



N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

AZRI Nesrine

THEME

Détermination des paramètres cinétiques de déshydratation de la boehmite

Soutenu le : 23/06/2013

Devant le jury composé de :

M. IBRIR	M.C.B	Université de M'sila	Président
H. BELHOUCHE	M.C.A	Université de M'sila	Rapporteur
H. MAKRI	M.A.A	Université de M'sila	Examineur

Promotion Juin 2013

Dédicace

Mes remerciements vont tout d'abord à Dieu Tout puissant pour m'avoir donné la volonté, la patience et le courage de réaliser ce modeste travail.

Je dédie ce travail à mon père Layachi, ma mère Malika.

Je dédie :

A mon sœur et mes frères : Hadjer, Fateh, Abdalleh.

Je dédie : Adam et Akram.

A toute ma famille.

A mes amies: Aïcha, Sarah, Merzaka, Soumia, Saïda, Samia, Naana, Assia, Imane, Mouna.

A tous les étudiants de physique.

A tous ceux qui m'aiment.

Remerciements

Je remercie tout d'abord dieu le tout puissant de m'avoir donné la foi, l'amour et la force pour accomplir ce travail.

*Je suis très heureuse de témoigner ma profonde estime à mon encadreur Monsieur **H. Belhouchet**, Maître de conférences à l'Université de M'sila, qui a assuré la direction de mon travail à travers ses orientations et son aide dans la réalisation de ce travail.*

*Je remercie vivement Monsieur **M. Ibrir**, Maître de conférences à l'Université de M'sila qui m'a fait l'honneur de présider le jury et juger mon travail.*

*J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur **H. Makri**, Maître assistant à l'Université de M' sila, pour avoir accepté de juger ce travail.*

Un très grand et très spécial merci à mon père et ma mère. Enfin, je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Remerciements.....	i
Table des matières.....	ii
Introduction.....	1
<u>Chapitre I : étude de référence</u>	
I.1-Hydroxydes d'aluminium	2
I.1.1-Trihydrates d'alumine $Al(OH)_3$	2
I.1.2-Monohydrates d'alumine $AlO(OH)$	2
I.1.3-Eau de constitution.....	2
I.1.4-Boehmite (γ - $AlOOH$).....	3
I.1.5-Calcination des alumines hydratées.....	5
I.2-Détermination des paramètres cinétiques par analyse thermique.....	7
I.2.1-Introduction	7
I.2.2-Les analyses thermiques.....	8
I.2.2.1-Analyse thermique différentielle (ATD)	8
I.2.2.2-Analyse thermogravimétrique (ATG).....	8
I.2.2.3-Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	8
I.2.2.4-La dilatométrie	8
I.2.3-Cinétique de la réaction et l'énergie d'activation.....	8
I.2.3.1-Conditions isothermiques.....	9
I.2.3.2-Conditions anisothermiques.....	10
<u>Chapitre II : Matériaux et procédure expérimental</u>	
II.1-Elaboration	13
II.1.1-Poudres de dépôts utilisés.....	13
a) poudre de boehmite.....	13
b) poudre de zircon.....	14
II.1.2-Préparations des échantillons.....	14
II.1.3-Broyage et homogénéisation	14
II.1.4-Séchage et tamisage.....	15
II.2-Méthodes de caractérisation.....	15
Caractérisation physico-chimiques et microstructural.....	15
II.2.1-Analyse thermique différentielle et thermogravimétrique.....	15
II.2.2-Diffraction des rayons X	16

Chapitre III : résultats et discussion

III.1- Caractérisation de la Boehmite.....	18
III.1.1- Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie.....	18
III.2- Etude par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie.....	21
III.2.1- Etude par analyse thermogravimétrie.....	22
III.2.2- Etude par analyse thermique différentielle.....	23
III.3- détermination des paramètres cinétiques.....	24
III.3.1- détermination des paramètres cinétiques par analyse thermogravimétrie.....	25
III.3.2- détermination des paramètres cinétiques par analyse thermique différentielle.....	32
Conclusion.....	42
Tableau de symbole	43
Bibliographie.....	44

Introduction

A coté des utilisations classiques des céramiques, de nouveaux domaines d'emploi sont apparus pour les céramiques dites techniques ou spéciales. Leurs fonctions sont définies par leurs propriétés qui sont-elles mêmes fonction de leurs microstructures fixées par les conditions d'élaboration. On les 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....

Les caractéristiques physiques, chimiques et mécaniques des matériaux céramiques sont différentes à celles des autres matériaux métalliques et polymériques. Ces caractéristiques nous permettent d'utiliser ces matériaux dans notre vie quotidienne. Parmi les meilleurs caractéristiques des céramiques on distingue : température de fusion plus élevée, coefficient de dilatation thermique très faible, stabilité chimique (corrosion) et l'isolation thermique.

L'objectif principal, de ce travail, est la détermination des paramètres cinétiques de déshydratation de boehmite. Le second objectif est de connaître l'effet de l'ajout de zircon sur la déshydratation de boehmite.

Ce travail est divisé en 3 chapitres principaux :

Le premier chapitre est consacré à un rappel bibliographique concernant les alumines hydratées (gibbsite, boehmite et les alumines de transitions...). Un soin particulier est apporté à la compréhension des transformations de phases de ces alumines. Nous avons présenté les différentes méthodes de calcul de l'énergie d'activation et d'autres paramètres cinétiques dans des conditions isothermiques et anisothermiques.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les matières premières et les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail.

Dans le chapitre trois, nous analysons les résultats expérimentaux et l'effet de zircon sur la déshydratation de boehmite.

Enfin, nous concluons ce mémoire par les points essentiels auxquels on a abouti et par les perspectives qu'elle ouvre d'un point de vue scientifique et industriel (les applications).

Chapitre I :
Étude de Bibliographie

I.1-Hydroxydes d'aluminium**I.1.1- 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 (Al₂O₃.3H₂O ou Al(OH)₃) telles que : la gibbsite (hydrargilite) 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 formant 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 la séquence de ces feuilletts.

I.1.2- Monohydrates d'alumine (AlOOH)

Les systèmes cristallins d'alumine monohydratée ou oxyhydroxydes (Al₂O₃.H₂O ou AlOOH), sont au nombre de deux : la boehmite γ -AlOOH et le diaspre α -AlOOH. A ces structures il faut ajouter les deux formes synthétiques de gel amorphe et de gel de pseudo-boehmite.

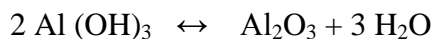
Les trihydroxydes se décomposent à partir de 200°C, les oxyhydroxydes à partir de 450°C pour donner des alumines de transition. Au delà de 1100°C, les alumines de transition se transforment en oxyde ou alumine calcinée. Au-delà de 1600°C, l'alumine calcinée compactée se densifie en un bloc continu (frittage) 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.

I.1.3- Eau de constitution

En fait, il s'agit non pas de molécules d'eau mais de groupements OH intégrés dans la structure cristalline et liés à la composition chimique du composé. 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 [1]. Cette destruction de la molécule primitive peut conduire à un équilibre monovariant tel que :



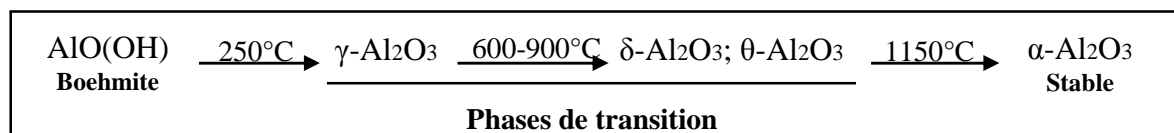
I.1.4- Boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$)

Le nom de Boehmite a été donné par J. de Lapparent à ce monohydrate, en l'honneur du chimiste allemand Boehme qui l'avait obtenu au laboratoire. De Lapparent a observé le minéral en question dans de nombreux matériaux [2].

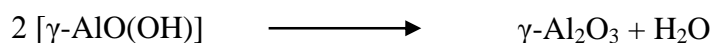
La boehmite cristallise dans la phase orthorhombique ($\gamma\text{-AlOOH}$, groupe spatial : Cmc₂m : a=2,87 Å, b=12,20 Å, c=3,69 Å).

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 [3].

Les phases de transitions formées lors du chauffage de la boehmite sont généralement les suivantes :



Pendant la 1^{ère} étape, lors de la formation de l'alumine de transition γ , il y a déshydratation de la boehmite ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) par combinaison des groupes OH à la surface de chaque couche atomique suivant la réaction ci-dessous:



Cette déshydratation de la boehmite est topotactique, c'est-à-dire que la structure du cristal se transforme sans destruction de la morphologie du cristal d'origine. Les deux autres alumines de transition (θ et δ) sont obtenues par réorganisation des cations et sont très similaires en structure. Elles sont aussi toutes deux, obtenues de manière topotactique mais avec des changements dans la structure de la porosité de manière à accommoder la densification [3].

Les densités des alumines de transition (3.67, 3.65 et 3.58 g/cm³ respectivement pour γ , δ et θ) et de la boehmite (3.07 g/cm³) sont inférieures à celle de l'alumine- α (3.99 g/cm³) [3].

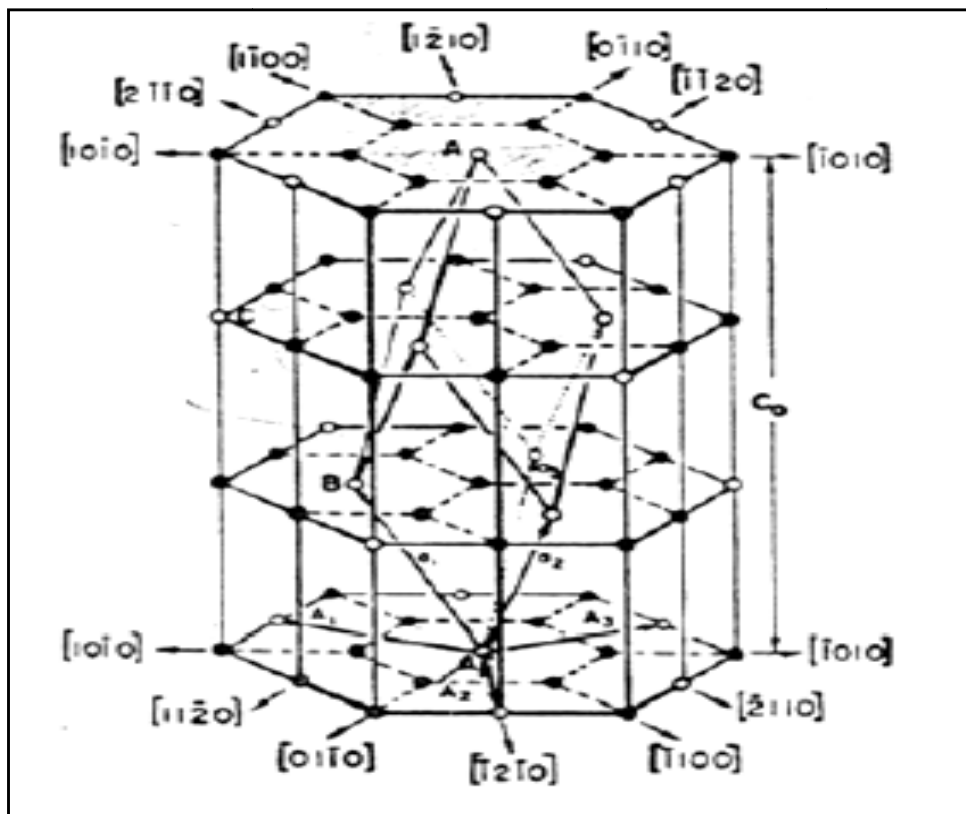


Figure (I.1) : maille élémentaire de la structure rhomboédrique et maille hexagonale de l'alumine (α).

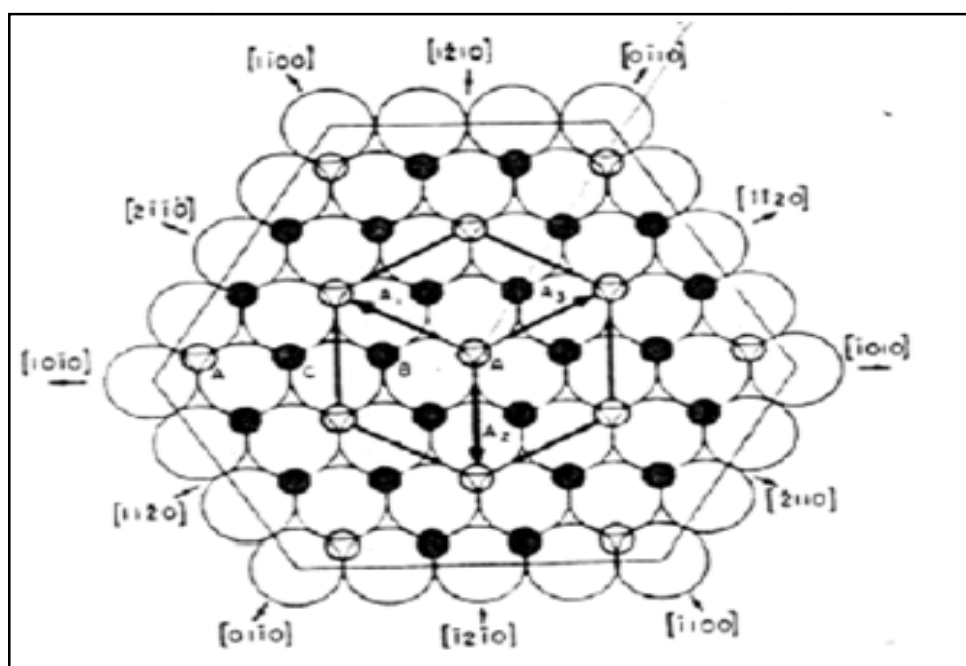


Figure (I.2) : plan de base de la structure de l'alumine (α).

I.1.5- Calcination des alumines hydratées

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 ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) est le seul hydrate qui conduit directement à l'alumine α vers 500°C [4]. 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. L'augmentation de la surface spécifique au-dessus de $175\text{ m}^2/\text{g}$ de l'alumine stabilisera la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [5]. 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 [6]. Un pré traitement de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) 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 [6].

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 [7]: 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 [8].

En général, les alumines de transitions ont des structures mal cristallisées et moins connues. Leurs caractéristiques structurales sont comme suit:

Les phases χ -Al₂O₃ et κ -Al₂O₃ contiennent des atomes d'oxygène qui forment des structures hexagonales compactes. La phase χ -Al₂O₃ est représentée par des pics diffus (bombage) du spectre de diffraction des rayons X et contient un grand nombre de défauts d'empilement [9].

Les phases γ -Al₂O₃, δ -Al₂O₃ et θ -Al₂O₃ 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 -Al₂O₃ (calcination à 450°C), δ -Al₂O₃ (calcination à 750°C) et θ -Al₂O₃ (calcination à 1000°C) [9].

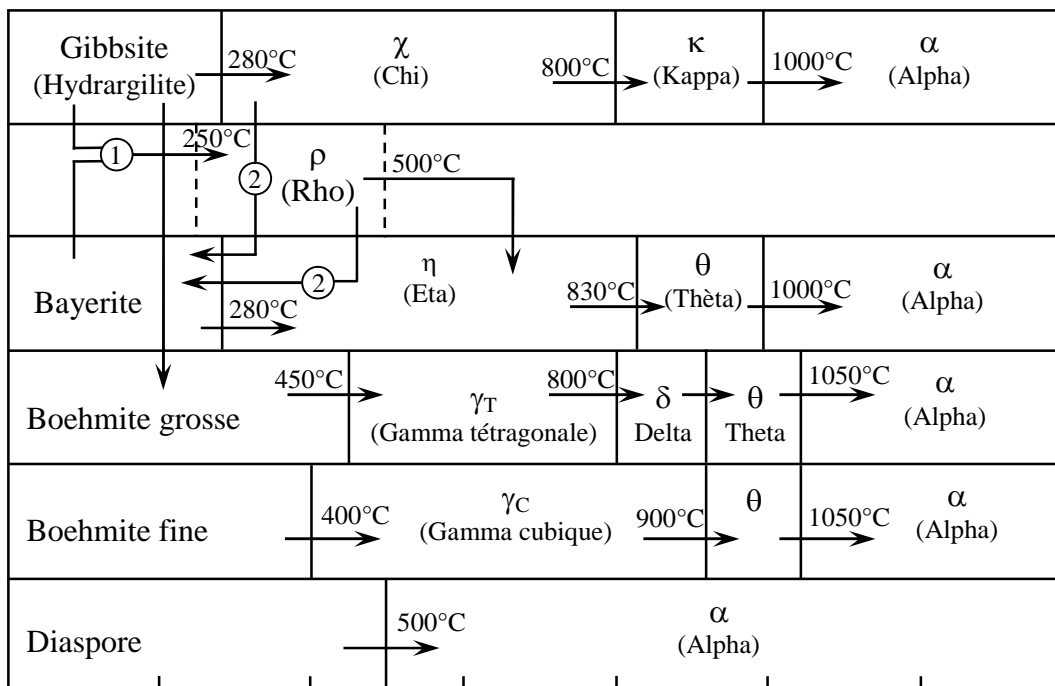
La transformation de la gibbsite suit deux chemins :

- a) En passant par la boehmite (60-300°C), γ -Al₂O₃ (500-850°C), δ -Al₂O₃ (850-1050°C) et θ -Al₂O₃ (1050-1150°C).
- b) En passant par χ -Al₂O₃ (300-500°C) et κ -Al₂O₃ (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 figure I.3 résume les différentes transformations microstructurales selon les conditions expérimentales [5].



- ① Décomposition sous vide ou décomposition « flash ».
- ② Alumines Chi et Rho se réhydratent en bayerite.

Figure (I. 3) : Séquences de déshydratation sous air des oxydes d'aluminium hydratés [5].

I.2- Détermination des paramètres cinétiques par analyse thermiques

I.2.1- Introduction :

Plusieurs méthodes ont été proposées pour déterminer les paramètres cinétiques tel que l'énergie d'activation E_a , le facteur pré-exponentielle et le paramètre de croissance morphologique (n). Parmi ces méthodes on distingue deux types : Les premiers sont basées sur les moyens d'investigation tels que: l'ATD, ATG, DSC, Dilatométrie, DRX, et la densité et les deuxièmes sont basées sur les équations de calculs tels que: l'équation de Johnson-Mehl-Avrami (JMA), l'équation de Kissinger, l'équation de Matusita, et l'équation d'Ozawa. L'énergie d'activation nous permet de comprendre la cinétique de réaction et les mécanismes de frittage, donc on peut contrôler la taille des grains, la morphologie et les propriétés mécaniques, diélectriques et optiques des matériaux frittés.

I.2.2- Les analyses thermiques :**I.2.2.1- Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence en fonction de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Toute transformation est détectable pour toutes les catégories de matériaux.

I.2.2.2- Analyse Thermogravimétrique (ATG) :

La thermogravimétrie est une technique mesurant la variation de masse d'un échantillon Lors qu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse ou un gain de masse.

I.2.2.3- Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

L'analyse calorimétrique différentielle, est une technique déterminant la variation de flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Lors d'une chauffe ou d'un refroidissement, toute transformation intervenant dans un matériau est accompagnée d'un échange de chaleur. La DSC permet de déterminer la température de cette transformation et d'en quantifier la chaleur.

I.2.2.4- La dilatométrie :

La dilatométrie est une technique de mesure du changement d'une dimension linéaire d'un échantillon lors d'un cycle thermique programmé. En principe, elle donne également accès au changement de volume d'un échantillon soumis à un programme thermique, à travers une combinaison appropriée des mesures linéaires.

I.2.3- Cinétique de la réaction et l'énergie d'activation :

On peut déterminer les paramètres cinétiques et l'énergie d'activation (E_a) par diverses méthodes en utilisant des conditions isothermes ou anisothermes. La méthode anisothermique est plus facile expérimentalement que la méthode isothermique. Sous des conditions anisothermes, les courbes obtenues par ATD ou DSC sont utilisées pour déterminer l'énergie d'activation E_a en utilisant différentes vitesses de chauffe. Plusieurs équations mathématiques sont proposées pour le calcul de E_a , l'équation de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) et la méthode de Kissinger [10] sont les plus souvent utilisées. Il est bien connu que l'évolution de chaleur dans une petite durée soit

directement proportionnelle au nombre de mole réagit. La surface A_T entre le pic et la ligne de base à n'importe quel instant donné est proportionnelle au taux de réaction [11]. La température T_p (la température au maximum de pic) dépend de la vitesse de chauffage ($\phi (= \frac{dT}{dt})$).

I.2.3.1- Conditions isothermiques :

L'équation de Johnson-Mehl-Avrami (JMA) exprime le taux de phase transformée x en fonction du temps de maintien isotherme t à une température T [12,13] Elle s'énonce par la relation :

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (1)$$

Telle que :

x : Fraction de volume cristallisé au bout du temps t .

n : l'exposant d'Avrami.

k : Constante de vitesse de réaction dépend de la température et donné par la relation d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

Où :

E : Energie d'activation.

T : Température isothermique (kelvin).

R : Constante de gaz parfait.

K_0 : Coefficient d'oscillateurs atomiques.

L'équation (1) peut être exprimée par:

$$\ln(-\ln(1-x)) = n\ln(k) + n\ln(t) \quad (3)$$

A une température donnée, on peut déterminer les valeurs de n et k des conditions anisothermes à partir de la pente de $\ln(-\ln(1-x))$ en fonction $\ln(t)$ en utilisant l'équation (3). L'énergie d'activation E_a et le coefficient d'oscillations K_0 ont été calculée à partir de la pente de $\ln k$ en fonction de $1/T_p$.

La vitesse de cristallisation peut donner par la relation suivante [13]:

$$\frac{dx}{dt} = Kf(x) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(x) \quad (4)$$

Après la substitution de la fonction logarithmique on trouve :

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln\left[k_0 n (-\ln(1-x))^{\frac{n-1}{n}} (1-x)\right] - \frac{E}{RT} = \ln(K_0 f(x)) - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Ligero et al. [14] ont proposés une méthode mathématique pour des conditions anisothermes. Le taux de cristallisation x à une température T donnée varie avec la vitesse d'échauffement, ainsi que les courbes dx/dt en fonction de T sont différentes. Si on choisit la même valeur de x dans chaque essai en fonction de la vitesse d'échauffement, on trouve des fonctions linéaire entre (dx/dt) et $1/T$. La pente de ces courbes donne l'énergie d'activation. A partir des courbes de $\ln(k_0 f(x))$ en fonction x , on peut choisir des paires de cristallisation x_1 et x_2 vérifiant la condition suivante [12] :

$$\ln[k_0 f(x_1)] = \ln[k_0 f(x_2)] \quad (6)$$

On trouve :

$$\ln(1-x_1) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_1)] = \ln(1-x_2) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x_2)] \quad (7)$$

On peut calculer (n) à partir de l'équation (7) [12]:

$$n = \frac{\ln[\ln(1-x_2) \ln(1-x_1)]}{\ln[(1-x_2)\ln(1-x_2) (1-x_1)\ln(1-x_1)]} \quad (8)$$

On peut déterminer le facteur d'oscillation atomique (k_0), on utilisant l'équation suivante [12] :

$$\ln[k_0 f(x)] = \ln(k_0 n) + \ln(1-x) + \frac{n-1}{n} \ln[-\ln(1-x)] \quad (9)$$

I.2.3.2- Conditions anisothermiques :

On peut calculer l'énergie d'activation en utilisant l'ATD, la température est variée linéairement avec le temps, donc cette température peut être exprimée en fonction de la vitesse d'échauffement comme suit [12]:

$$T = T_0 + \int \emptyset dt \quad (10)$$

Où :

T_0 : Température initiale.

T : Température après un temps t .

\emptyset : Vitesse d'échauffement ($\emptyset = dT/dt$).

K varie avec le temps, alors l'équation (1) devienne comme suit :

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{k(T - T_0)}{\phi} \right]^n \right\} \quad (11)$$

Les températures au maximum de réactions correspondent la température du pic. La vitesse de cristallisation ($\frac{dx}{dt}$) est donnée par la relation suivante [10]:

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial X}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_t + \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (12)$$

Il est bien connu que l'évolution de chaleur dans une petite durée soit directement proportionnelle au nombre de mole réaction. La surface A_T entre le pic et la ligne de base à n'importe quel instant donné est proportionnelle au taux de réaction [14].

On peut déterminer l'énergie d'activation E_a et k à partir de la pente et l'intersection de $\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right)$ en fonction de $1/T_p$, respectivement.

La valeur de l'exposant d'Avrami, n est déterminé à partir de la forme de l'endotherme de cristallisation et est liée à T_p comme suit [15,16].

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \frac{T_p^2}{E_a / R} \quad (13)$$

Où ΔT est la largeur à demi-hauteur de pic.

Une autre approximation est proposée par Kissinger, cette méthode est souvent utilisée pour déterminer l'énergie d'activation [10]:

$$\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right) = - \frac{E}{RT_p} + C \quad (14)$$

Pour tout phénomène cinétique thermodynamiquement activé et satisfaisant ce loi, le tracé de $\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T_p}$ est une ligne droite dont la pente permet la détermination de l'énergie d'activation du phénomène.

Matusita et al. [17,18] ont proposés des changements sur l'équation de Kissinger comme suit :

$$\ln \left(\frac{\phi^n}{T_p^2} \right) = - \frac{mE}{RT_p} + Con \quad (15)$$

Où :

n est le paramètre d'Avrami et m le facteur numérique qui dépend la dimensionnalité de croissance des particules. En trace $\text{Ln}\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right)$ en fonction de $1/T_p$, on obtient une ligne droite sa tangente donne la valeur de m .

Cette équation est applicable spécialement dans les traitements thermiques non isothermes (anisotherme).

Chapitre II :
Matériaux et procédure expérimental

II.1- Elaboration

II. 1. 1 - Poudres de départs utilisées

a) Poudre de boehmite

Dans cette étude, nous avons principalement utilisé comme poudre de départ une alumine monohydratée (boehmite : AlOOH) de couleur blanche rosâtre. Elle est commercialisée par la société algérienne (Diprochim). Sa morphologie présente une répartition régulière où les agglomérats les plus gros sont formés par des gros grains ($\sim 10 \mu\text{m}$). La taille moyenne de cette poudre est de l'ordre de $70 \mu\text{m}$ (figure II.1). La densité absolue de la poudre brute de boehmite est de $3,07 \text{ g/cm}^3$. Cette poudre de boehmite est obtenue par déshydratation partielle de gibbsite.

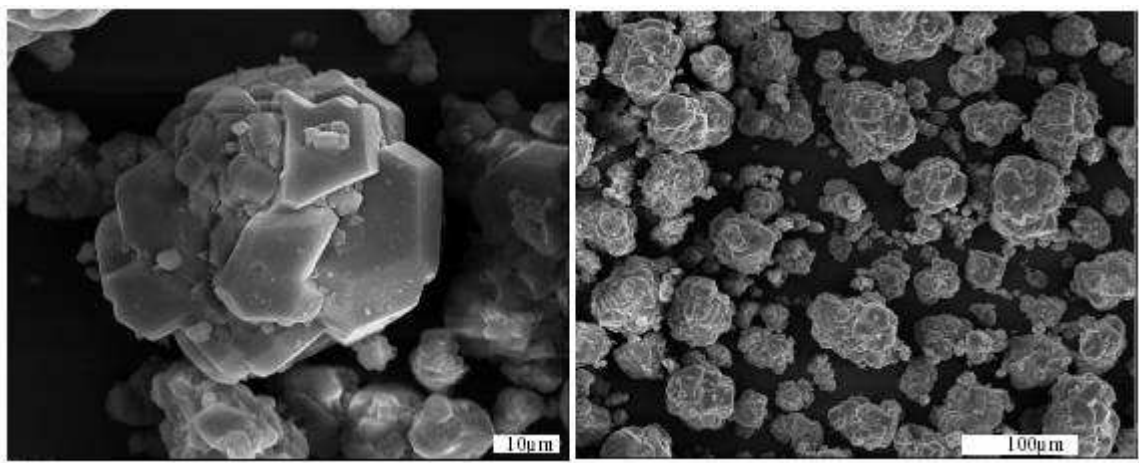


Figure (II.1) : Morphologie de la poudre brute de boehmite.

Eléments	Boehmite	Zircon
Al_2O_3	88.34	-
ZrO_2	-	63.50
SiO_2	3.86	35.50
F	0.897	-
Na_2O	0.34	-
CaO_2	0.18	-
Fe_2O_3	0.096	0.08
TiO_2	0.08	0.10
K_2O	0.07	-
HfO_2	-	1.50
Eau de structure	06	

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

b) Poudre de zircon

Le zircon choisi pour cette étude est micronisé. Il est fourni par Moulin des Près (Société Française). La morphologie de cette poudre est irrégulière. Le diamètre moyen des granules est, dans ce cas, voisin de 1,5 μm (figure II.2). La densité absolue de cette poudre est de 4,422 g/cm^3 . Le tableau 1 donne la composition chimique de cette poudre.

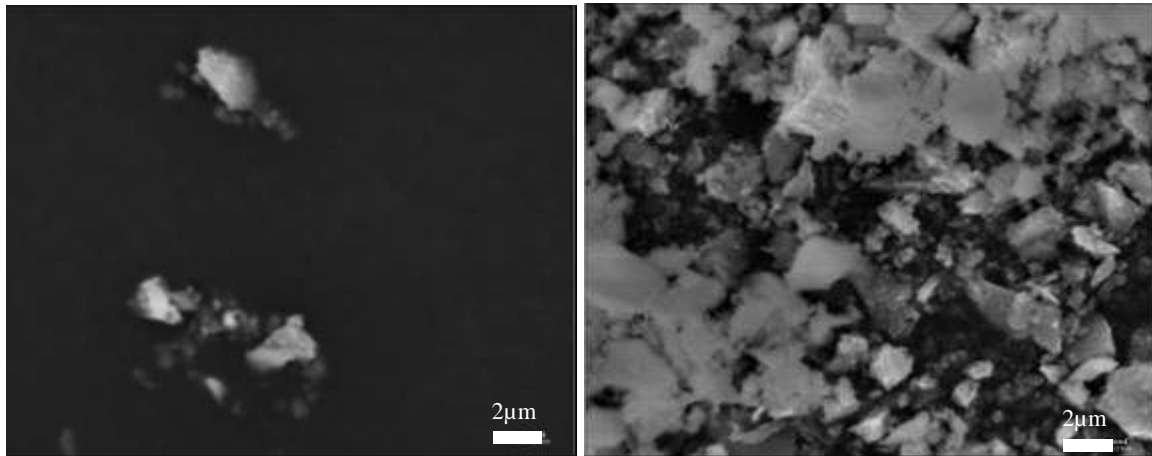


Figure (II.2): Morphologie de la poudre de zircon.

II. 1. 2 - Préparations des échantillons :

Pour éviter toute réagglomérations des particules au cours du broyage et pour obtenir une distribution homogène des poudres, nous avons utilisé un dispersant (acide polyméthacrylique *PMAA-NH₄*, de nom commercial Darvan C et de poids moléculaire 10000-16000 Daltons). Dans un premier temps, les dispersants sont dissous dans de l'eau dont le pH est ajusté à la valeur appropriée, puis la solution étant maintenue sous agitation, la poudre est ajoutée progressivement en contrôlant régulièrement le pH. Une électrode spéciale est utilisée afin d'éviter les phénomènes de blocage d'électrode qui se produisent avec les suspensions épaisses et pâteuses. Les vieillissements sont réalisés sous agitation dans des bécchers couverts, avec des réajustements fréquents du pH.

II. 1. 3 - Broyage et homogénéisation

La poudre de boehmite a été broyées par voie humide, durant 3h, à l'aide d'un broyeur à attrition en raison de sa grande efficacité comparée aux autres moyens de broyage accessibles au laboratoire. Le but est de réduire et d'homogénéiser les tailles de grains des poudres afin d'augmenter leur surface spécifique et d'améliorer ainsi le frittage des compacts.

L'appareillage utilisé est un attriteur de laboratoire « Attritor de NETZSCH type PE 075 ». Les proportions poudre/billes/solvant sont : 50 g de poudre pour 92 ml d'eau et 500 g de billes d'alumine ($\varnothing \approx 1,5-2,5$ mm). L'ensemble est disposé dans une jarre en téflon de 500 ml de contenance maximale. Le broyage est effectué à une vitesse de 300 tours par minute.

L'homogénéisation des mélanges (boehmite+zircon) est effectuée dans un mélangeur à rouleaux à vitesse réglable, durant 20 heures, dans les mêmes conditions qu'auparavant. Les rouleaux entraînent des jarres en polyéthylène (2 litres) contenant la barbotine et les billes en alumine. Les proportions poudre/billes/solvant sont : 100 g de poudre pour 220 ml d'eau et 1000 g de billes d'alumine ($\varnothing \approx 1,5-2,5$ mm). Un variateur de vitesse permet d'obtenir la vitesse de rotation adaptée à un mouvement efficace des billes.

Dans les deux cas de broyage, 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.

II. 1. 4 - Séchage et tamisage

Une fois le broyage terminé, nous avons étuvé les suspensions à 110°C pendant 24h pour leur séchage total. Ensuite, les poudres sont broyées manuellement dans un mortier puis tamisées (ouverture du tamis $\varnothing < 0.61$ μm). Ces deux étapes permettent d'éliminer les gros agglomérats.

II.2 - Méthodes de caractérisation

Caractérisation physico-chimique et microstructurale

II. 2. 1 - Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

Cette étude a été effectuée à l'aide d'un appareil *SETARAM TGA 92*. Les mesures sont réalisées sous air entre l'ambiante et 1600°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.

II.2.2 - Diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir des différents échantillons ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre RIGAKU DENKI type TR 53, équipé d'un anticathode de cuivre avec un filtre de nickel (rayonnement Cu K_α , $\lambda=1,5405\text{\AA}$) 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.

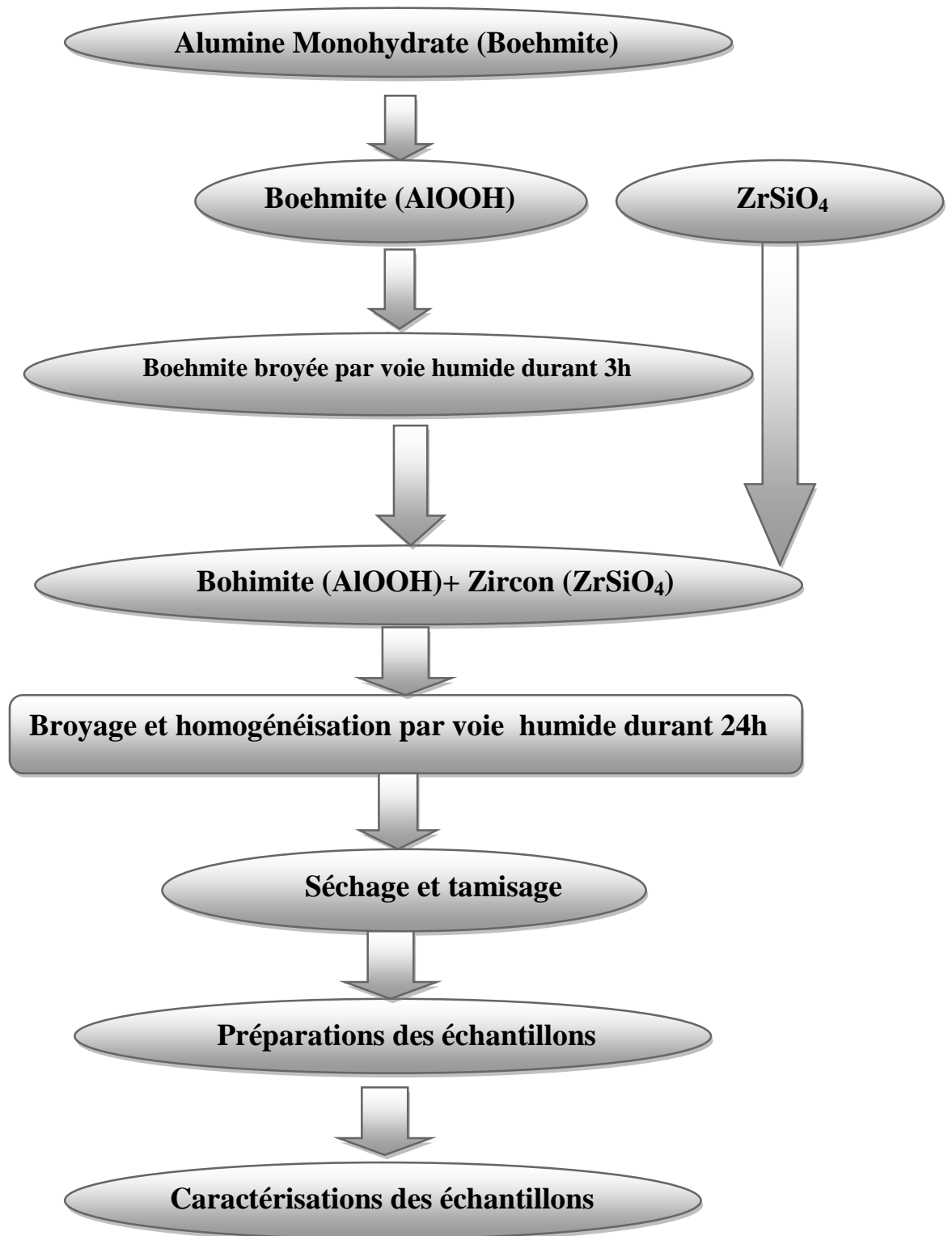


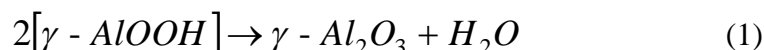
Figure (II.3): Organigramme de préparation des échantillons.

Chapitre III :
Résultats et discussion

III.1. Caractérisation de la Boehmite

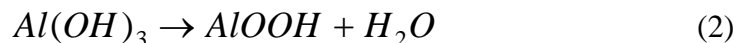
III.1. 1- Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie :

Les courbes d'analyse thermique différentielle (5°C/min) représentées sur les figures III-1 et III-2 présentent plusieurs pics correspondant à des changements de structure cristalline. Le premier pic endothermique, observé vers 530°C est attribué à la décomposition des monohydrates (boehmite) pour former une phase de transition γ -Al₂O₃. Ce pic est accompagné d'une forte perte de masse associée au départ de molécules d'eau de AlOOH selon la réaction :



Le deuxième pic exothermique, vers 1080°C, est associé à la transformation de la phase δ -Al₂O₃ vers la phase θ -Al₂O₃. Celui-ci ne s'accompagne d'aucune perte de masse. On voit aussi un pic exothermique vers 1210°C qui est dû au changement rapide de la structure sans perte de masse. Cette transformation est induite par l'apparition de la phase α -Al₂O₃.

Par contre dans le cas de la boehmite broyée, on note la présence après broyage d'un pic vers 290°C associé à la décomposition du trihydrate (gibbsite) reformé lors du broyage, qui s'accompagne d'une perte de masse liée au dégagement de molécules d'eau de Al(OH)₃ selon :



Le pic endothermique apparu à 500°C est causé par la décomposition du boehmite pour former une phase de transition (γ -Al₂O₃) [19], en dégageant encore d'autres molécules d'eau de AlOOH selon :



Le pic exothermique observé à 1080°C est dû au changement rapide de la structure sans perte de masse. Cette transformation est induite par l'apparition de l'alumine- α [19].

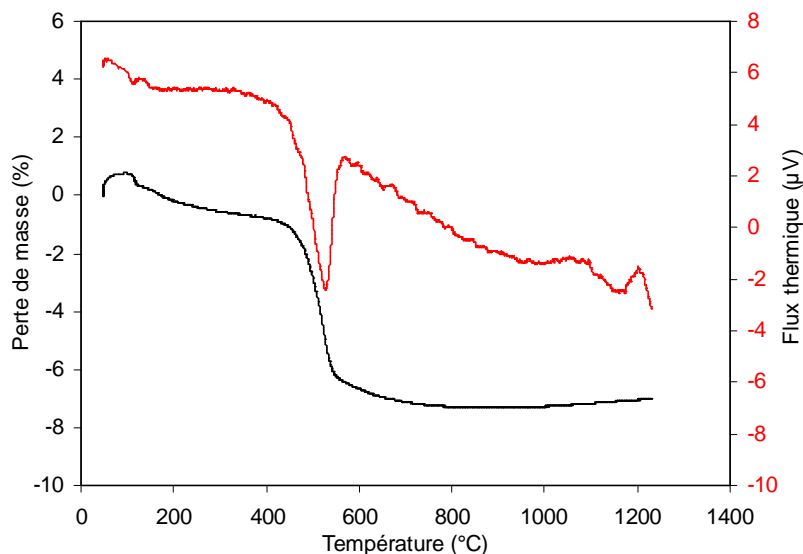


Figure (III-1) : Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique de la boehmite brute.

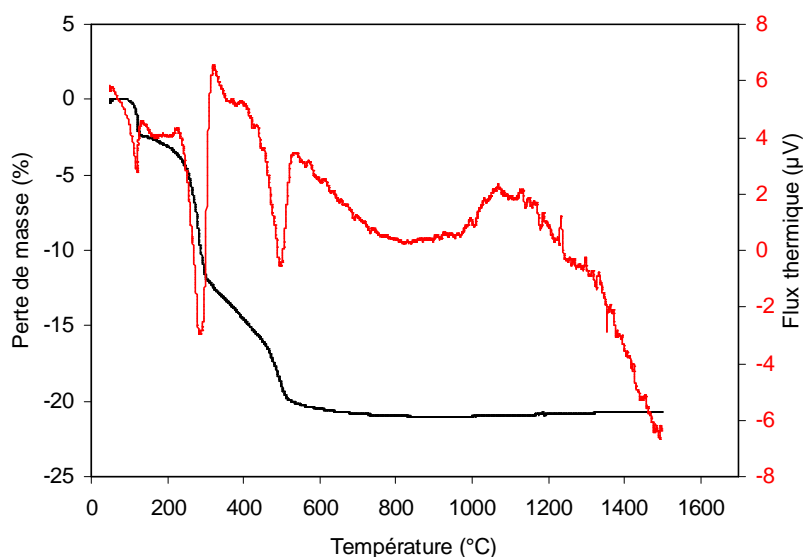


Figure (III-2) : Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique de la boehmite broyée.

Afin de confirmer cette hypothèse (la réhydratation partielle de la boehmite), une analyse par diffraction des rayons X de poudre broyée dans l'eau et dans l'éthanol a été réalisée à la température ambiante (figure III-3 et III-4). On observe également des raies supplémentaires correspondant à la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) dans le cas de la poudre broyée dans l'eau. Par contre on ne voit que les raies de la boehmite dans le cas de la poudre broyée dans l'éthanol. La présence de la gibbsite confirme une réhydratation partielle de la boehmite lors du broyage humide (l'eau).

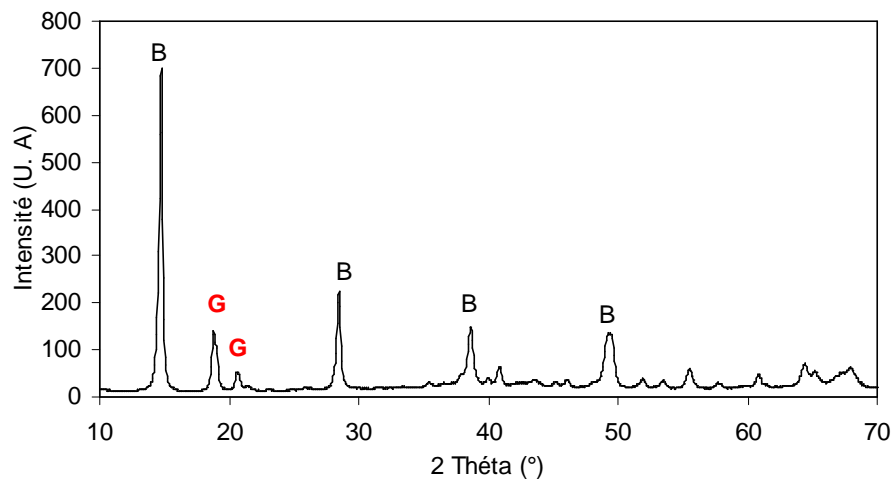


Figure (III-3) : Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de la boehmite broyée dans l'eau : B : boehmite, G : gibbsite.

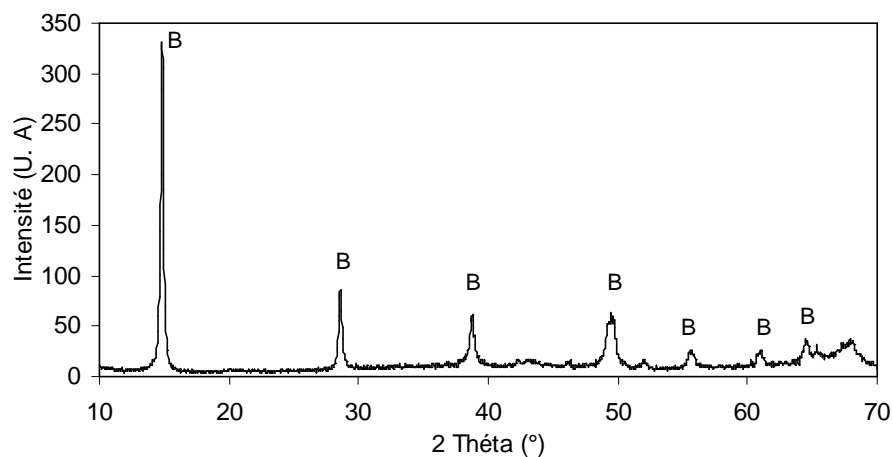


Figure (III-4) : Spectres de diffraction des rayons X enregistrés à partir de la boehmite broyée dans l'éthanol : B : boehmite.

III.2- Etude par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie :

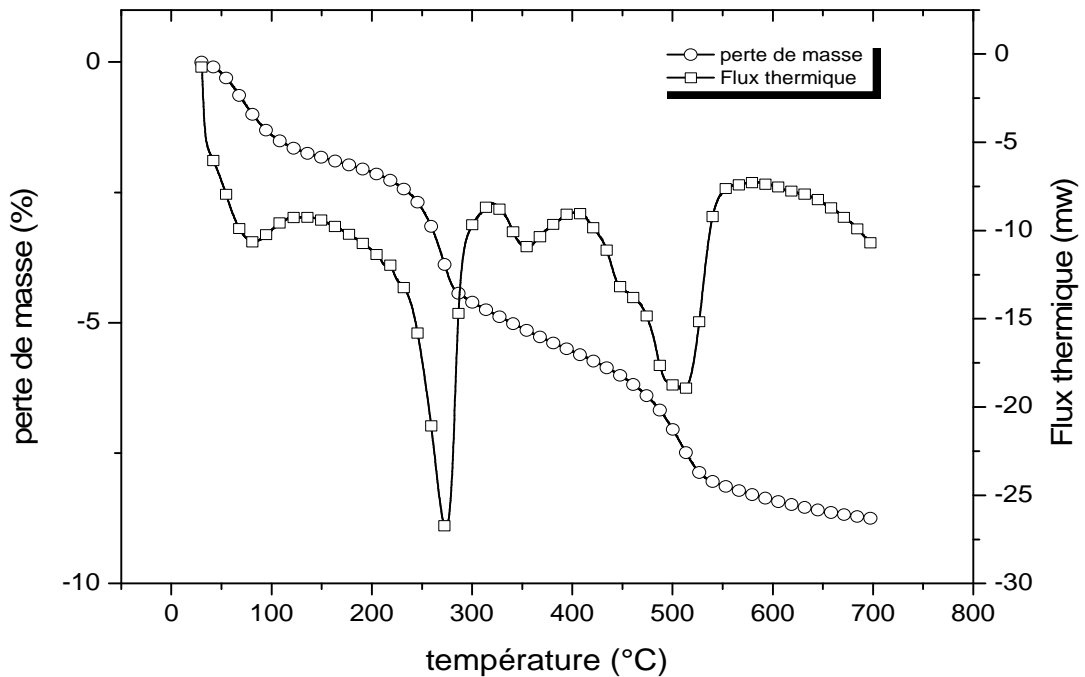


Figure (III-5) : Courbes d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie du mélange 40%B + 60%ZS.

Sur la courbe d'analyse thermique différentielle du mélange Boehmite + Zircon (figure III.5) on observe deux pics endothermiques successifs. Le premier pic apparaît à 275°C est attribué à la décomposition des hydrates (déshydratation de la gibbsite $Al(OH)_3$ reformé après broyage. Le second pic endothermique apparaît à 500°C. Il est causé par la décomposition du monohydrate (boehmite), en dégageant encore plus d'eau de structure. Cette réaction à la formation de la phase de transition (γ) [20].

L'analyse thermogravimétrie (figure III.5) confirme la perte de l'eau de structure en deux étapes (figure 5). La première étape a lieu entre 240°C et 300°C. Elle est évaluée à 2.5%. Elle correspond à la transformation du trihydrate reformé pendant le broyage en monohydrate. Cette perte de masse confirme la réhydratation de Boehmite pendant le broyage. La deuxième perte de masse s'effectue d'une manière plus régulière dans l'intervalle 460–530°C. Elle est engendrée par la transformation microstructurale du monohydrate en alumine de transition (γ).

Plusieurs mélanges ont été préparés en faisant varier le pourcentage de boehmite de 30% à 70% avec un pas de 10, ces compositions ont été notées comme suit : B30, B40, B50, B60 et B70.

Symbole	Boehmite (B %)	Zircon (ZS %)
30 B	30 % B	70 % ZS
40 B	40 % B	60 % ZS
50 B	50 % B	50 % ZS
60 B	60 % B	40 % ZS
70 B	70 % B	30 % ZS

III.2.1-étude par analyse thermogravimétrique

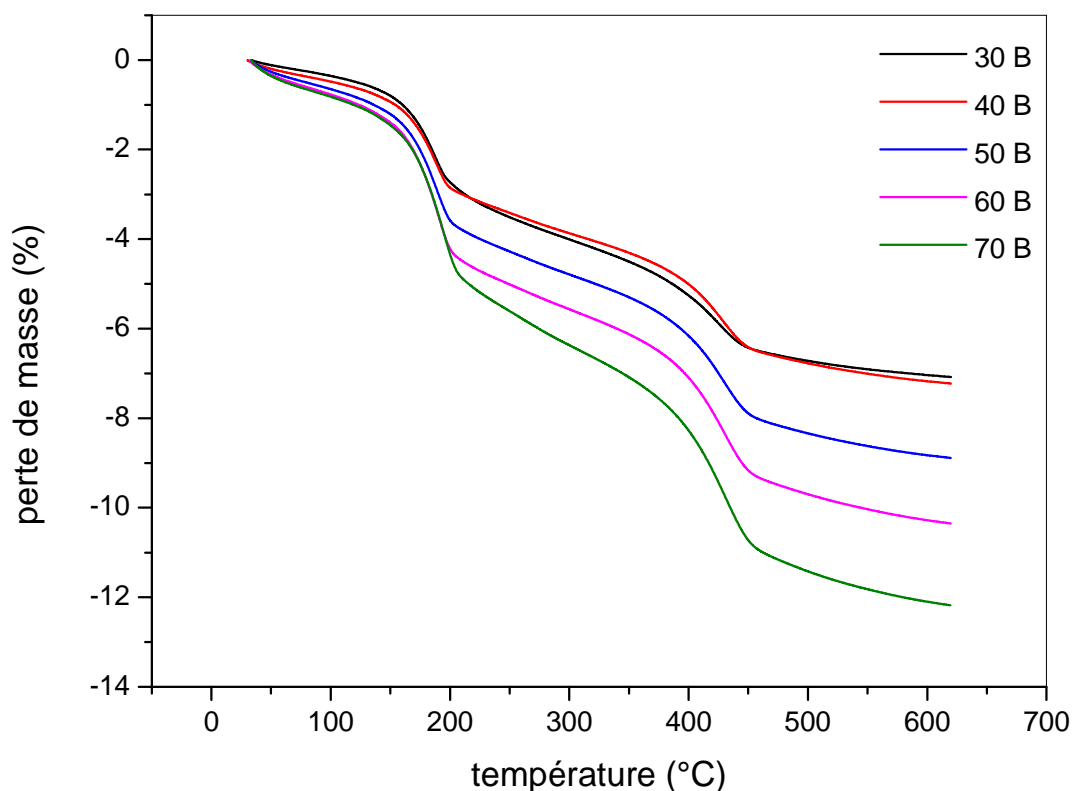


Figure (III-6) : Courbes d'analyse thermogravimétrique des mélanges X% Boehmite+Y% zircon.

Échantillons	Perte de masse (%)	
	PIC (1)	PIC (2)
30 % B + 70 % ZS	2,441 %	1,796 %
40 % B + 60 % ZS	2,027 %	1,878 %
50 % B + 50 % ZS	2,694 %	2,292 %
60 % B + 40 % ZS	3,185 %	2,654 %
70 % B + 30 % ZS	3,569 %	3,26 %

Tableau (III .1) : Valeurs de perte de masse pour différents mélanges X%Boehmite+Y%Zircon.

La figure (III.6) montre les courbes d'analyse thermogravimétrie des mélanges X%Boehmite+Y%Zircon, on peut remarquer que pour chaque courbe il y a deux étapes de perte de masse. La première étape a lieu entre 240°C et 300°C. Elle est évaluée entre 2.4 et 3.6%, elle correspond à la transformation du trihydrate reformé pendant le broyage en monohydrate. Cette perte de masse confirme la réhydratation de Boehmite pendant le broyage. La deuxième perte s'effectue d'une manière plus régulière dans l'intervalle 460-530°C. Elle est engendrée par la transformation microstructurale du monohydrate en alumine de transition (γ).

On remarque que la perte de masse augmente au fur et à mesure que le taux de boehmite augmente (tableau III.1). On peut conclure que l'addition de zircon n'effectue pas sur la déshydratation de boehmite malgré son pourcentage (jusqu'à 70% zircon).

III.2.2- Etude par analyse thermique différentielle

La figure (III.7) présente les courbes d'analyse thermique différentielle des mélanges X%Boehmite+Y%Zircon réalisés avec une vitesse d'échauffement de 10°C/min. On peut constater que pour chaque courbe on observe deux pics endothermiques :

Le premier pic de décomposition des trihydrates autour de 290°C, est relatif à la déshydratation de la gibbsite $Al(OH)_3$ reformé après broyage. Le second pic endothermique apparaît vers 500°C. Il est causé par la décomposition du monohydrate (boehmite), en dégageant encore plus d'eau de structure. Cette réaction à la formation de la phase transition de (γ) [20]. On constate pour le premier pic, une légère augmentation de température au fur et à mesure que le taux de boehmite augmente : 272.41, 274.01, 275.07, 293.73 et 279.69°C pour les pourcentages : 30, 40,

50, 60 et 70%, respectivement. Dans le cas de 2^{ème} pic on remarque les mêmes observations : le zircon n'a aucun effet sur le Boehmite.

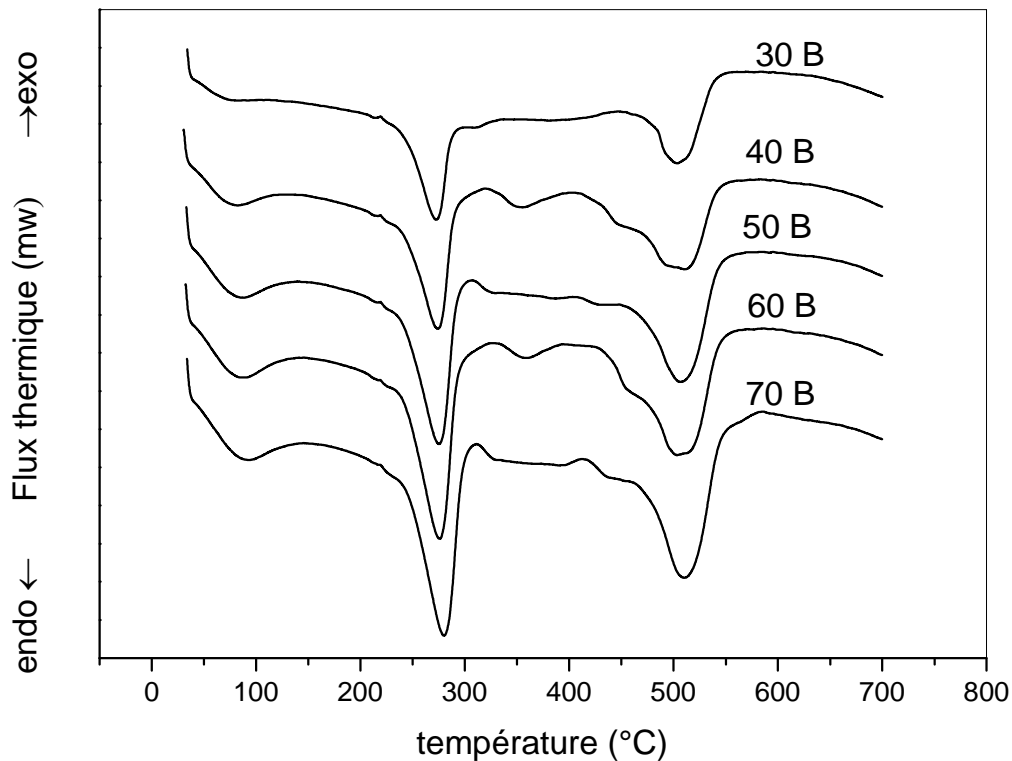


Figure (III.7): Courbes d'analyse thermique différentielle des mélanges X%Boehmite+Y%zircon.

III.3-Détermination des paramètres cinétiques :

On peut calculer l'énergie d'activation, et les paramètres cinétiques à partir des résultats d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie, la vitesse de variation de la température est connu et défini par la relation ($\phi = dT / dt$), cette dernière est accordé avec la méthode de Kissinger pour l'obtention de la relation suivante :

$$\text{Ln}\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \frac{-E}{RT_p} + c$$

III.3.1-détermination des paramètres cinétiques par analyse thermogravimétrique :

On peut calculer l'énergie d'activation, ainsi que les paramètres cinétiques sous des conditions anisothermiques en utilisant les l'appareil d'analyse thermogravimétrique. On trace la courbe qui représente $\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right)$ en fonction de $1/T_p$ pour chaque pourcentage, on obtient une ligne droite sa tangente peut donner la valeur de E_a (Figure (III.8), (III.9), (III.10), (III.11) et (III.12)).

30 % B + 70 % ZS :

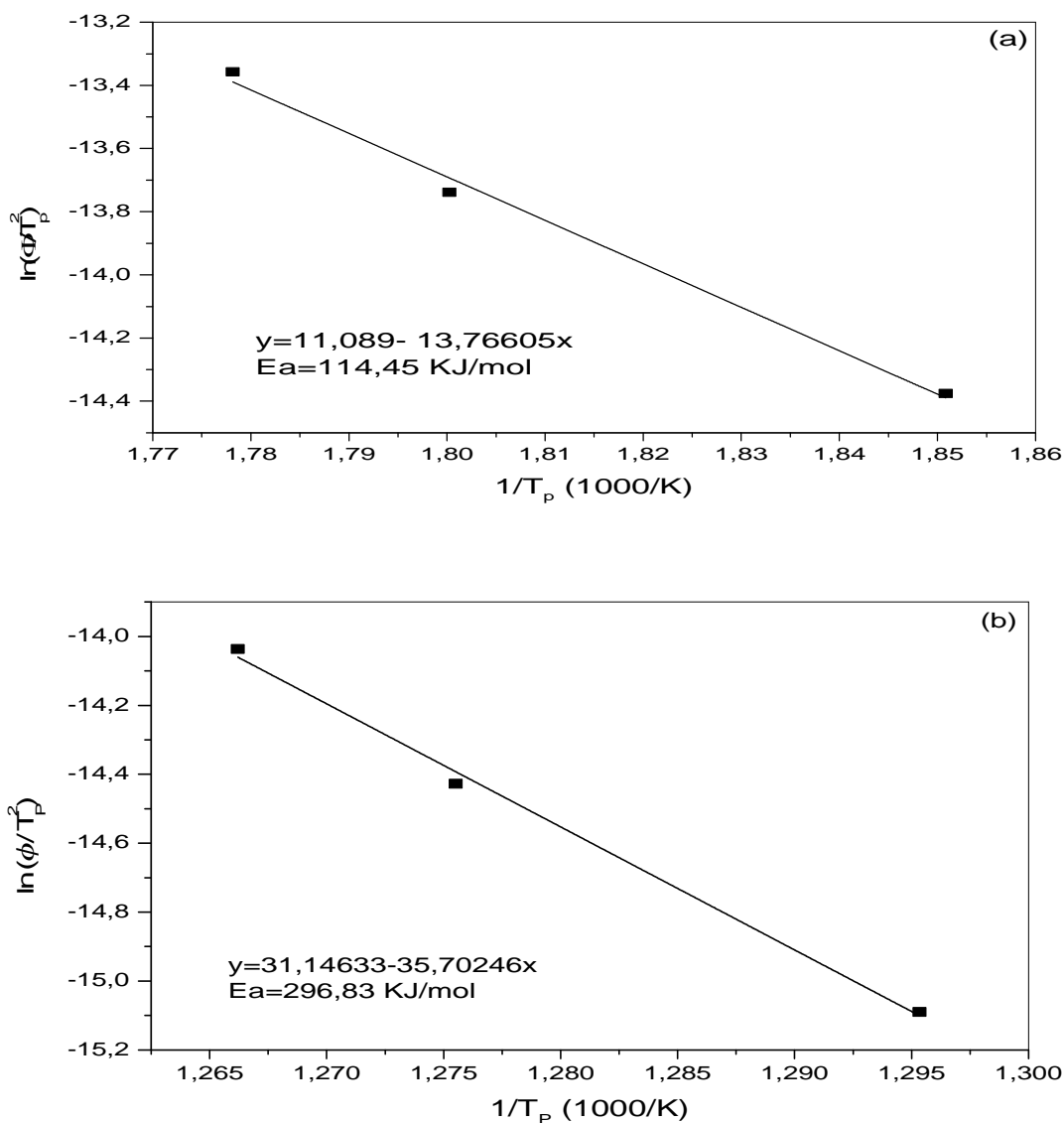


Figure (III.8) : Courbes de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ de : (a) Pic 1 et (b) : Pic 2.

40 %B + 60 % ZS :

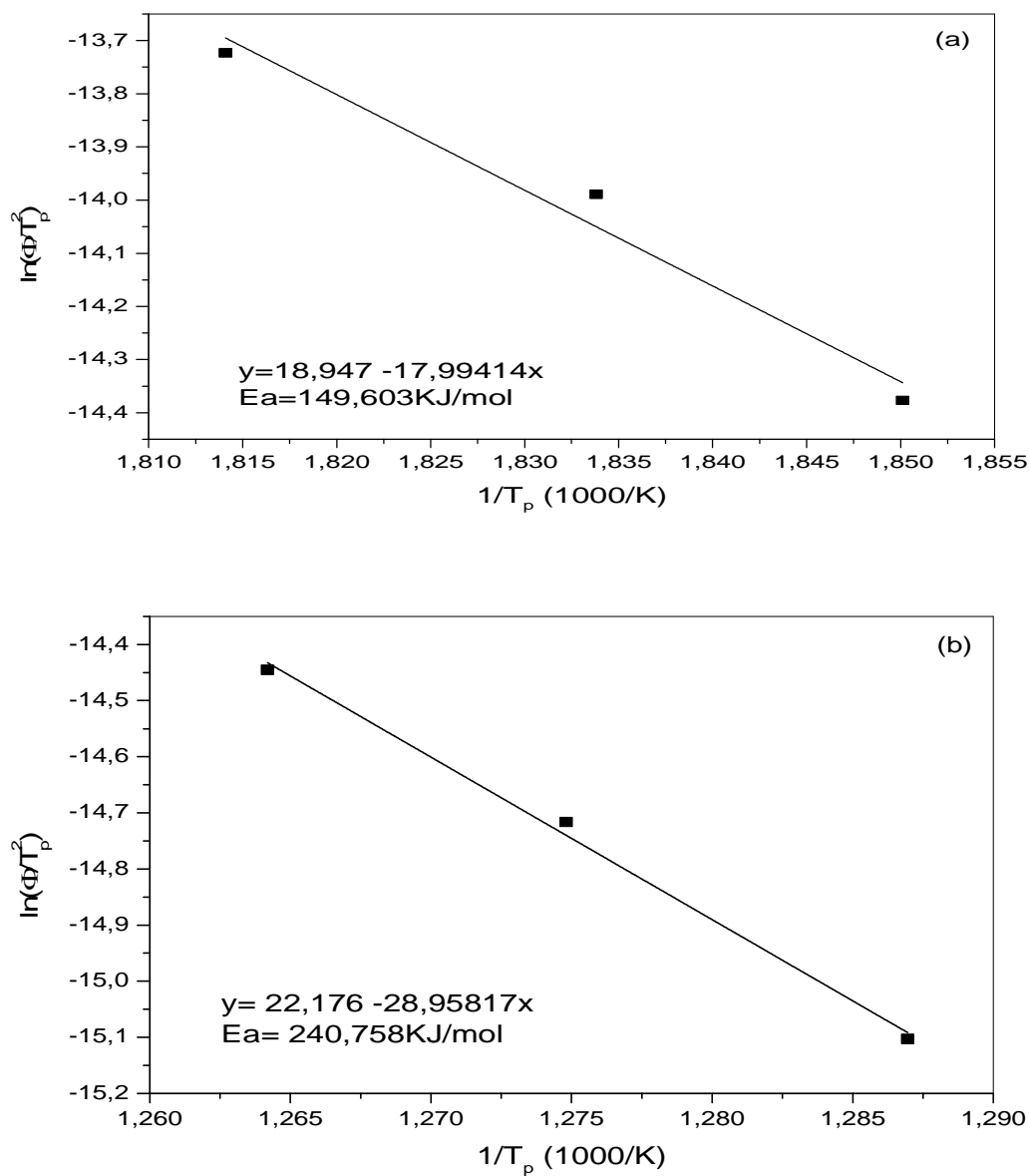


Figure (III.9) : Courbes de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ de : (a) Pic 1 et (b) : Pic 2.

50 % B + 50 % ZS :

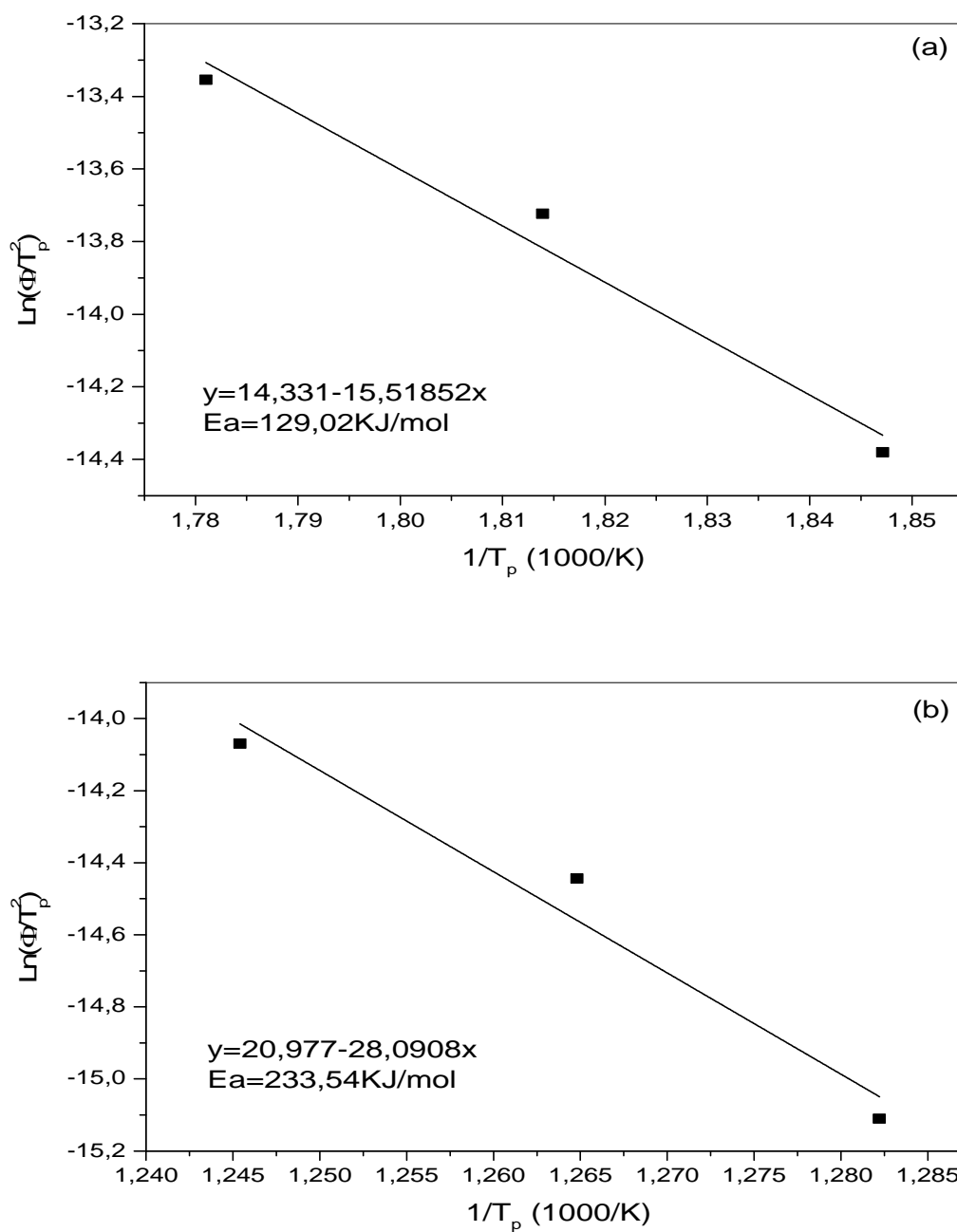


Figure (III.10) : Courbes de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ de : (a) Pic 1 et (b) : Pic 2.

60 % B + 40 % ZS :

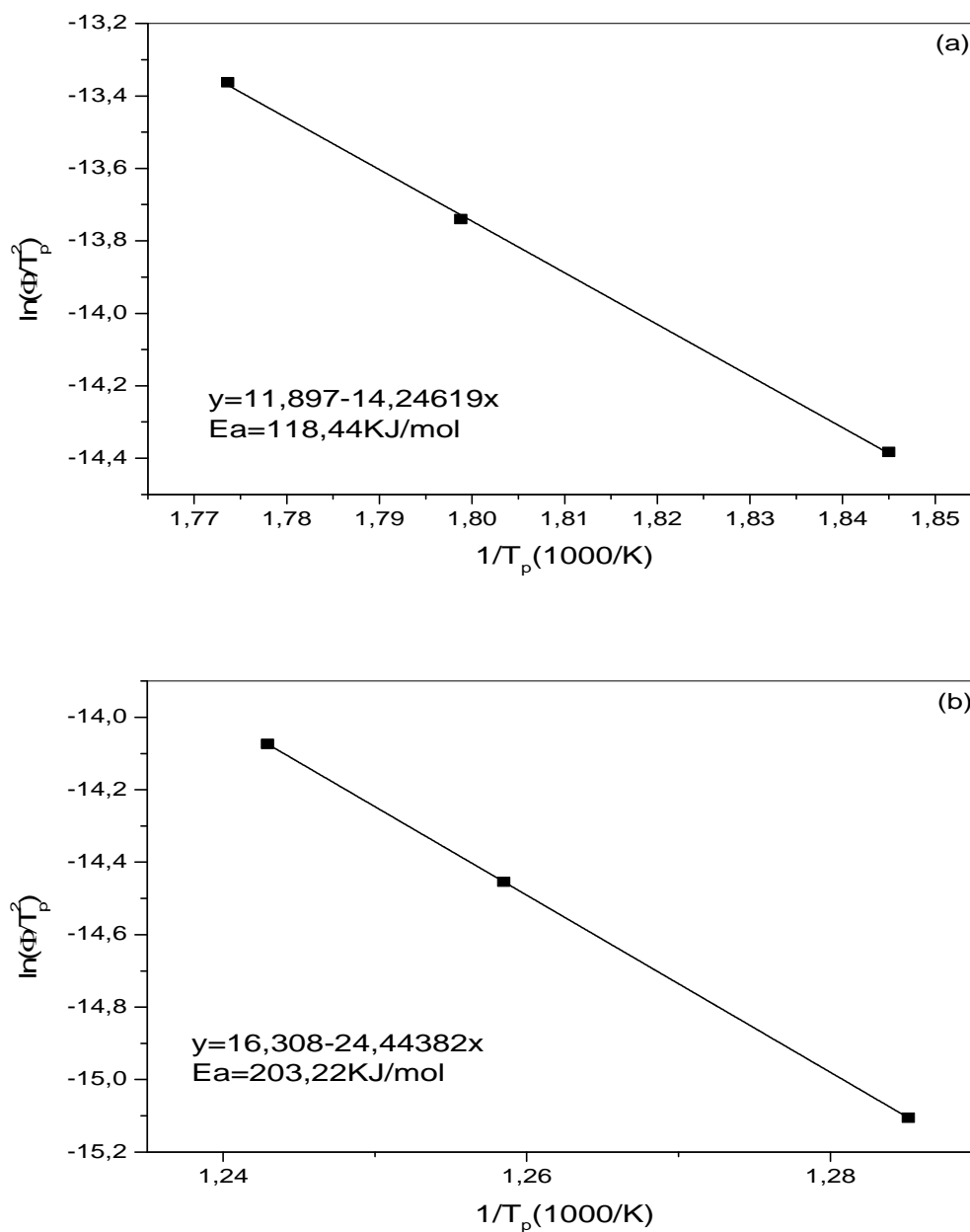


Figure (III.11) : Courbes de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ de : (a) Pic 1 et (b) : Pic 2.

70 % B + 30 % ZS :

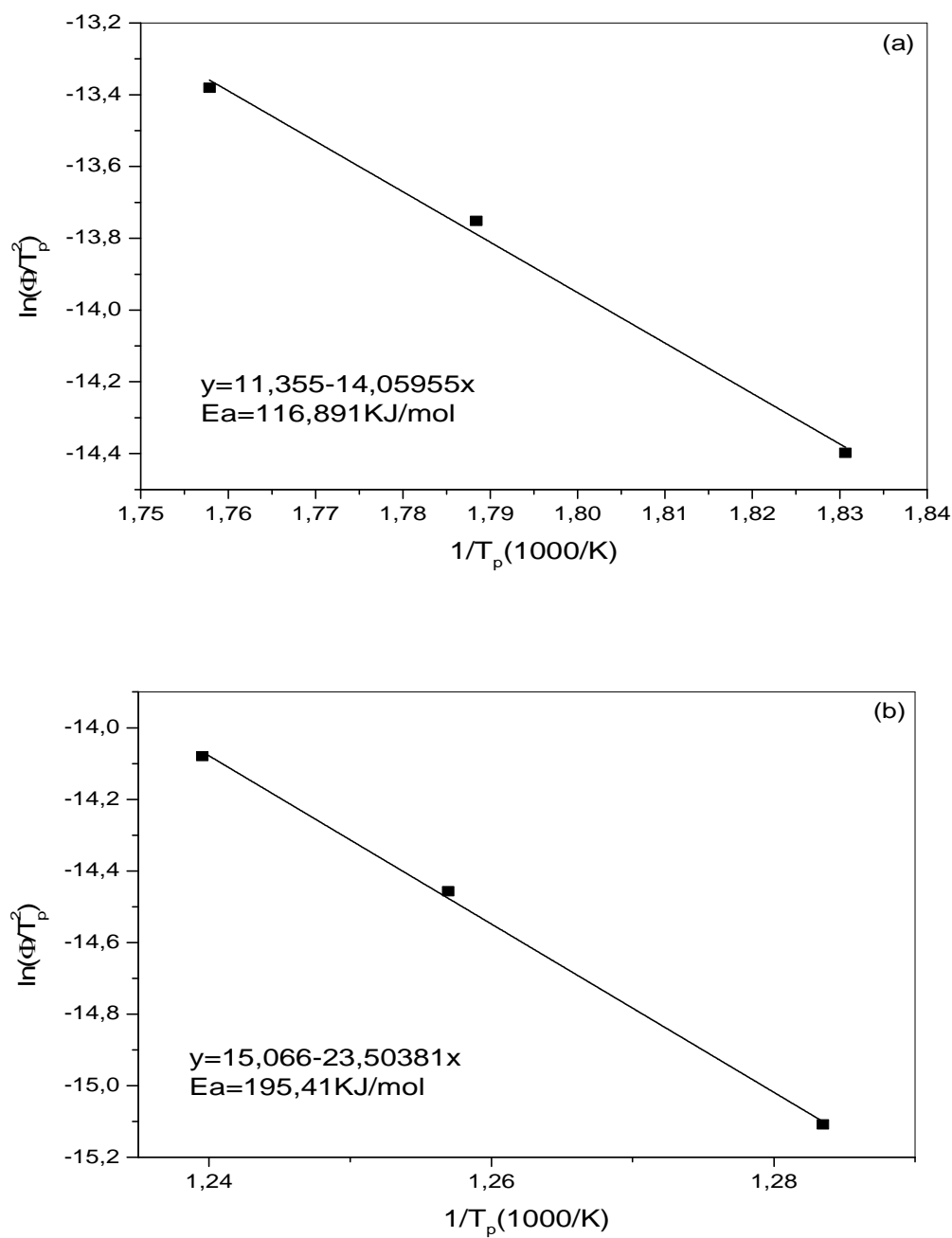


Figure (III.12) : Courbes de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ de : (a) Pic 1 et (b) : Pic 2.

Echantillon	Ea (KJ/mol)		A	
	Pic 1	Pic 2	Pic 1	Pic 2
30% B + 70% ZS	114,45	296,83	$9,00 \cdot 10^8$	$1,20 \cdot 10^{18}$
40% B + 60% ZS	149,60	240,75	$3,04 \cdot 10^{12}$	$1,23 \cdot 10^{14}$
50% B + 50% ZS	129,02	233,54	$2,59 \cdot 10^{10}$	$3,62 \cdot 10^{13}$
60% B + 40% ZS	118,44	203,22	$2,09 \cdot 10^9$	$2,95 \cdot 10^{11}$
70% B + 30% ZS	116,89	195,41	$1,20 \cdot 10^9$	$8,20 \cdot 10^{10}$

Tableau (III.2) : Valeurs de **Ea** et **A** pour différents pourcentage (X%Boehmite+Y%Zircon).

Avec : Ea : l'énergie d'activation et A : l'exposant d'Avrami.

Le tableau (III.2) montre les valeurs de l'énergie d'activation et A calculé par la méthode de Kissinger. On peut constater que l'énergie d'activation (pic 1) est pratiquement constante. Par contre, A varié entre $9 \cdot 10^8$ et $3 \cdot 10^{12}$. On remarque presque la même chose pour le deuxième pic, se qui confirme les résultats précédents, c'est-à-dire le boehmite ne réagit pas avec le zircon dans cette intervalle de température (300-500°C).

On peut déterminer un autre paramètre tel que $t_{0,75}/t_{0,25}$ qui représente le mécanisme de diffusion. On peut trouver ce paramètre en comptant le rapport entre les deux temps équivalent pour la formation de 75 et 25% d'une nouvelle phase. Un index représentatif adéquat pour la morphologie de croissance est le rapport des périodes pour 75 et 25% de transformation de telle sorte que pour les valeurs $1,48 \leq t_{0,75}/t_{0,25} \leq 1,69$ la diffusion (croissance) est en volume (polyhedral (3d)), pour les valeurs $1,69 \leq t_{0,75}/t_{0,25} \leq 2,20$ la diffusion est dans les joint de grains (plat-comme (2d)) et pour les valeurs $2,20 \leq t_{0,75}/t_{0,25} \leq 4,82$ la diffusion est linéaire (needles) [1]. Dans le tableau (III.3), nous présentons les valeurs de $t_{0,75}/t_{0,25}$ pour les différentes pourcentage et différents vitesses d'échauffement. On constate que le mécanisme de diffusion est en seul sens.

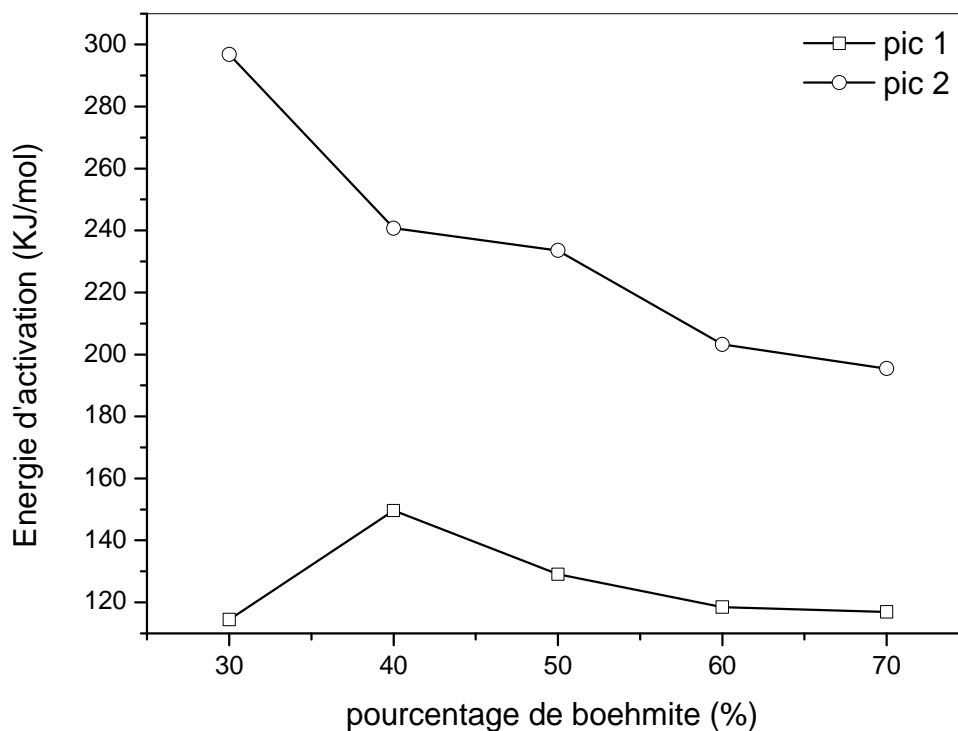


Figure (III.13) : Courbes de variation de l'énergie d'activation (E_a) en fonction de différents pourcentages de Boehmite.

Echantillons	Vitesse de chauffage (°C/min)	$t_{0,75}/t_{0,25}$	
		Pic 1	Pic 2
30 % B + 70 % ZS	10 °C/min	2,22	2,49
	20°C/min	2,14	2,59
	30°C/min	2,19	2,70
40 % B + 60 % ZS	10 °C/min	2,29	2,34
	15°C/min	2,25	2,35
	20°C/min	2,27	2,47
50 % B + 50 % ZS	10°C/min	2,21	2,34
	20°C/min	2,26	2,43
	30°C/min	2,29	2,49
60 % B + 40 % ZS	10°C/min	2,22	2,44
	20°C/min	2,24	2,41
	30°C/min	2,48	2,51
70 % B + 30 % ZS	10°C/min	2,25	2,00
	20°C/min	2,28	2,52
	30°C/min	2,29	2,53

Tableau (III.3) : Valeurs de ($t_{0,75}/t_{0,25}$) pour différents pourcentage et différents vitesses d'échauffements.

III.3.2- Détermination des paramètres cinétiques par analyse thermique différentielle :

Pour confirmer les résultats obtenus à partir des analyses thermogravimétriques, nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle. Rappelons l'équation de Kissinger, qui donne par la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_P^2}\right) = -\frac{E_a}{R.T_P} + C$$

La température est changée linéairement avec la vitesse de chauffe ϕ . La courbe de $\ln\left(\frac{\phi}{T_P^2}\right)$ en fonction de $1/T_P$ c'est une ligne droite, qui donne l'énergie d'activation E_a .

La figure (III.14) représente les changements du flux thermique en fonction de la température pour un échantillon contient 40 % de boehmite : (a) représente le premier pic et (b) le deuxième pic avec des vitesses d'échauffement de : 10, 20 et 30°C/min.

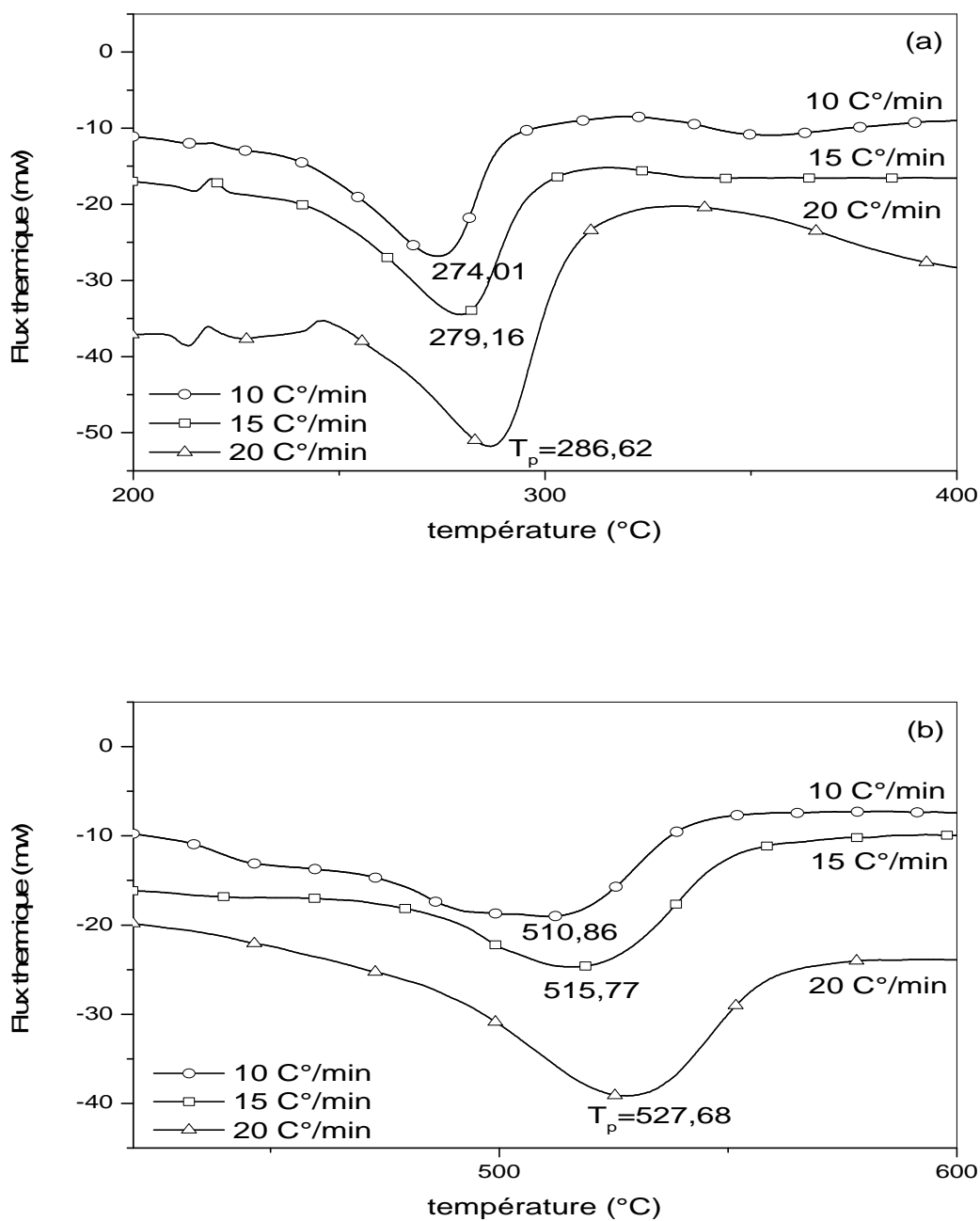


Figure (III.14) : Pics endothermique de mélange 40%Boehmite+60%Zircon.

30 % B + 70 % ZS :

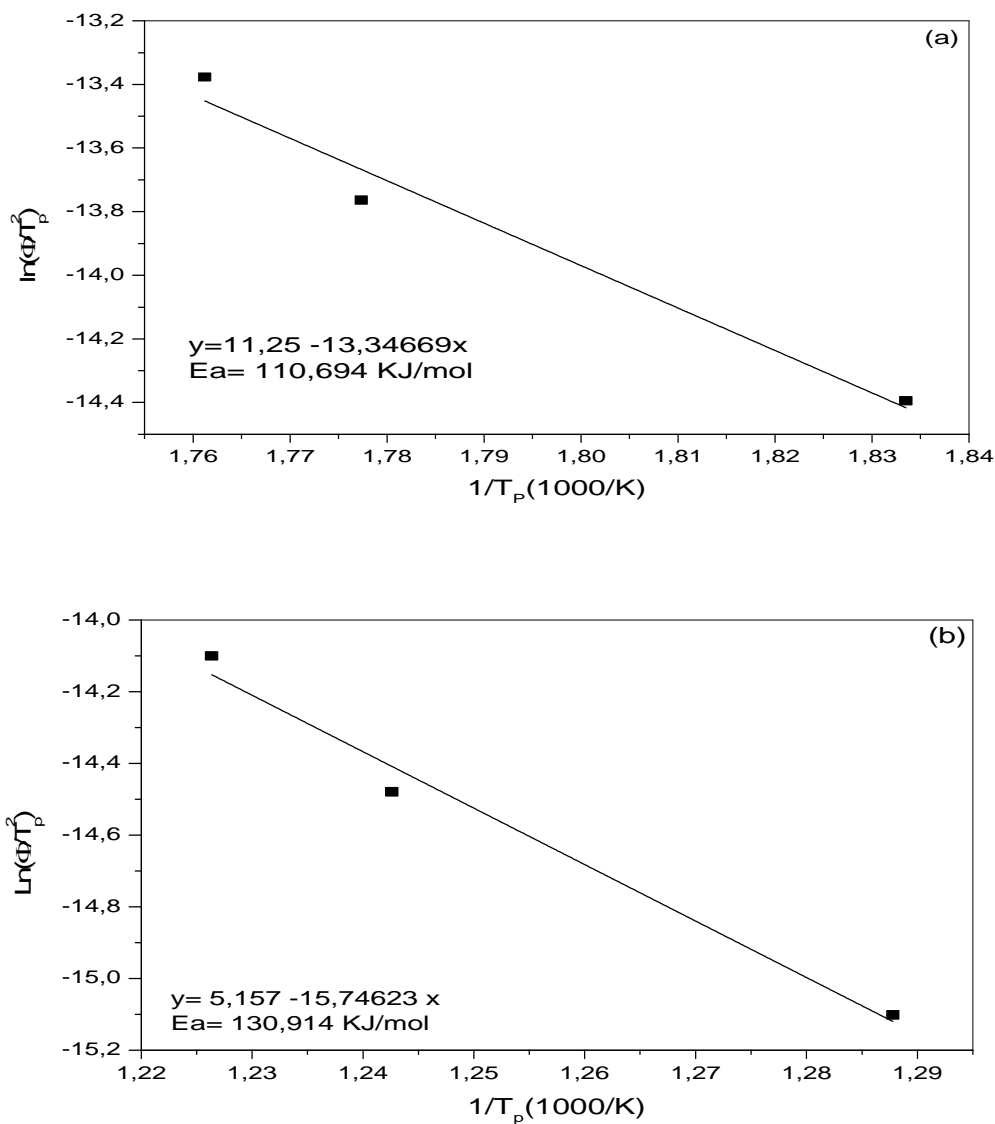


Figure (III.15) : Courbes de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ de : (a) Pic 1 et (b) : Pic 2.

40 % B + 60 % ZS :

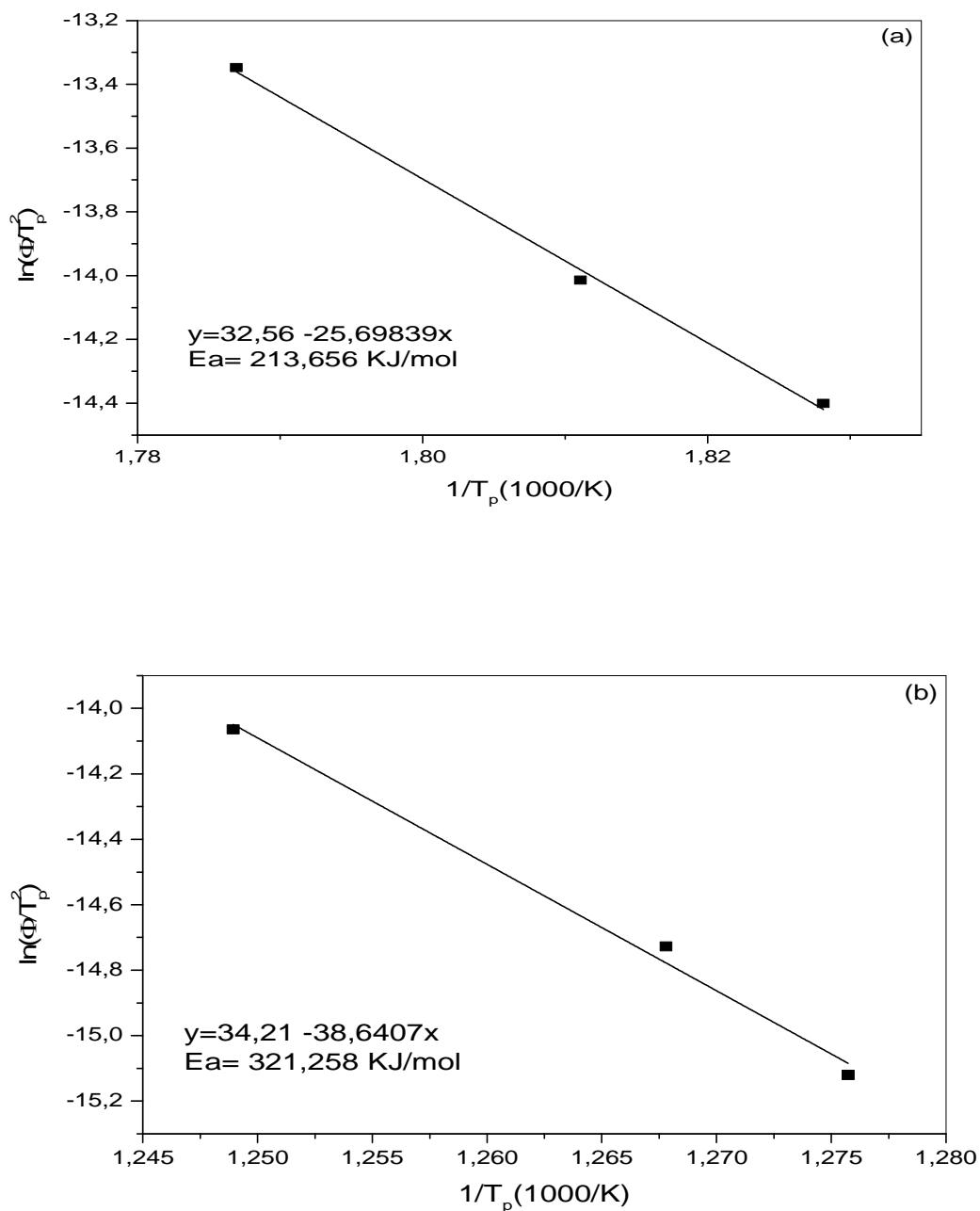


Figure (III.16) : Courbes de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ de : (a) Pic 1 et (b) : Pic 2.

50 % B + 50 % ZS :

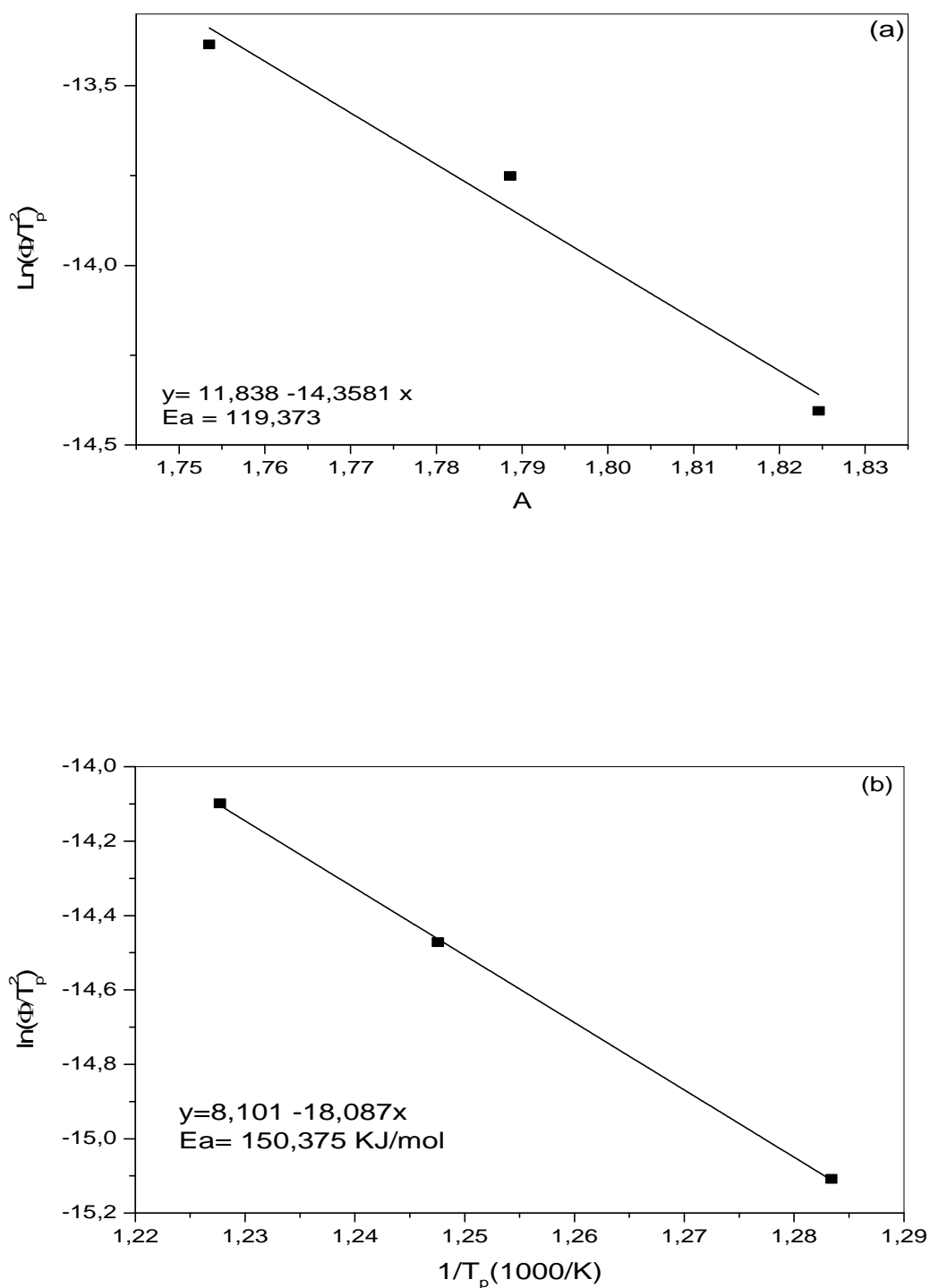


Figure (III .17) : Courbes de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ de : (a) Pic 1 et (b) : Pic 2.

60 % B + 40 %ZS :

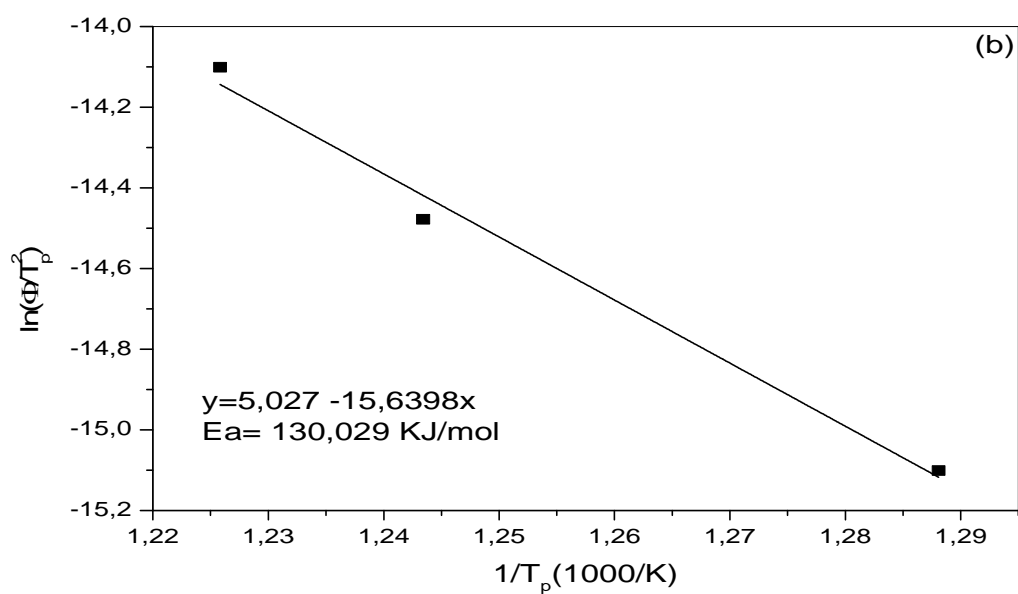
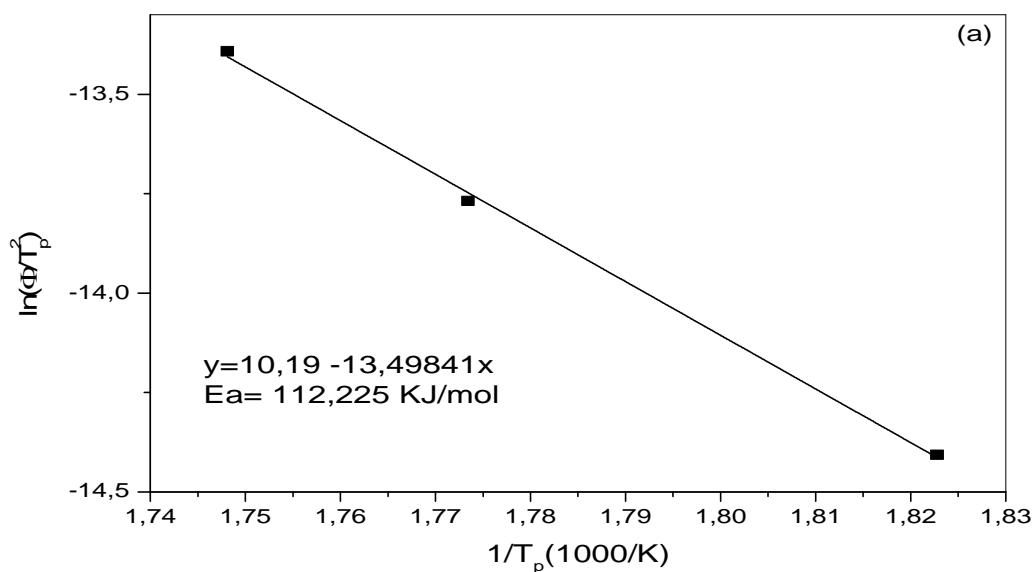


Figure (III.18) : Courbes de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ de : (a) Pic 1 et (b) : Pic 2.

70 % B + 30 % ZS :

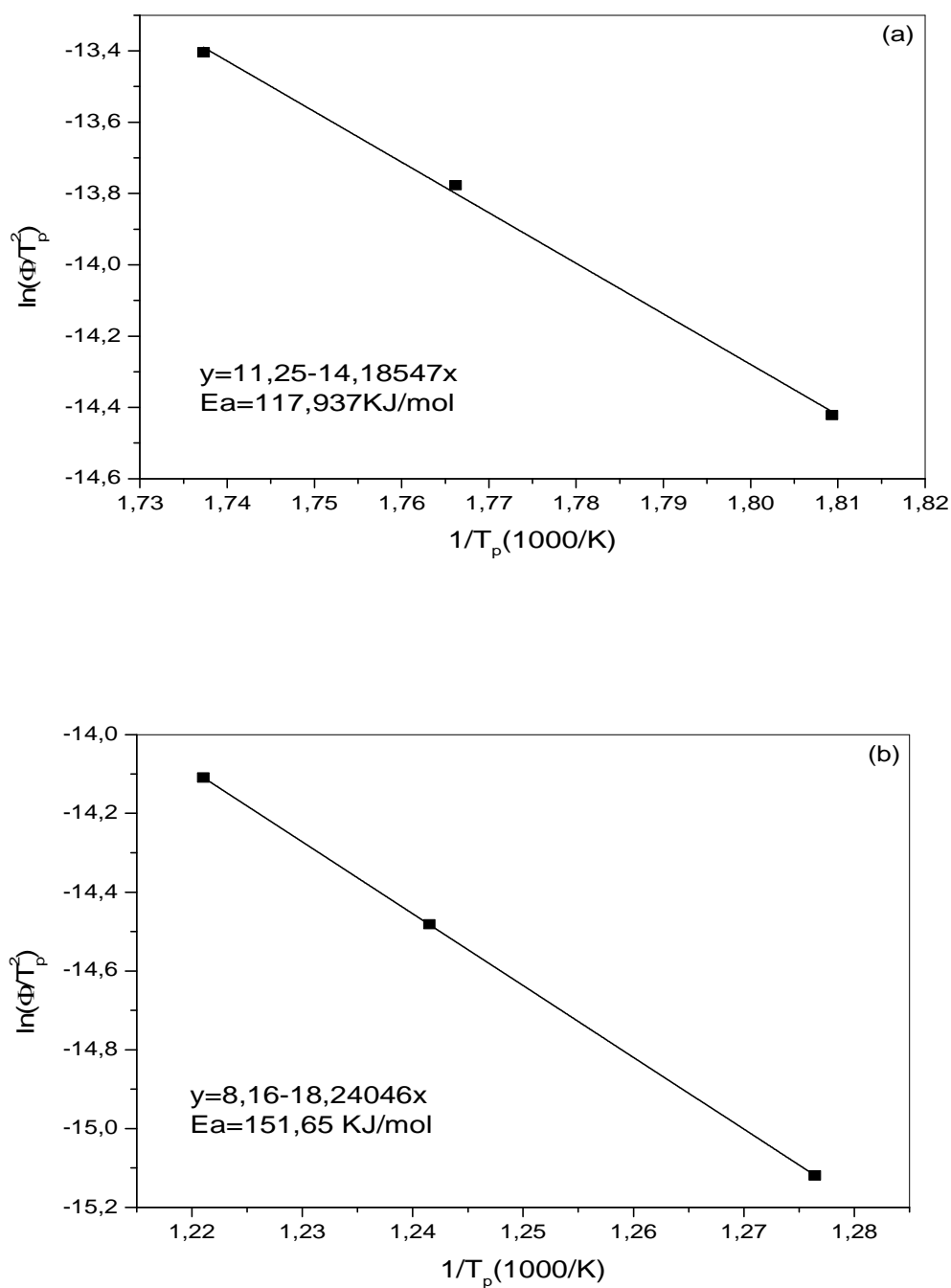


Figure (III.19) : Courbes de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ de : (a) Pic 1 et (b) : Pic 2.

Echantillon	Ea (KJ/mol)		A	
	Pic 1	Pic 2	Pic 1	Pic 2
30% B + 70% ZS	110,96	-	$3,09 \cdot 10^8$	$2,71 \cdot 10^6$
40% B + 60% ZS	213,65	321,25	-	-
50% B + 50% ZS	119,37	150,37	$1,97 \cdot 10^9$	$5,95 \cdot 10^7$
60% B + 40% ZS	112,22	130,02	$3,59 \cdot 10^8$	$2,36 \cdot 10^6$
70% B + 30% ZS	117,93	151,65	$1,09 \cdot 10^9$	$6,38 \cdot 10^7$

Tableau (III.4) : Valeurs de **Ea** et **A** pour différents pourcentages X% Boehmite+Y% Zircon.

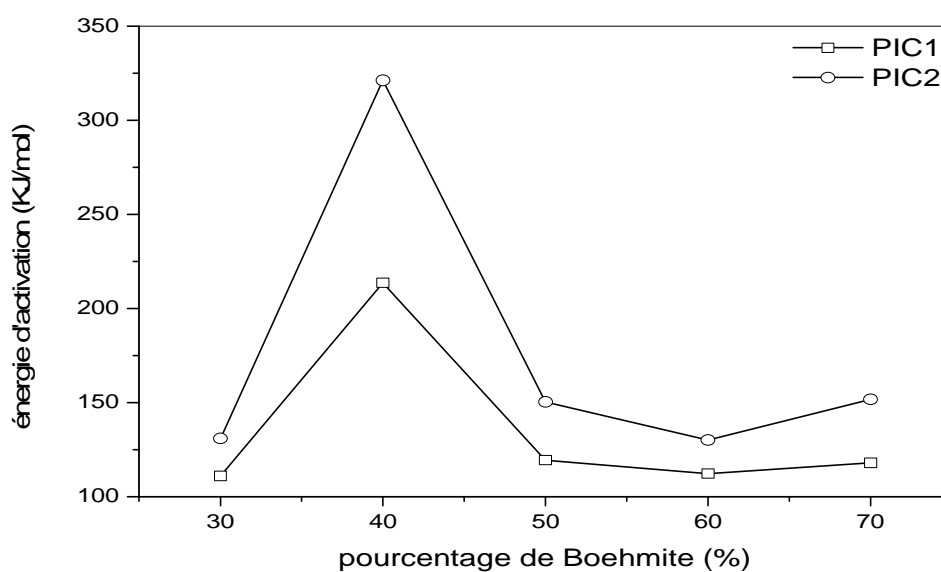


Figure (III. 20) : Courbes de variation d'énergie d'activation (Ea) en fonction de différents pourcentages de Boehmite.

Echantillons	Vitesse de chauffage (°C/min)	$t_{0,75}/t_{0,25}$	
		Pic 1	Pic 2
30 % B + 70 % ZS	10°C/min	2,19	2,69
	20°C/min	-	2,25
	30°C/min	-	2,27
40 % B + 60 % ZS	10°C/min	2,19	2,17
	15°C/min	2,16	2,44
	20°C/min	2,41	2,32
50 % B + 50 % ZS	10°C/min	2,05	2,32
	20°C/min	2,28	2,35
	30°C/min	2,64	2,44
60 % B + 40 % ZS	10°C/min	1,99	2,10
	20°C/min	2,32	2,47
	30°C/min	2,46	2,45
70 % B + 30 % ZS	10°C/min	2,03	2,35
	20°C/min	2,40	2,42
	30°C/min	2,46	2,52

Tableau (III.5) : Valeurs de ($t_{0,75}/t_{0,25}$) pour les différents pourcentages et différents vitesses d'échauffements.

Echantillons	Vitesse de chauffage (°C/min)	n : l'ordre de réaction	
		Pic 1	Pic 2
30 % B + 70 % ZS	10 °C/min	0,89	1,19
	20 °C/min	-	1,04
	30 °C/min	-	1,01
40 % B + 60 % ZS	10 °C/min	0,91	0,82
	15°C/min	0,84	1,12
	20°C/min	0,80	1,10
50 % B + 50 % ZS	10 °C/min	0,83	1,04
	20 °C/min	0,79	0,94
	30 °C/min	0,93	1,02
60 % B + 40 % ZS	10 °C/min	0,83	0,89
	20 °C/min	0,88	1,05
	30 °C/min	0,92	1
70 % B + 30 % ZS	10 °C/min	1,01	1,12
	20 °C/min	0,87	0,99
	30 °C/min	0,99	1,03

Tableau (III.6) : Valeurs de n pour différents pourcentage de Boehmite.

Afin de déterminer l'ordre de réaction n , Kissinger a proposé de calculer un facteur de forme du pic S , défini comme rapport de a/b (Figure III. 21). Selon la théorie dérivative de Kissinger, les relations quantitatives entre l'ordre de réaction (n) et le facteur de forme (S) sont donnée comme suit [21]:

$$n = 1,26 S^{0,5} \dots\dots\dots(III.5)$$

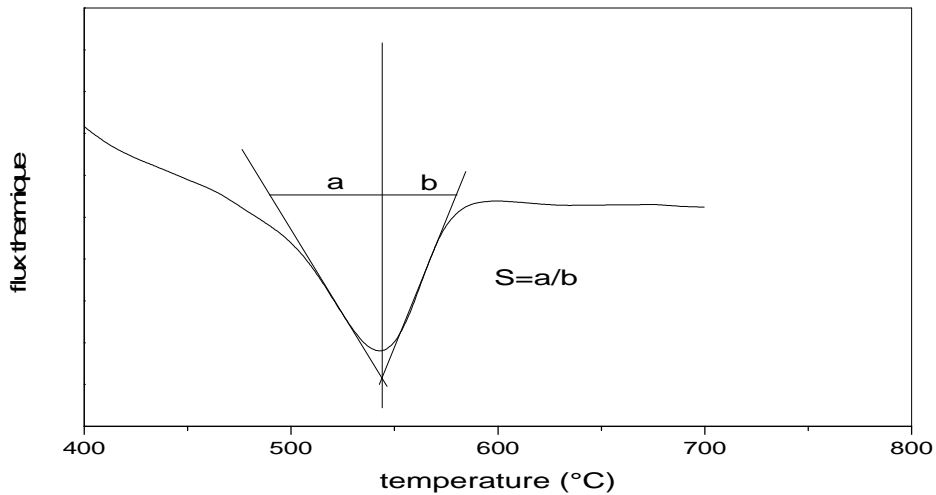


Figure (III.21) : Courbe représente le facteur de forme (S).

Conclusion

Cette recherche permet de constater, notamment: la détermination des paramètres cinétiques de déshydratation de Boehmite ainsi que l'effet de l'ajoute de Zircon à la déshydratation de Boehmite, par de différentes méthodes tel que : l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermogravimétrique.

Dans ce travail, nous avons élaboré différents compositions base de la Boehmite (AlOOH) et de zircon (ZrSiO_4). Plusieurs mélanges ont été préparés en faisant varier le pourcentage de la boehmite de 30% à 70% avec un pas de 10. Les essais d'ATD et de ATG ont été réalisées sous air statique entre l'ambiante et 1600°C avec des vitesses de chauffe de 10, 20 et $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

Le calcul de l'énergie d'activation et les paramètres cinétiques est basé sur la théorie de Kissinger. Les valeurs de l'énergie d'activation sont pratiquement constantes pour les deux pics de déshydratation de boehmite, le facteur pré-exponentiel A est de l'ordre de 10^{10} (s^{-1}). Les valeurs de $t_{0.75}/t_{0.25}$ confirment que le mécanisme de diffusion est dans un seul sens. L'ordre de réaction n des deux pics est pratiquement constant et est égal presque 1 (réaction d'ordre 1).

Suivant les résultats obtenus, nous pouvons dire que l'ajout de zircon ne présente aucun effet sur la déshydratation de Boehmite, puisque le zircon ne dissocie pas à cette basse température.

Tableau de symbole

T_p	Température au maximum de pic
x	Fraction de volume cristallisé au bout du temps t
n	L'exposant d'Avrami
k	Constante de vitesse de réaction
E	Energie d'activation
T	Température (Kelvin)
R	Constante de gaz parfait
con	Constante
K_0	Coefficient d'oscillateurs atomiques
T_0	Température initiale
\emptyset	Vitesse d'échauffement ($\emptyset = dT/dt$)
ΔT	Largeur à mi-hauteur de pic
m	Facteur numérique dépend de la dimensionnalité de croissance des particules

Bibliographie

- [1] C. A. Jouenne, *Traité de Céramique et Matériaux Minéraux*, Ed. Septima, paris. (1990).
- [2] H. Erhart, *Itineraries géochimiques et cycle géologique de l'aluminium*, DOIN, Ed, S. A., 11-16 (1973).
- [3] A. Poulon-Quintin, *Comportement mécanique et microstructure de filament céramiques alumina-zircone pour applications à haute température*, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de paris, (2002).
- [4] M. Rajendran, A. K. Bhattacharya, Low-temperature formation of alpha alumina powders from carboxylate and mixed carboxylate precursors, *Materials Letters* 39, 188-195 (1999).
- [5] H. Belhouchet, *Thèse de doctorat, Université de Sétif*. (2008).
- [6] L. Kano, S. Saeki, F. Saito, M. Tanjo, S. Yamazaki, Application of dry grinding to reduction in transformation temperature of aluminum hydroxides, *Int. J. Miner. Process.* 60, 91-100 (2000).
- [7] S. Rossignol, C. Kappenstein, Effect of doping elements on the thermal stability of transition alumina, *International Journal of Inorganic Materials*, 3, 51-58 (2001).
- [8] 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).
- [9] V. J. Ingram-Jones, et al, Dehydration sequence of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and particle-size effects, *J. Mater. Chem.*, 6, 73-79 (1996).
- [10] H. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 57, 217-21(1956).
- [11] Y. F. Cheng, M. C. Wang, N. H. Hon, Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2389-2397 (2004).
- [12] M. Romero, J. Martín-Márquez, J. M. Rincón, Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, *Eur. Ceram. Soc.*, 26, 1647-1652 (2006).
- [13] K. Matusita, K. Miura, T. Komatsu, Kinetics of non-isothermal crystallization of some fluorozirconate glasses, *Thermochim. Act.* 88, 283-288 (1985).
- [14] R. A. Ligeró, J. Vazques, M. Casas-ruiz, R. Jiménez-garay, A study of the crystallization kinetics of some Cu-As-Te glasses, *J. Mater. Sci.* 26, 211-215 (1991).

- [15] C. S. Ray, W. Huang, D. E. Day, crystallization kinetics of a Lithia silica glass. Effect of sample characteristics and thermal-analysis measurement techniques, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 60-66 (1991).
- [16] J. A. Augis, J.D. Bennet, calculation of Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of Kissinger method, *J. therm. Anal.*, 13, 283-292 (1978).
- [17] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study of the crystallisation of glass by differential scanning calorimetry, *Phys. Chem. Glasses.*, 20, 81-4 (1979).
- [18] K. Matusita, S. Sakka, Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis-criterion on application of Kissinger plot, *J. Non-Cryst. Solids.*, 38-39, 741-6 (1980).
- [19] 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, 220-236 (2004).
- [20] V. Viswabaskarn, F. D. Gnanam, M. Balasubramanian, Mullitisation behavior of calcined clay-alumina mixtures, *Ceram. Inter.*, 29, 561-571 (2003).
- [21] B. Zhu, B. Fang, X. Li, Dehydration reaction and kinetic parameters of gibbsite, *Ceram Int.*, 36, 2493-2498 (2010).