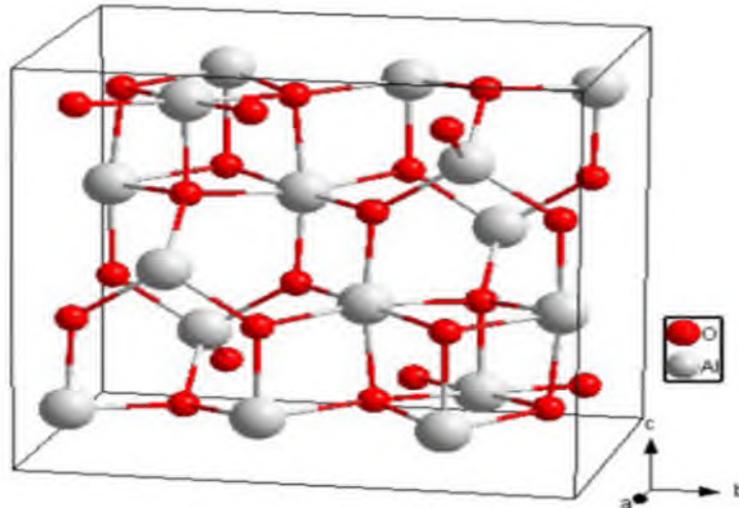


Figure I.6 : Maille élémentaire de l'alumine- γ [7]

I.4.3. Les phases eta, delta et theta : sont aussi composées d'un sous réseau d'oxygène en empilement cubique compact (figure I.7), avec des distributions différentes d'une phase à l'autre des ions Al^{3+} dans les sites interstitiels octaédriques et tétraédriques, qui s'ordonnent progressivement avant d'évoluer vers la phase alpha [5].

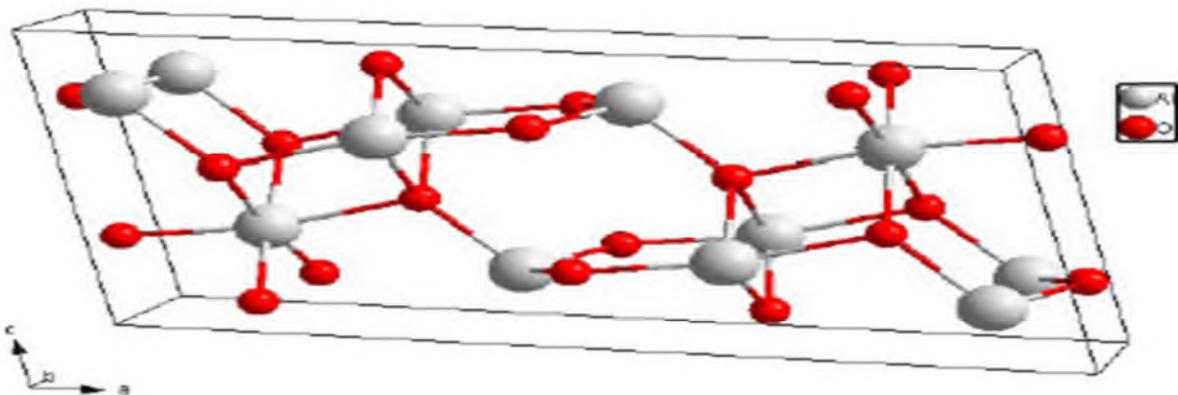


Figure I.7 : Maille élémentaire de l'alumine- θ [7]

I.4.4. La phase kappa : a une structure orthorhombique, avec des plans compacts d'ions O^{2-} , les ions Al^{3+} occupant des sites tétraédriques et octaédriques [5] (figure I.8).

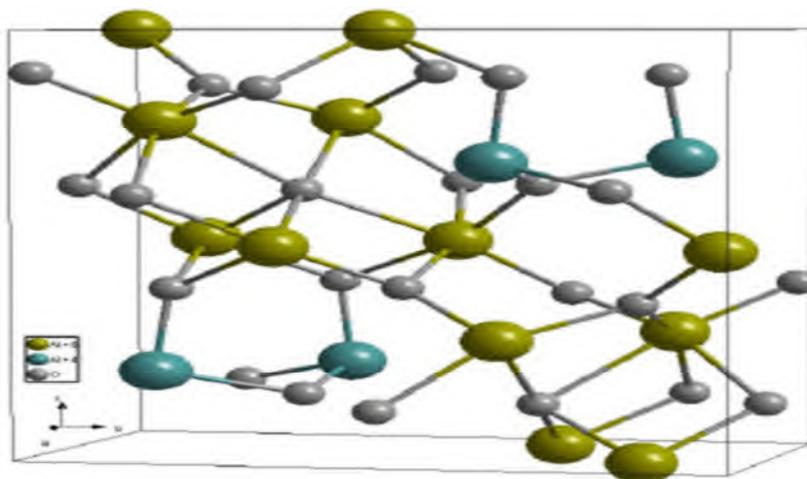


Figure I.8 : Maille élémentaire de l'alumine-κ [7]

I.5. Différentes variétés d'alumine

Parmi ces différents produits, six composés (oxydes ou hydroxydes d'aluminium) sont parfaitement définis.

I.5.1. Hydroxydes d'aluminium

Dans tous les hydroxydes d'aluminium, les groupements hydroxyles sont organisés dans une structure quasiment hexagonale compacte. Les atomes d'aluminium sont alors situés au sein des sites octaédriques, mais n'occupent seulement qu'un tiers des sites disponibles, formant une distribution hexagonale. Cette structure de base peut alors être décrite comme une couche d'atomes d'aluminium prise en sandwich entre deux couches A et B de groupements hydroxyles [8].

Les octaèdres $\text{Al}(\text{OH})_6$ étant par ailleurs reliés par les côtés.

L'alternance de couches A et B est différente pour chacun des trois hydroxydes :

- Gibbsite: AB-BA-AB-BA-AB-BA-AB-BA-AB....
- Bayérite: AB-AB-AB-AB-AB-AB-AB-AB-AB....
- Nordstrandite: AB-AB-BA-BA-AB-AB-BA-BA-AB....

La cohésion entre les feuillets de groupes hydroxyles est assurée par des liaisons hydrogène [8].

I.5.2. Oxydes aluminium

variété stable thermiquement qui est appelé alumine alpha ou corindon et est le résultat de la calcination au-dessus de 1200°C de toutes les autres espèces d'alumine [9].

Sa bonne tenue mécanique à haute température, sa dureté élevée, son excellente résistance à l'usure, sa grande résistivité électrique et son inertie chimique importante font de l'alumine un matériau utilisé dans des domaines très variés [9].

I.6. Défauts de structure dans les alumines

On rencontre généralement dans les cristaux des imperfections locales (lacunes, Insertions, dislocations....). Les lacunes se forment lorsqu'un atome quitte un noeud du réseau pour aller sur un site en surface (défaut de SCHOTTKY) Ou en position interstitielle (défaut de FRENIOEL). Il existe également des composés non stœchiométriques (défaut de WAGNER) [10].

A ces défauts ponctuels s'ajoutent ceux créés par la présence d'atomes étrangers dans le cristal (impuretés 'substitutionnelles si cet atome prend la place d'un atome de la matrice ou interstitielles s'il se place dans un vide de la maille). Ces impuretés affectent les propriétés du cristal (propriétés optiques, conductivité électrique, luminescence, éxoémission...) [10].

De nombreuses études ont mis en évidence ces défauts dans l'alumine mais Essentiellement pour la forme alpha. Les défauts les plus répandus sont du type de SCHOTTKY. Il existe des centres V (lacunes d'aluminium) et des centres F (lacunes d'oxygène) qui peuvent être ionisés.

Les lacunes facilitent la diffusion des espèces dans les solides et les discontinuités réticulaires (pièges associés à des impuretés substitutionnelles) ont également un rôle dans les phénomènes de diffusion[10].

La mise en évidence de certains types de défauts dans le réseau des alumines de transition devrait permettre de comprendre, voire d'expliquer leur Comportement dans certains milieux et sous l'influence de certaines conditions (chauffage, pression d'oxygène ou de vapeur d'eau, impuretés ...) et de connaître leur rôle dans les mécanismes de transformation [10].

I.7. Structure électronique des alumines

L'alumine fait partie du groupe des oxydes métalliques isolants à grand gap.

Typiquement la mesure expérimentale donne un gap pour l'alumine- α de 8,8 eV. Les études comparatives théoriques effectuées par un calcul DFT (Density Functiona

lTheory) utilisant une approximation locale de la densité d'états électroniques (LDA), le gap calculé pour l'alumine- α est situé vers 6,2 - 6,6 eV [9].

I.8. Extraction de l'alumine

L'extraction de l'alumine est un procédé chimique qui permet d'extraire d'oxyde d'aluminium appelé alumine contenu dans la bauxite. L'alumine est la principale matière première qui permettra la fabrication de l'aluminium métal par un procédé d'électrolyse.

La mise au point du procédé à été faite au cours de la deuxième moitié de XIX^e siècle.

Plusieurs procédés ont été élaborés : le procédé de Deville, le procédé de peniak off Sapeck, le procédé de petersen Haglund. C'est finalement le procédé inventé par Karl Josef Bayer qui sera universellement utilisé [11].

I.8.1. Procédé Deville

Ce procédé a été inventé en 1858 par Henri Sainte-Claire Deville. Il a été breveté sous le nom de Louis Le Chatelier (brevet français no 37682, 11 août 1858). Il est souvent appelé « procédé Deville Pechiney ». Il est basé sur l'extraction de l'alumine contenu dans la bauxite par du carbonate de sodium [11].

La première opération consiste à calciner à 1 200°C un mélange de bauxite broyée avec du carbonate de sodium et un peu de charbon. L'alumine se transforme en aluminate de sodium. L'oxyde de fer reste inchangé et la silice forme un silicate double. Par addition de soude (NaOH), il y a dissolution de l'aluminate de sodium alors que les autres composés restent sous forme solide. La quantité de soude utilisée dépend de la quantité de silice contenue dans le minerai [11].

Par filtration, on sépare la liqueur d'aluminate de sodium des autres corps. On fait barboter du dioxyde de carbone gazeux dans la liqueur afin de précipiter de l'alumine hydratée et de reconstituer du carbonate de sodium. Ce dernier peut être réutilisé.

L'alumine hydratée est ensuite calcinée pour donner de l'alumine.

Ce procédé a été largement utilisé en France dans l'usine de Salindres jusqu'en 1923. En Grande-Bretagne et en Allemagne ce procédé a été utilisé jusqu'à la seconde guerre mondiale[11].

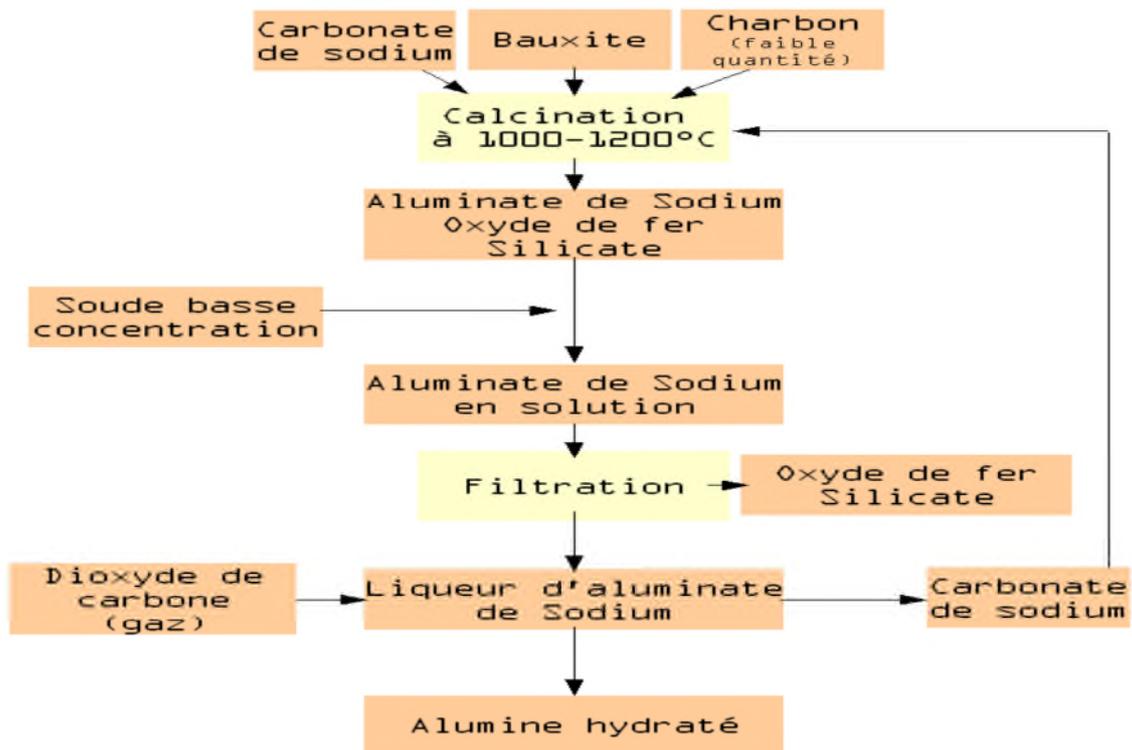


Figure I.9 : Procédé Deville

I.8.2. Procédé Bayer

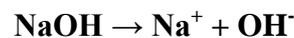
Il a été mis au point par Karl Josef Bayer en 1887.

Il est basé sur la dissolution de l'alumine provenant de la bauxite par de la soude.

Dans la bauxite, l'alumine est présente sous forme d'hydrate :

- gibbsite : trihydrate, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$;
- boehmite ou diaspre : monohydrate, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$.

La soude est une base forte qui fournit des ions hydroxyde :



A chaud, la soude dissout l'alumine alors que les impuretés (oxyde de fer, silice, oxydes Divers), restent insolubles.

Les réactions de dissolution sont les suivantes :



Pour être efficace, la décomposition demande la présence d'hydrate d'aluminium fraîchement extrait. Une partie de l'hydrate d'alumine produit est réutilisée dans le processus de production [11].

Les impuretés sont séparées de la liqueur d'alumine par décantation et filtration.

En refroidissant et en diluant la liqueur, la réaction est inversée. Il y a précipitation d'un hydrate d'alumine.

Le trihydrate d'alumine est calciné afin de produire de l'alumine :



La calcination permet donc au trihydrate d'alumine de perdre ses 3 molécules d'eau pour devenir de l'alumine (un procédé toujours utilisé).

Le démarrage est difficile. Il ne deviendra réellement viable qu'en 1907. Le passage des travaux de laboratoire à la réalisation industrielle pose pas mal de problèmes.

En France, l'usine qui utilisera la première ce procédé est l'usine de Gardanne à partir de 1894. Karl Bayer viendra aider au démarrage de l'usine. Malgré sa présence, la production n'atteint pas les espérances. Il faudra de nombreux perfectionnements avant d'obtenir les rendements espérés.

Le procédé Bayer détrônera les autres méthodes de production de l'alumine à partir de la bauxite. Il est toujours utilisé aujourd'hui [11].

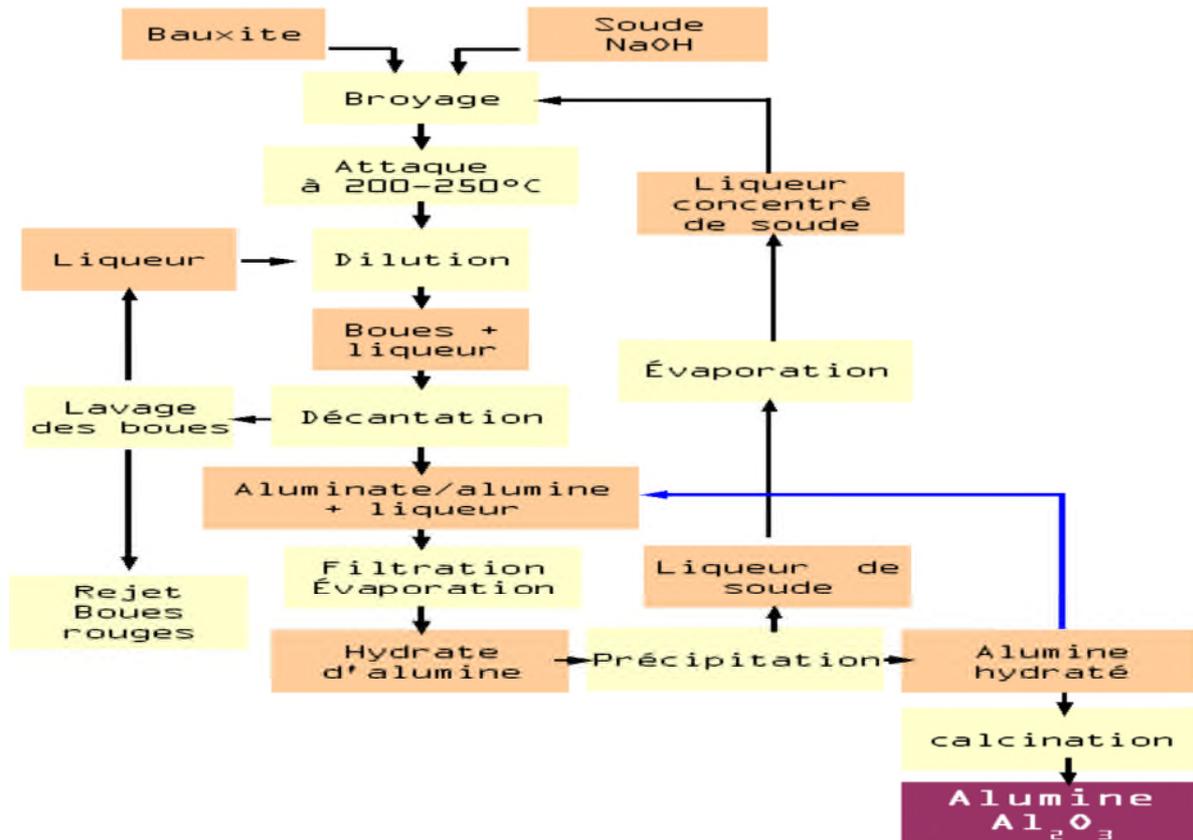


Figure I.10 : Procédé Bayer

I.8.3. Procédé Orbite

Le procédé Orbite peut être divisé en étapes : la préparation du minerai, la lixiviation, l'extraction de l'alumine, l'extraction du fer, et finalement la calcination. Le procédé intègre également un système de régénération de l'acide utilisé (pertes minimales). Le minerai (le procédé a été conçu au départ pour les argiles alumineuses) doit être broyé pour produire de fines particules. Cette étape permet de maximiser la surface de contact. Ensuite, on procède à la "lixiviation" qui consiste à lessiver le minerai à très haute température avec de l'acide chlorhydrique (HCl), ce qui a pour effet de dissoudre tous les atomes des métaux contenus dans l'argile alumineuse et dans les boues rouges en molécules chlorurées en solution (à l'exception du groupe IVB; titane, zirconium et hafnium et du groupe IVA; germanium et étain si l'oxygène est assez abondant). L'alumine et le fer forment respectivement du trichlorure d'aluminium $AlCl_3$ et du chlorure de fer $FeCl_3$. La silice dioxyde de silicium ainsi que les dioxydes, hydroxydes et silicate de titane, zirconium, hafnium, germanium, sont retirés par filtration et constitue le seul déchet du procédé à ce stade [9].

Du "lixiviat", le mélange restant, le trichlorure d'aluminium est précipité sous forme d'hexahydrate d'alumine. La calcination à très haute température le transforme en alumine. Le chlorure de fer qui reste dans le lixiviat, est ensuite soumis à une hydrolyse à basse température, précipitant de l'oxyde de fer très pur, tout en régénérant de l'acide chlorhydrique. Il ne reste alors dans le lixiviat que des ions métalliques en solution : du magnésium, du gallium, des alcalins et des terres rares récupérables par les méthodes d'extractions habituelles. Le procédé ne produit pas de boue rouge ni de déchet acide. Orbite Alumine a démontré que le procédé fonctionne sur diverses argiles alumineuses, sur la bauxite de qualité très variée, la néphéline, le kaolin, les cendres volantes provenant du charbon, et les boues rouges. Cette dernière application fait du procédé Orbite une méthode de traitement des déchets des alumineries utilisant le procédé Bayer [9].

I.9. Propriétés physiques et chimiques de l'alumine

▪ Propriétés physiques

L'alumine est un composé très dur : seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants. Elle fond à plus de 2000 °C. L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700°C. Elle est étanche aux gaz jusqu'à 1300°C. La combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques. On l'utilise donc comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques. L'alumine offre également une bonne isolation électrique à température élevée et une bonne résistance à l'usure, ce qui permet de l'utiliser comme matériau d'outillage [9].

Le **Tableau I.1** présente ses principales propriétés mécaniques, physiques, thermiques, électriques et de résistance aux produits chimiques [9].

Propriétés	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	0,25	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		α
- Point de fusion (°C)	8-9	/
	2050	
Résistances chimiques		
- Acides – concentrés	Bonne	/
- Acides – dilués	Bonne	/
- Alcalins	Bonne	/
- Halogènes	Bonne	/
- Métaux	Bonne	/

I.10. Caractéristiques de l'alumine

L'alumine se distingue des autres céramiques par des propriétés offrant un bon Compromis mécanique-thermique-isolation électrique [9] :

- ❖ Bonne résistance mécanique en compression.
- ❖ Bonne dureté et résistance à l'usure.
- ❖ Bonne résistance à la corrosion (flux liquides et gazeux).
- ❖ Bonne stabilité dimensionnelle à hautes et basses températures.
- ❖ Excellentes propriétés diélectriques (dans la gamme des courants continus jusqu'aux hyperfréquences).
- ❖ Constante diélectrique et tangente d'angle de pertes peu élevées.
- ❖ Excellente bio-compatibilité.

Chapitre II :

Matériaux et techniques expérimentale

II.1. Introduction

Dans ce travail, nous avons utilisé le procédé sol-gel dans la synthèse des oxydes d'alumine sous forme de poudres, ces derniers sont préparés à base de nitrates d'aluminium hydraté $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

II.2. Elaboration des échantillons

Les échantillons ont été obtenus grâce à l'acide citrique qui agit comme un gélifiant.

II.3. Protocole de synthèse

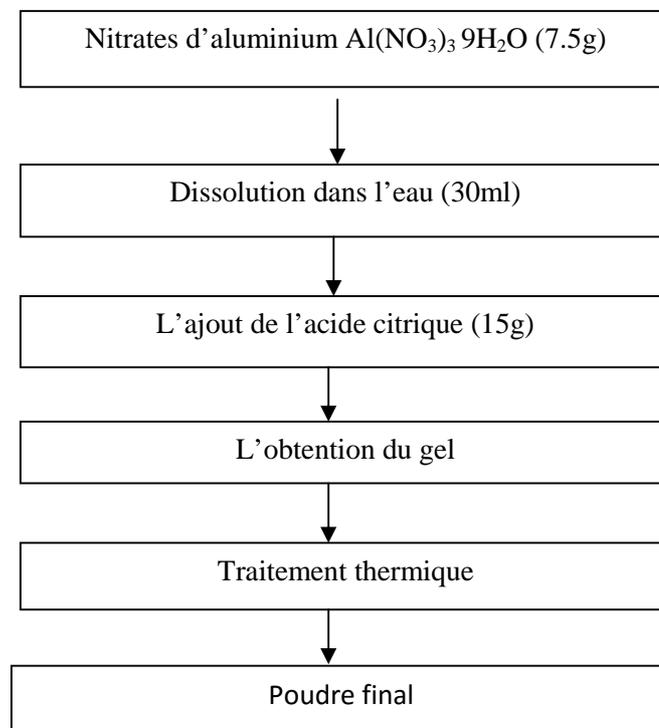


Figure II.1 : Organigramme de la synthèse d'Al₂O₃

II.4. Les traitements thermiques

II.4.1. Description

Les traitements thermiques correspondent à des phases successives de chauffages qui permettent d'adapter la structure des matériaux aux propriétés recherchées. Au cours de ses traitements il faut absolument contrôler la température et la vitesse du traitement. Quel que soit le traitement il faut régler l'allure de montée en température et maintenir la température maximale pendant une durée déterminée [13].

D'autre part les étapes de chauffage et de refroidissement doivent être effectuées de manière homogène afin que toute la pièce subisse le même traitement [13].

II.4.2. le cycle thermique des traitements thermiques

Un traitement thermique peut être décomposé en plusieurs phases de chauffages et de refroidissement.

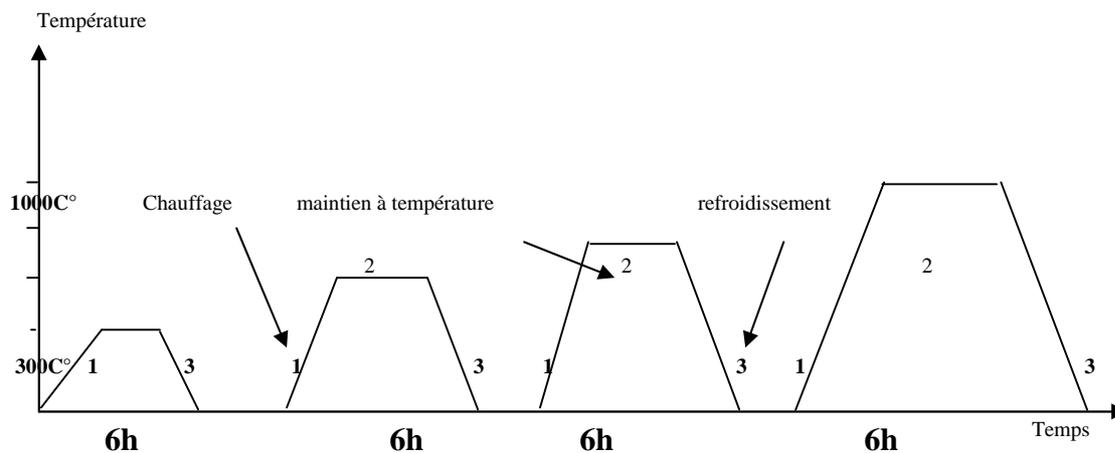


Figure II.2 : Les temps généraux d'un traitement thermique.

De manière générale un traitement thermiques est constitué d'un chauffage, d'une phase de maintien de la température, d'un refroidissement et éventuellement d'une période de réchauffe, on parle d'un cycle thermique. Toutes ces étapes doivent être rythmées par différents contrôles. (Figure II.1). Contrairement aux techniques de coulé les traitements thermiques ne dépassent jamais la température de fusion de l'alliage [13].

II.4.3. L'objectifs d'un traitement thermique**II.4.3.1. Principe de traitement thermique**

Le but principal de traitement de donner à l'alliage des propriétés adaptées à son utilisation et à sa mise en œuvre. Le traitement thermique permet [13] :

- De produire des modifications de la nature des constituants présents sans changement de la composition chimique globale de l'alliage ;
- d'éliminer ou réduire les contraintes internes ou modifier leur répartition ;
- d'atténuer les hétérogénéités de composition chimique ;
- de produire des modifications de la forme et de la répartition des constituant sans modifier leur nature ;
- de fabriquer des pièces de forme favorables à leurs utilisations.

Ces différentes modifications ont à chaque fois un objectif précis au niveau de la qualité de la pièce [13].

II.4.3.2. Réalisation d'un traitement thermique

Les traitements thermiques s'effectuent dans des fours présentant un moyen de contrôle de la température pour pouvoir effectuer les traitements de manière très précise et limiter les pertes de chaleur [13].

II.5. Analyses thermiques**II.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'ATG est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de la masse de l'échantillon en fonction de temps, pour une température ou un profil de température donné [14].

II.5.1.1. principe de l'ATG

L'appareil ATG se compose d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère, d'un four assurant le chauffage de l'échantillon, d'un module de pesée ou microbalance basée sur un mécanisme à fléau et d'un thermocouple pour mesurer la température. La microbalance est balayée en continu par un flux de gaz inerte. L'appareil dispose d'un système de

refroidissement à circulation d'eau. L'échantillon est placé dans une nacelle qui est accrochée à la suspenste puis chauffé selon la programmation de température choisie (figure II.2.a) [14].

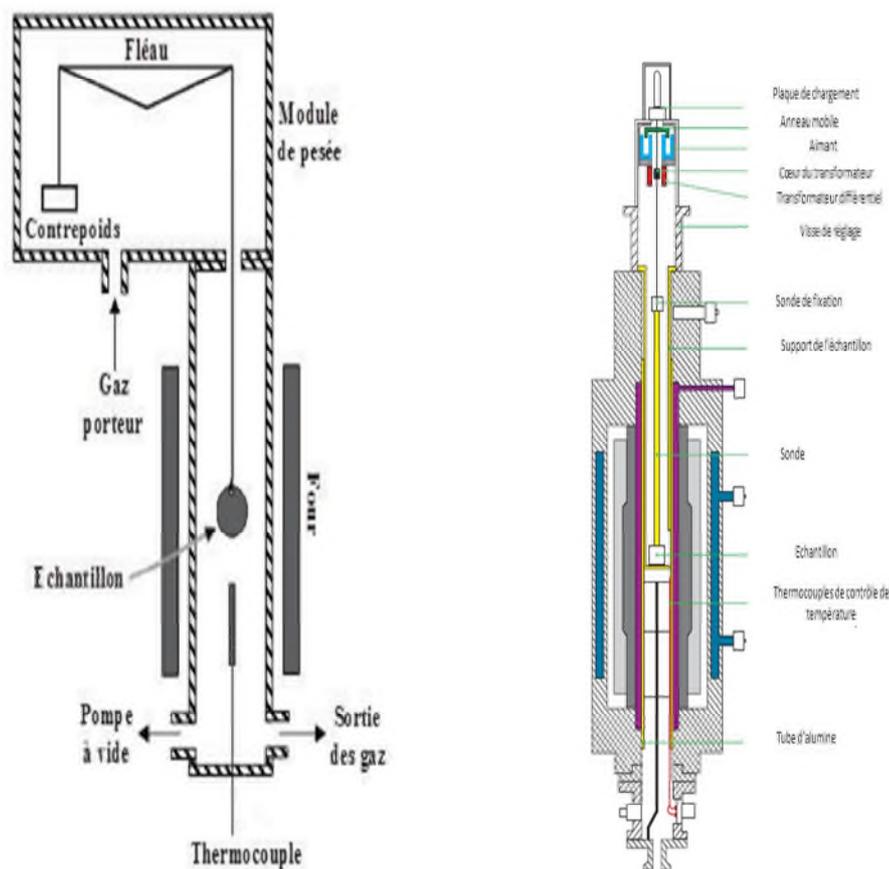


Figure II.3 : a) dispositifs ATG. b) appareillage ATD.

II.5.2. Analyse thermique différentielle (ATD)

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit [15].

II.5.2.1. principe de l'ATD

Le principe consiste à enregistrer la différence entre la température de l'échantillon et celle d'un témoin qui, placé dans le même environnement, subit le même traitement thermique et ne présente aucune transformation ou réaction dans le domaine de température exploré [15].

II.6. spectrographie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

II.6.1. principe de (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. [16]

Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. [16]

On obtient alors des bandes d'absorption, résultant de mode de vibrationnels intramoléculaire qui absorbent le rayonnement infrarouge dans des régions particulières, permettant l'identification de matériaux de nature organique ou minérales.

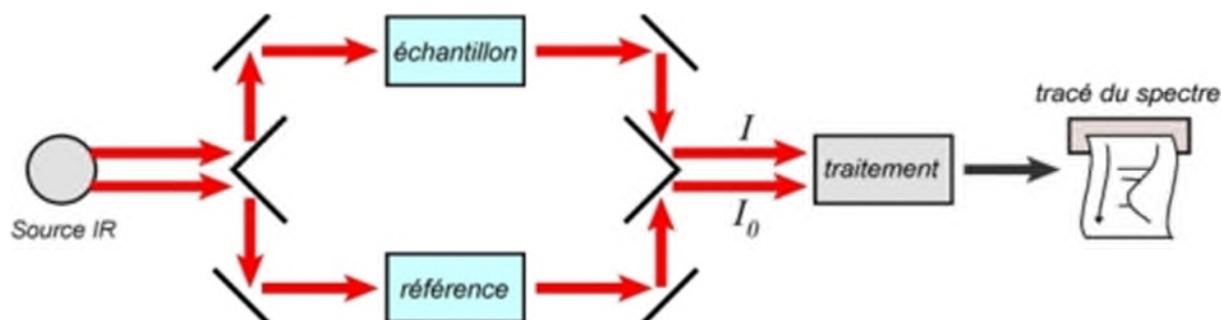


Figure II.4 : dispositifs FTIR.

II.6.1.1. Avantages de (FTIR)

- Rapidité : ces mesures durent quelques secondes ;
- Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile ;
- Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée, Il est possible d'effectuer des analyses quantitatives de grande précision avec ce type de spectromètre. (Petites quantités) ;
- Possibilité d'identifier un échantillon aux différents états (liquide, solide, gazeux).

[17]

II.7. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massif, sous forme de poudre ou de dépôts. En laboratoire, cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages ainsi les céramiques. [18]

II.8. Microscope optique

Le microscope optique permet de visualiser des objets ou des détails invisibles pour nos yeux, dont la résolution est trop faible [19].

II.8.1. Principe de fonctionnement de microscope optique.

Le microscope optique utilise la lumière. Il est doté de deux lentilles ;

-l'objectif, pour grandir l'objet que l'on souhaite observer (il existe plusieurs grossissements) ;

-l'oculaire pour que les rayons arrivent à l'œil de manière parallèle, ce qui permet à l'œil de se reposer. [19]



Figure II.5 : microscope optique.

Chapitre III :

Elaboration des

oxydes d'alumine

III-1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter et commenter les résultats obtenus après l'analyse des gels et les poudres d'alumine élaborés par voie sol-gel.

Les résultats de cette étude sont obtenus par différentes méthodes de caractérisation : Le microscope optique pour différencier la taille des grains contenus dans les deux poudres, ATG pour déterminer la variation de la masse des échantillons en fonction de la température déterminer et la l'infrarouge à transformation de fourrier (FT-IR) pour déterminer la nature des liaisons présentes dans les poudres.

III-2. Procédés expérimentaux

Pour l'élaboration d'oxydes d'alumine sous forme de poudre, en s'appuyant sur le procédé sol-gel nous avons suivi un même protocole pour les deux échantillons qui consiste à préparer deux solutions adéquates, puis les gels sont calcinés.

III-3. Produits utilisés

Les produits utilisés au cours de notre travail pour obtenir des gels d'alumine sont :

- ✓ Nitrates d'aluminium hydraté $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: précurseur et source d'aluminium
- ✓ Acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)
- ✓ Chlorure de chrome ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- ✓ L'eau distillée : solvant

III-4. Protocole de synthèse

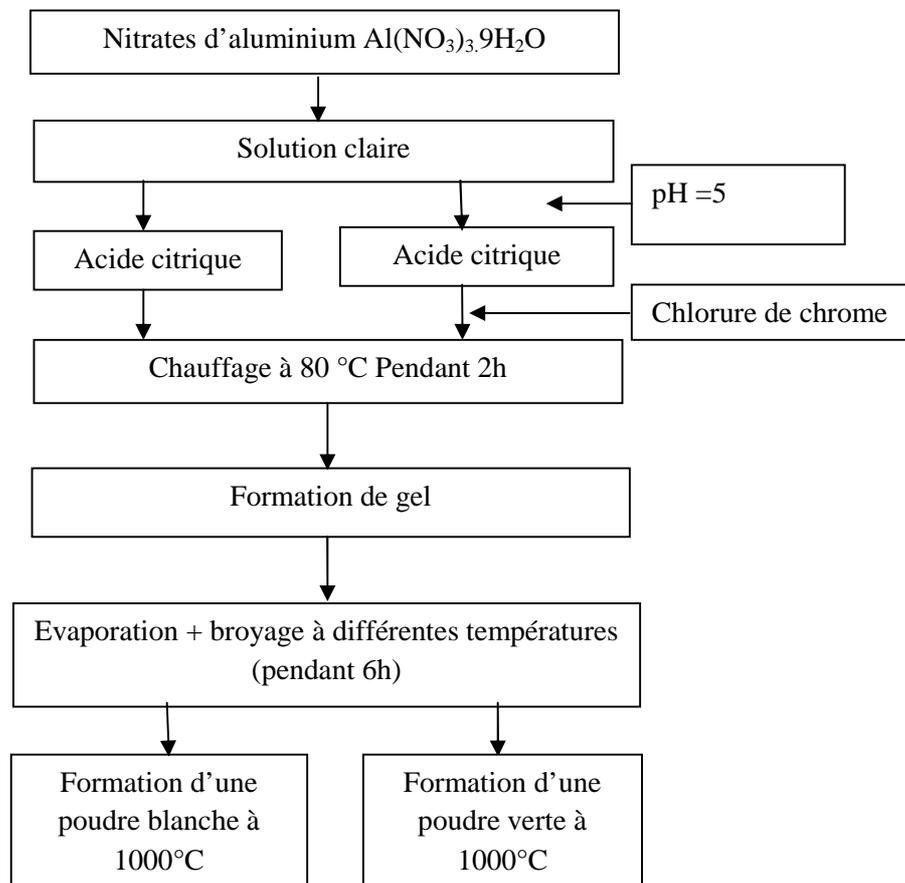


Figure III.1 : Protocole de la synthèse

III-5. Formation des gels

Les solutions obtenues ont laissées sous agitation continue jusqu'à la formation des gels de Al_2O_3 et Al_2O_3 dopé Cr montrés sur les figures III.2 et III.3 respectivement.



Figure III.2 : Formation du gel en présence de l'acide citrique



Figure III.3 : Formation du gel en présence de l'acide citrique plus le chlorure de chrome

III-6. Courbe de pH

La figure ci-dessous représente les courbes de pH mesuré à différentes étapes de manipulation jusqu'à la formation des gels.

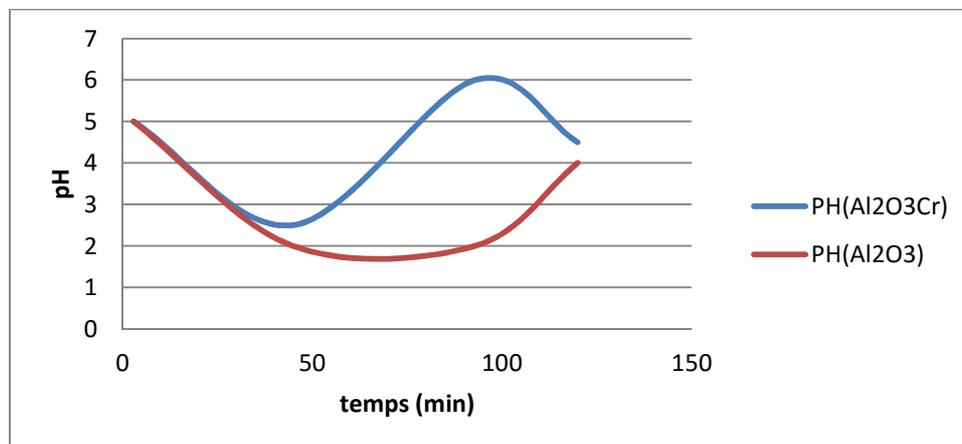


Figure III.4 : Courbe de pH

La figure III.4 : montre l'allure des courbes de pH pour les deux échantillons, dans lequel on voit que le pH est augmenté jusqu'à pH =6 sur la courbe de (Al₂O₃ dopé par Cr), est ça revient à l'existence des molécules de chlorure de chrome dans l'échantillon.

III-7. Formation des poudres

Les deux poudres (Al₂O₃) et (AlCrO₃) formées après la calcination des gels plus le broyage.



Figure III.5: Formation de la poudre en présence de l'acide citrique



Figure III.6 : Formation de la poudre en présence de l'acide citrique plus de chlorure de chrome

III-8. Analyse microscopique

Les figures ci-dessous illustrent les poudres obtenues par les deux méthodes utilisées, celle en présence de l'acide citrique et celle en présence de l'acide citrique et de chlorure de chrome.

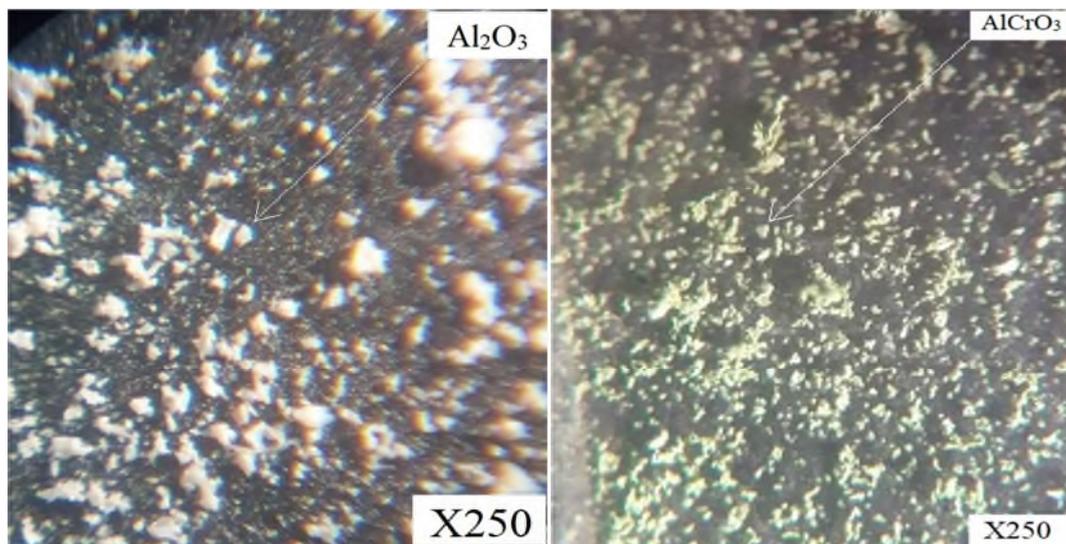


Figure III.7 : Image de la microscopie optique : **a)** Al_2O_3 pur. **b)** Al_2O_3 dopé par chlorure de chrome

La figure III.7, montre les images du microscope optique des deux échantillons Al_2O_3 pur et Al_2O_3 dopé en Cr. Pour l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 nous observons des grains aigus de moyen taille coexistant avec de petits grains lamellaires. Par contre pour Al_2O_3 dopé par Cr, l'image montre une micrographie à distribution de taille étroite des petits grains verts (la couleur liée au chlorure de chrome ajouté), il est clair de l'image qu'on observe une forte agglomération dans le cas de Al_2O_3 dopé par Cr.

La taille des grains : d'après la graduation vue par les lentilles de microscope optique on a pu calculer la taille des grains pour chacune des deux poudres (Al_2O_3 et Al_2O_3 dopé par Cr). Suivant le tableau ci-dessous.

Tableau III.1 : les tailles des grains de (Al_2O_3 et Al_2O_3 dopé par Cr)

Echantillons	Al_2O_3	Al_2O_3 dopé par Cr
La moyenne μm	1.8	1.1

III-9. Résultats de l'analyse thermogravimétrique ATG

les courbes d'analyse thermogravimétriques des gels Al_2O_3 et Al_2O_3 dopé par Cr sont représentés dans les figures III.8 et III.9 respectivement.

III-9-1. Résultat de l'analyse thermogravimétrique ATG de l'échantillon Al_2O_3

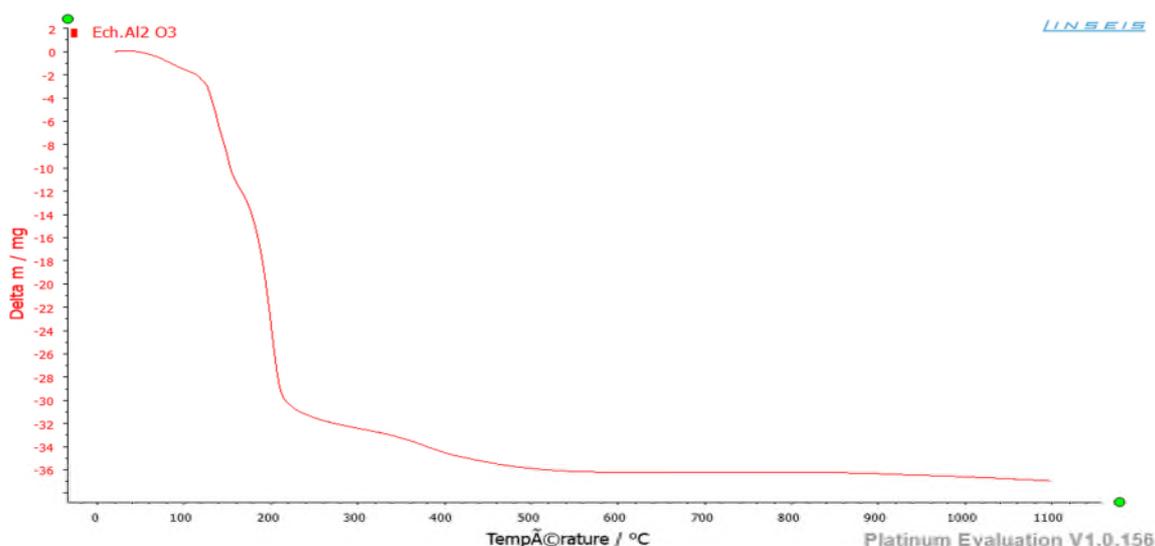


Figure III.8: Courbe ATG du gel « Al_2O_3 »

La courbe Al_2O_3 sur la figure III.8 montre que :

- Sur le domaine de température de 100°C jusqu'à 200°C , nous avons une perte de masse qui correspond à l'élimination de l'acide citrique non lié.

- de 200°C à 400°C une perte de masse rapide due à la décomposition de l'acide citrique réagie.

III-9-2. Résultat de l'analyse thermogravimétrique ATG de l'échantillon Al_2O_3 dopé par Cr

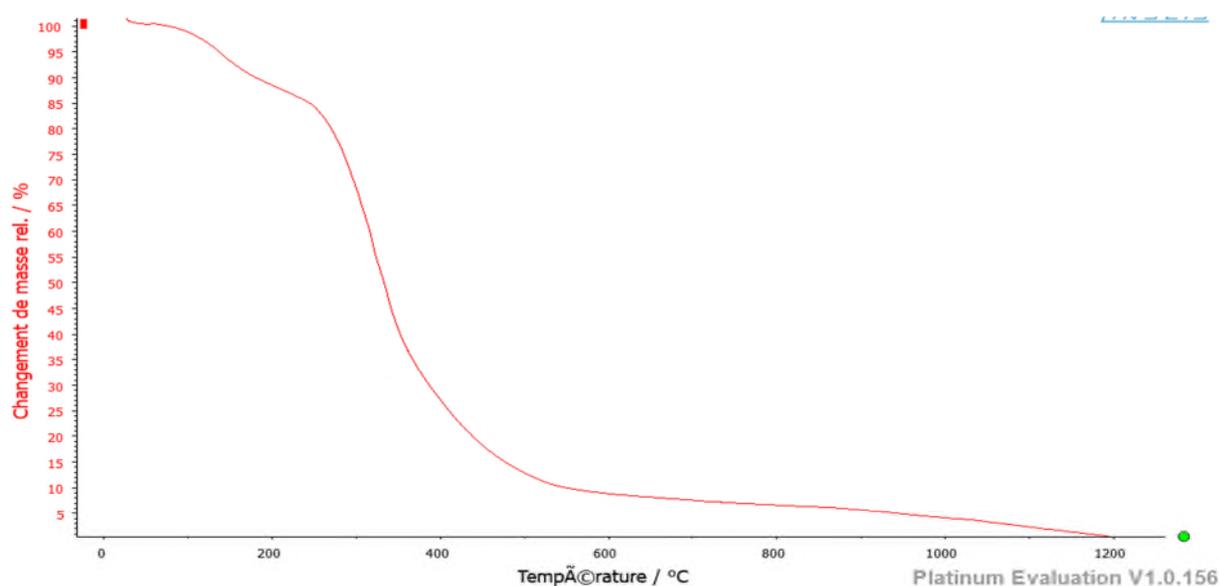


Figure III.9: Courbe ATG du gel « Al_2O_3 dopé par Cr »

La courbe $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}$ sur la figure III.9 montre que :

- Dans le domaine de température de 100°C jusqu'à 200°C , nous avons une perte de masse qui correspond à l'élimination de l'acide citrique non lié.

- nous remarquons aussi de 200°C à 400°C une perte de masse rapide due à la décomposition de l'acide citrique réagie.

- de 400°C à 600°C une perte de masse correspond à la décomposition des groupements de chlorure de chrome.

III-10. Résultats d'analyse par FTIR

III-10-1. Résultat d'analyse par FTIR de la poudre Al_2O_3

La figure ci-dessous représente le spectre infrarouge de la poudre d'alumine Al_2O_3 préparé par l'acide citrique.

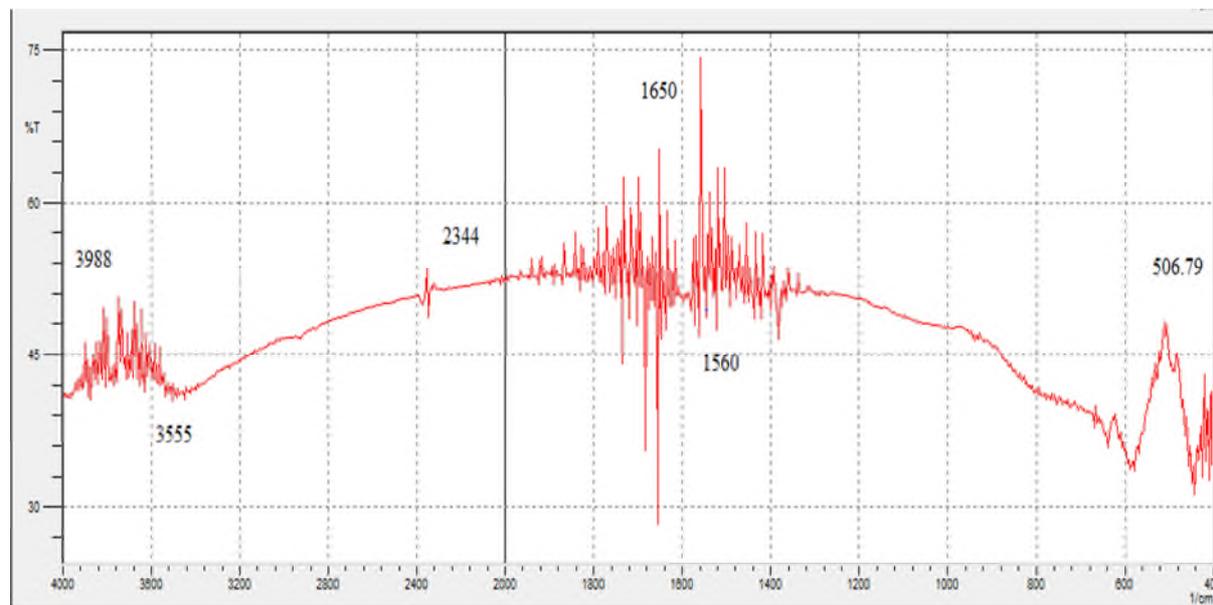


Figure III.10 : Spectre (FTIR) de poudre Al_2O_3

- Les bandes vibrationnelles des échantillons dans la région (400 - 1000) cm^{-1} montrent l'existence de la boehmite [20].
- 630 cm^{-1} à 637 cm^{-1} des faibles bandes marque la vibration de (Al-O₂).
- Une vibration de groupe (O-H) est observée à 1560 cm^{-1} par la présence d'une forte bande.
- La vibration de groupe (H-O-H) est marquée par une moyenne intensité à 3446 cm^{-1} et 1647 cm^{-1} .
- Deux bandes intenses entre 3736 cm^{-1} et 3751 cm^{-1} attribué à la molécule (Al---O-H).
- 3853 cm^{-1} : on remarque une bande à moyenne intensité correspond à la vibration de molécule Al_2O_3 .
- Les pics (3300 – 4 000) cm^{-1} et 1560 cm^{-1} correspondent à l'apparition de la phase gamma et la phase alpha de l'alumine respectivement.

III-10-2. Résultat d'analyse par FTIR de la poudre AlCrO₃

La figure ci-dessous représente le spectre infrarouge de la poudre d'alumine Al₂O₃ préparé par l'acide citrique avec le dopage par le chlorure de chrome.

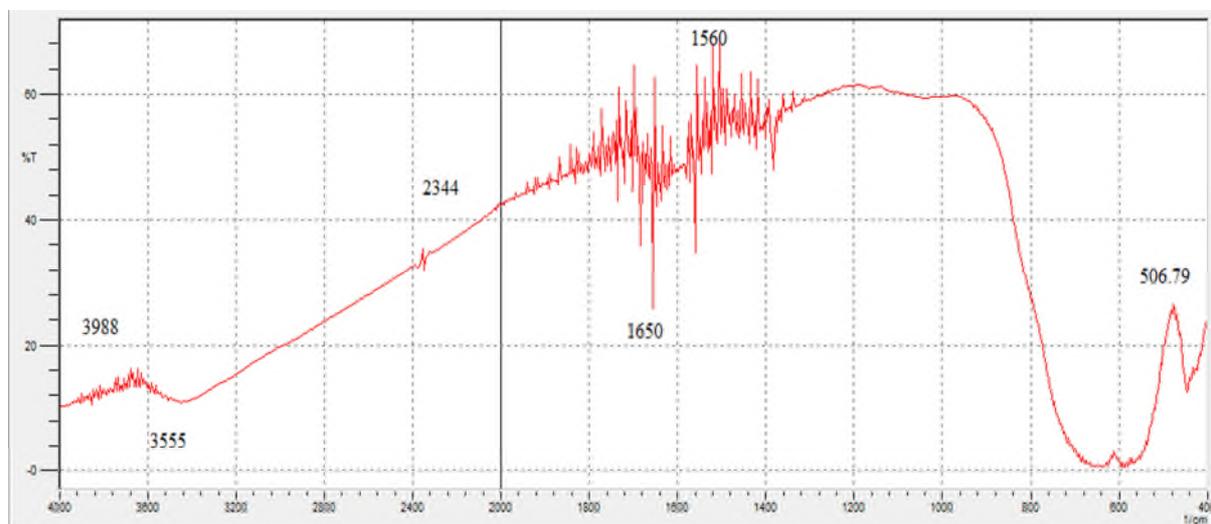


Figure III.11 : spectre FTIR de poudre AlCrO₃

- Les bandes vibrationnelles des échantillons dans la région (400 - 1000) cm⁻¹ montrent l'existence de la boehmite [20].
- 609 cm⁻¹ à 625 cm⁻¹ des très faibles bandes marque la vibration de (Al-O₂).
- Une vibration de groupe (O-H) est observée à 1558 cm⁻¹ par la présence d'une forte bande.
- La vibration de groupe (H-O-H) est marquée par une bande intense à 1647 cm⁻¹.
- Deux bandes de faible intensité entre 3736 cm⁻¹ et 3751cm⁻¹ attribué à la molécule (Al--O-H).
- 3853 cm⁻¹ : on remarque une bande de faible intensité correspond à la vibration de molécule Al₂O₃
- Les pics (3300 – 4 000) cm⁻¹ et 1560 cm⁻¹ correspondent à l'apparissent de la phase gamma et la phase alpha de l'alumine respectivement
- Au début et à la fin du spectre on remarque qu'il subsiste une entropie qui probablement dû à la haute température de cristallisation du chrome.

L'analyse de spectrométrie par transformée de fourrier des deux échantillons à confirmer la formation de Al_2O_3 par la formation des liaisons caractéristiques à base de nitrate d'aluminium. On peut dire aussi qu'on remarque l'apparition du composé AlCrO_3 de façon assez claire mais chimiquement instable.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaborés des poudres d'alumine par voie sol-gel. Les produits finaux sont obtenus à partir de nitrate d'aluminium (précurseur), solvant (l'eau distillé), l'acide citrique et le chlorure de chrome.

La préparation des solutions s'est faite par le mélange des produits chimique cités auparavant. Le même protocole est suivi pour les deux échantillons sauf que dans le deuxième un dopage par les chlorures de chrome ont été ajoutés. Les mélanges ont été agités sous agitation magnétique d'une façon continue jusqu'à l'obtention des solutions homogène gélifiés, après la formation des deux gels on leurs a fait subir un traitement thermique avec broyage jusqu'à l'obtention de deux poudres cristallisées.

La caractérisation des gels a été faite par l'analyse thermogravimétrique (ATG).

La caractérisation des poudres d'alumine ont été faite par l'analyse microscopique et la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR). Les résultats obtenus nous ont révélés les caractéristiques suivantes :

- L'analyse microscopique a montré que : la taille des grains de la poudre Al_2O_3 dopé par Cr est plus petite que celle de Al_2O_3 pure avec une forte agglomération.
- l'analyse thermogravimétrique (ATG) à montrée que : le Al_2O_3 se cristallise à 1000°C tandis que Al_2O_3 dopé en Cr se cristallise à 1200°C .
- La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier : a confirmé la formation de Al_2O_3 dans tout les échantillons analysés par la formation des liaisons à base de l'aluminium. Tandis que le spectre FTIR de la poudre dopé par le chrome a révélé une entropie dû principalement au chrome et ça transformation à haute température (plus que celle du traitement thermique effectue à 1000°C).
- Les deux poudres obtenues après traitement thermique sont de type : Al_2O_3 et celle dopé au chrome est de type AlCrO_3
- La différence de couleur de poudres obtenues est due aux liaisons ioniques d'alumine cristallisée avec des traces de chrome Cr^{3+} .

Conclusion générale

Perspective d'avenir

Comme perspective d'avenir nous proposons de compléter notre travail par d'autres techniques de caractérisation afin de révéler les différentes propriétés de poudres obtenus, telles que la diffraction au rayon X qui permet d'avoir la structure et d'identifier les phases cristallines, le MEB qui permet d'avoir la microstructure ainsi que la taille des grains sous forme micrométrique, l'Ultra-violet pour avoir la photoluminescence de nos échantillons. Il est recommandé aussi, des traitements thermiques plus optimisé afin d'avoir une meilleur cristallisation des poudres.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] **BENIDIRI B et ALILAT S**, Effet de recuit sur les propriétés structurales et morphologiques des aérogels TiO₂ élaborés dans l'éthanol supercritique, Mémoire de master ; chimie des matériaux, université de Bejaia, 2016.
- [2] **CHELOUCHE S**, propriétés des fenêtres optiques ZnO : AL pour cellules solaires en couche minces à base de CIGS, mémoire de magister, option : Instrumentation, université Ferhat Abbas –Sétif, 19/12/2012.
- [3] **TCHENAR Y**, Synthèse et caractérisations des oxydes mixtes M_xO_y – Al₂O₃ (M = Cr, Cu, V) et de 5% RuO₂ /V₂O₅- Al₂O₃. Application à l'oxydation du cyclohexane, thèse, spécialité : catalyse et chimie fine, université de Tlemcen, 22-09-2013.
- [4] **ALLOUACHE F et AIT BAZIZE L**, Elaboration et caractérisation de aérogels monolithiques de ZnO : Ag/SiO₂ par voie sol-gel, mémoire de master, université de Bejaia-génies des procédés, 12 juin 2014.
- [5] **MAGDAIENA SOVAR M**, Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus, thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse 15 décembre 2006.
- [6] **KOURAT Dj**, Modélisation de la rupture diélectrique dans les céramiques à haute teneur en alumine soumises à des contraintes électriques, mémoire de magister, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 04/01/2012.
- [7] **SALLES N**, 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 forte, thèse, université de Bourgogne, 11 septembre 2014.
- [8] **WINTERGERST M**, Etude des mécanismes et des cinétiques de corrosion aqueuse de l'alliage d'aluminium AlFeNi utilisé comme gainage du combustible nucléaire de réacteurs expérimentaux, thèse, Université Paris XI.
- [9] **M MESSOUAF F**, Elaboration et caractérisations de l'alumine par sol-gel, Mémoire de Master, université de Bejaia, 03 Juillet 2017.
- [10] **BURTIN P**, transformation des alumines de transition en alumine alpha influence d'éléments étrangers sur la stabilité des alumine SURLA, thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 15 Novembre 1985.

Références Bibliographiques

- [11] **BELKHARCHOUCHE DJ**, Adsorption du bore par les alumines modifiées A, Mémoire de magister, université Mentouri – Constantine, 2010.
- [12] **LAZIZI H**, Influence de la variation de la température de revenu sur l'évaluation des caractéristiques mécaniques et structurales de l'alliage AL-4%Cu trempé dans un fluide à 70% H₂O et 30% d'huile soluble, Mémoire de master, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 30 /09/2013.
- [13] **BOURBIA A**, Etude de durcissement mécanique des matériaux métalliques : Al-Al₂O₃, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar –Annaba, 2010.
- [14] **DJAFRI S et DJAHNINE S**, Elaboration et caractérisation physico-chimiques de polymères de coordination de zinc et de cobalt à base de ligands rigides, mémoire de master, université de Bejaia, 2019.
- [15] **ANZAN K et ABINAN A**, caractérisation physico-chimique de quelques matériaux argileux de Côte d'Ivoire, mémoire de master, 29/11/2017.
- [16] **GUEYE M**, caractérisation par infrarouge à transformée de fourrier des réactions chimiques entre post-décharges et précurseurs organosilices : cas du 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES), thèse de doctorat, université de Lorraine, 04/04/2016.
- [17] **ABDELFETTAH R**, Préparation et Caractérisation d'un xérogel monolithique de Silice par voie sol-gel, mémoire de master, université de Bejaia, 29/06/2016.
- [18] **ELLAS N**, caractérisation de la composition Ca_{0.89}Sr_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_{0.3} synthétisé par voie sol-gel et son application comme capture d'humidité, mémoire de master, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 08/07/2018.
- [19] **TERRAS N**, Etude des propriétés électriques et diélectriques d'un composé nanolamellaire de type MAX combiné à un polymère, mémoire de master université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 03 /07/2018.
- [20] **Brinker C et J Sherer**, Sol-Gel Science. Academic Press, San Diego, 1990.

Résumé

Des gels d'alumine ont été élaborés par voie sol gel, qui est une méthode très simple, moins couteuse et efficaces, le gel d'alumine a été préparé à base de précurseur de nitrate d'aluminium. Quelques grammes de l'acide citrique ont été ajoutés pour les deux échantillons pour favoriser les réactions de condensation, plus l'acide citrique le chlorure de chrome a été ajouté pour le deuxième échantillon. Une partie des gels obtenus ont été caractérisés par l'analyse ATG.

L'autre partie des gels ont été soumises à des traitements thermiques plus le broyage à différentes températures jusqu'à l'obtention de deux poudres calcinées et cristallisées. Ensuite les deux poudres ont été caractérisées par le microscope optique et le FTIR.

La formation d' Al_2O_3 est confirmée par le FTIR où des bandes caractéristique de l'Al sont présentes. Alors que le spectre FTIR de poudre dopé par le chrome a révélé une entropie dû principalement au chrome et ça transformation à haute température (plus que celle du traitement thermique effectué à $1000^\circ C$).

Abstract

Alumina gel was synthesized by sol gel process, which is a very simple, less expensive and efficient, the alumina gel was prepared on the basis of aluminium nitrate precursor. A few grams of citric acid were added for both samples to promote condensation reactions. More citric acid, chromium chloride has been added for the second sample. Some of the gels obtained were characterized by ATG analysis.

The other part of the gels have been subjected to heat treatments and grinding at different temperatures until two calcined and crystallized powders are obtained. Then the two powders were characterized by optical microscope and FTIR

Formation of Al_2O_3 is confirmed by the FTIR where the characteristic bands of Al are present. While the FTIR spectrum of powder doped with chromium, revealed mainly due to chromium and this transformation at high temperature (more the heat treatments carried out at $1000^\circ C$).