

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI DE CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

THÈSE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat ès Sciences En Physique

SPÉCIALITÉ

Sciences des Matériaux

THÈME

DILATOMÉTRIE DES MATÉRIAUX RÉFRACTAIRES

OPTION

Céramiques

Par : IMEDEDINE ZERROUK

Soutenu le : .../.../....

Devant le jury :

Président :	A. BOUBERTAKH	Prof.	Université Mentouri de Constantine
Rapporteur :	S. HAMAMDA	Prof.	Université Mentouri de Constantine
Examineurs :	N. BOUKHEIT	Prof.	Université Mentouri de Constantine
	A. BENAÏSSA	Prof.	Université M'hamed Bougara de Boumerdès
	A. SAKER	Prof.	Université Badji Mokhtar d'Annaba
	H. BELKHEIR	Prof.	Université Badji Mokhtar d'Annaba

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord mon encadreur, le professeur Smail Hamamda pour son soutien indéfectible tout au long de cette recherche.

Je voudrais aussi remercier les membres du jury, le professeur A. Boubertakh, le professeur N. Boukheit, le professeur A. Saker, le professeur H. Belkheir, et le docteur A. Benaissa pour avoir accepté d'être dans mon jury de thèse, et pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ce manuscrit.

Je voudrais rendre hommage à mes amis R. Boudchicha et Pr B. Boudine, qui m'ont aidé dans ma recherche bibliographique. L'analyse des résultats de la diffraction X n'aurait certainement pas été possible sans l'apport précieux du Pr Boudine, et je voudrais le remercier chaleureusement pour son aide.

Pour l'édition de ce manuscrit, mon ami A. Boushaba s'est mis en peine pour m'aider.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DU GRAPHITE	6
1 LA STRUCTURE DU GRAPHITE	7
1.1 CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES ET TERMINOLOGIE	7
1.2 STRUCTURE DU CRISTAL GRAPHITE	8
2 LES DIFFÉRENTES FORMES DE GRAPHITE POLYCRISTALLIN	11
3 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU GRAPHITE.....	13
3.1 ANISOTROPIE DU CRISTAL GRAPHITE	13
3.2 SOMMAIRE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	14
3.3 DENSITÉ	14
3.4 FUSION, SUBLIMATION ET POINT TRIPLE	15
4 PROPRIÉTÉS THERMIQUES DE GRAPHITE.....	17
4.1 RÉSUMÉ DES CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES.....	17
4.2 CAPACITÉ CALORIFIQUE (CHALEUR SPÉCIFIQUE)	18
4.3 DILATATION THERMIQUE.....	19
ANALYSE PAR DIFFRACTION X.....	22
1 THÉORIE.....	23
1.1 L'APPAREIL	24
1.2 LA COURBE	25
2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	28
2.1 PARAMÈTRES DE LA MAILLE.....	30
2.2 TAILLE DES CRISTALLITES.....	32
3 CONCLUSION	39
ANALYSE CALORIMÉTRIQUE	41
1 LA CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE.....	42
1.1 L'APPAREIL	43
1.2 LA COURBE	45

1.3 L'ESSAI.....	49
1.4 LA CINÉTIQUE DE RÉACTION ET LA COURBE.....	50
2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	51
3 CONCLUSIONS.....	54
ANALYSE DILATOMÉTRIQUE.....	56
1 DILATOMÉTRIE.....	57
1.1 L'APPAREIL.....	57
1.2 DILATATION THERMIQUE DU GRAPHITE.....	58
2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	63
2.1 ANALYSE DES DILATOGRAMMES.....	64
3 SYNTHÈSE.....	82
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	83
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	87

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La maîtrise des matériaux, leur élaboration, leur mise en forme et leurs caractéristiques sont aujourd'hui, plus que jamais, en cours de développement dans nos sociétés. Les nouveaux matériaux pour le transport qui permettent d'accroître la sécurité tout en allégeant le poids du véhicule ou de l'avion, la miniaturisation des microprocesseurs, les mats des voiliers sont autant d'exemples concrets.

Dès lors, l'élaboration et la mise en forme des matériaux a pris de l'ampleur et représente aujourd'hui un secteur économique extrêmement important. De nos jours, l'utilisation de la mousse est devenue incontournable. Les mousses de carbone présentent des propriétés multiples qui leur ouvrent des applications nombreuses et variées [1-4].

Les mousses de graphite et de carbone sont des matériaux légers, résistants à la température (donc aux incendies) et aux produits chimiques. Elles possèdent, également, des propriétés mécaniques remarquables. Elles ont un faible coefficient d'expansion thermique et une conductivité thermique et électrique aisément adaptables[5, 6]. D'ailleurs, cette propriété sert à orienter et favoriser les applications dans le thermal et les échangeurs de chaleur [4, 7]. Elle a permis de mettre fin aux priorités contradictoires, à savoir, améliorer les propriétés thermiques tout en réduisant le poids et la taille du dispositif.

L'absence de travaux scientifiques sur la dilatométrie du graphite pressé peut avoir différentes sources. Les caractéristiques du graphite dépendent de sa nature et de l'endroit de prélèvement de l'échantillon. En effet, le coefficient d'ordre diffère d'une source à une autre [8-10]. Un autre facteur peut jouer un rôle non négligeable : la pression du poussoir n'est pas la même d'un dilatomètre à un autre, ce qui modifie totalement le comportement dilatométrique du matériau [11].

Nous nous intéressons dans le présent travail à l'étude expérimentale d'une classe de matériaux, les matériaux réfractaires. L'exemple choisi est celui des

échantillons de graphite pressé. Pour cela, nous disposons de deux séries distinctes d'échantillons, que nous avons obtenus déjà élaborés. L'appareillage expérimental à notre disposition comprend essentiellement un dilatomètre, un diffractomètre et un calorimètre. En plus, nous avons un accès limité à d'autres équipements (fours programmables, microbalance, etc.).

Pour l'essentiel, nous nous intéressons à la dilatométrie de cette classe de matériaux dans l'intervalle de températures [20-500°C]. Le graphite est un matériau fascinant qui présente une large gamme de propriétés, et ce travail se propose de caractériser l'effet du pressage sur les propriétés de l'échantillon. Cette recherche a un potentiel d'application considérable, surtout que le minerai pour ce matériau est disponible en abondance dans la croûte terrestre.

Le premier chapitre de la thèse s'intéresse au matériau étudié. Ces échantillons sont principalement des échantillons de graphite pressé [12]. Deux directions de pressage ont été utilisées dans le processus de préparation, donnant lieu à deux séries d'échantillons : une série d'échantillons de graphite pressé selon la direction des liaisons fortes, et une autre d'échantillons de graphite pressé selon la direction des liaisons faibles. Les échantillons présentent une structure en couches parallèles faiblement liées entre elles. La préparation des échantillons a été faite à partir d'un matériau purifié à un taux élevé. Le procédé de pressage, selon les paramètres utilisés et l'application visée, peut aboutir à un matériau appelé mousse de carbone, qui se distingue par une densité très faible comparativement à celle du graphite pur. Ce type de matériaux est surtout utilisé dans des applications thermomécaniques, ce qui rend l'étude de ses propriétés mécaniques en fonction des conditions thermiques tout indiquée.

Nous nous intéressons ensuite, dans une partie étendue, aux résultats expérimentaux. Pour chaque technique utilisée, un exposé théorique succinct précède l'analyse des résultats obtenus par l'utilisation de cette technique. Lors

l'analyse des résultats expérimentaux obtenus, une comparaison entre les deux séries d'échantillons est entreprise sur plus d'un aspect.

La diffraction des rayons X est utilisée pour caractériser les échantillons. L'exposé (Chapitre 2) quant à cette technique, connue et largement utilisée, rend compte de certains développements théoriques et rapporte un certain nombre d'équations pouvant servir à déterminer certaines propriétés (de surface) des échantillons étudiés, telles que la grosseur des grains au sein du matériau et leur distribution.

L'analyse thermique à l'aide de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est l'objet du troisième chapitre. Cette technique permet la mesure d'une propriété en volume de l'échantillon, le dégagement de chaleur lors des transformations de phases dans l'échantillon. Nous examinons de façon poussée l'utilisation pratique de la technique sur le calorimètre utilisé, et exposons la théorie sous-jacente à l'exploitation des courbes de l'appareil. L'exposé comporte une revue critique des techniques de calcul utilisée pour l'exploitation des courbes de DSC.

Le chapitre 4 est consacré à la technique principale utilisée, qui est la dilatométrie, l'étude de la dilatation linéaire d'un échantillon en fonction de la température variant selon un cycle thermique imposé. Cette technique, qui demeure la meilleure disponible pour l'étude de la variation des propriétés mécaniques selon les conditions thermiques de l'échantillon, offre l'avantage de distinguer les propriétés selon la direction de mesures, et offre donc l'avantage de donner des informations spécifiques à l'application désirée (la direction de sollicitation). Elle demeure cependant sous-utilisée pour ce type d'échantillons, notamment à cause d'une dépendance postulée mais non-quantifiée avec précision sur la pression du poussoir dans les dilatomètres commerciaux.

Il ressort du recoupement de ces résultats que le pressage a fait que les échantillons de graphite, un matériau connu pour son isotropie, exhibent un comportement anisotrope. Ce comportement est expliqué par une intensification

de l'effet de membrane dans les échantillons étudiés. Ce résultat est important à plus d'un titre : non-seulement il représente une « nouveauté » dans le domaine, mais il ouvre aussi des perspectives sur une « nouvelle jeunesse » pour l'utilisation du graphite dans des applications thermomécaniques.

La conclusion de la thèse met en relief ce résultat important et considère des perspectives futures sur deux plans principaux. Le premier est celui de l'utilisation de ces matériaux dans de nouvelles applications ainsi que celles plus anciennes ou un tel matériau peut présenter des avantages à ce qui se fait en ce moment. Sur un autre plan, nous soulignons le fait qu'une meilleure maîtrise théorique de l'échantillon, et en particulier, une meilleure quantification de l'effet de la pression du poussoir sur la caractérisation dilatométrique du matériau pourraient présenter des avantages certains pour le développement de ce matériau pour des utilisations industrielles compétitives.

CHAPITRE I :
STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DU GRAPHITE

Intéressons-nous tout d'abord à la classe de matériaux que nous étudions. Ce sont des échantillons de mousse de graphite pressée après élaboration. L'un des échantillons a été pressé suivant la direction des fortes liaisons, l'autre suivant la direction des faibles liaisons [13]. À notre connaissance, les deux séries d'échantillons sont faites de graphite pur. Partant de ces observations, nous essayons de revoir la littérature ayant rapport avec cette classe de matériaux, de façon à avoir une meilleure perspective sur la recherche que nous entreprenons. Dans cette partie, nous examinons d'abord le graphite et ses différentes formes de façon superficielle, puis nous nous intéressons à ces utilisations, avec un intérêt particulier pour les applications thermiques.

1 LA STRUCTURE DU GRAPHITE

1.1 CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES ET TERMINOLOGIE[14]

L'origine du mot "graphite" est le mot grec «graphein» qui signifie «écrire». En effet, le graphite a été utilisé pour écrire (et dessiner) depuis l'aube de l'histoire et les crayons premiers fabriqués en Angleterre au 15^e siècle. Au 18^{ème} siècle, il a été démontré que le graphite est en fait une variété allotropique de carbone.

Le graphite est remarquable par la grande variété de matériaux qui peuvent être produits à partir de sa forme de base, tels que des fibres extrêmement fortes, facilement obtenue par la tonte des lubrifiants, des barrières étanches au gaz et les adsorbants de gaz. Tous ces matériaux divers ont une caractéristique en commun: ils sont tous construits sur la liaison trigonale sp^2 des atomes de carbone[15].

Strictement, le terme "graphite" par lui-même décrit un matériau idéal avec une structure de graphite parfait et aucun défaut. Toutefois, il est aussi utilisé couramment, mais à tort, pour décrire le matériau graphitique. Ces matériaux sont soit des «carbures de graphite" [16-18], c'est-à-dire des matériaux composés de carbone avec la structure du graphite, mais avec un certain nombre de défauts structurels, ou de «carbures non-graphitiques»[19], c'est-à-dire des matériaux

constitués d'atomes de carbone avec les réseaux planaires hexagonaux de la structure du graphite, mais sans l'ordre cristallographique dans le direction c . C'est une différence fondamentale et ces deux groupes de matériaux sont différents à bien des égards, avec des propriétés distinctes et différentes applications [18, 20-22].

Le terme «carbone» par lui-même devrait décrire l'élément chimique et rien d'autre. Pour décrire un matériau, il est couplé avec un qualificatif comme «carbone activé», «carbone vitreux», «carbone amorphe», et autres [23, 24].

1.2 STRUCTURE DU CRISTAL GRAPHITE[14]

Le graphite est composé d'une série de plans parallèles empilés comme représenté schématiquement à la Figure 1, avec la liaison sp^2 trigonale décrite précédemment. Dans la Figure 1 (et les autres schémas de la structure de carbone), les cercles indiquant la position des atomes de carbone ne représentent pas la taille réelle de l'atome. Chaque atome, en effet, est au contact de ses voisins immédiats [25].

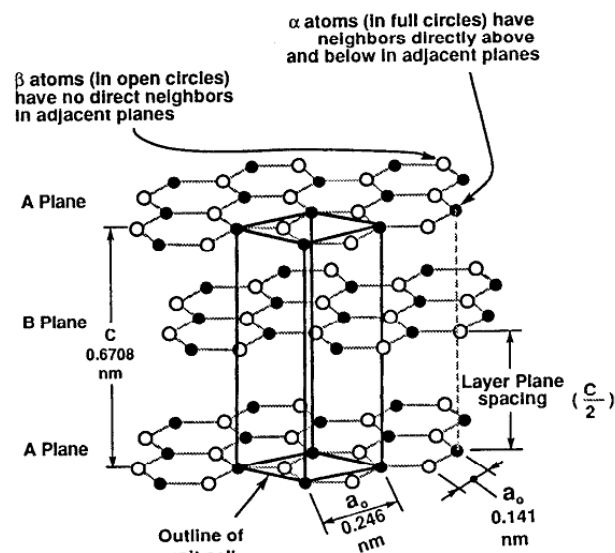


Figure 1: Schéma de la structure cristallographique du graphite montrant l'empilement ABAB et la maille élémentaire[14].

À l'intérieur de chaque couche, l'atome de carbone est lié à trois autres atomes, formant une série d'hexagones continue dans ce qui peut être considéré comme une molécule quasi-infinie à deux dimensions. La liaison est covalente (σ), courte (0.141 nm) et à haute énergie (524 kJ/mole) [26]. Le quatrième électron de valence est couplé avec un autre électron délocalisé du plan adjacent par une liaison van der Waals plus faible (liaison secondaire découlant de la polarisation structurelle) de seulement 7 kJ/mol (liaison π). Le carbone est le seul élément à avoir cette structure hexagonale en couches [27].

L'espacement entre les couches est relativement important (0.335 nm), soit plus du double de l'espacement entre les atomes dans le plan de la base et environ deux fois le rayon de van der Waals du carbone. L'empilement de ces couches se fait de deux manières légèrement différentes: hexagonale et rhomboédrique :

- *Empilement hexagonal* : la séquence la plus courante d'empilement des cristaux de graphite est hexagonale (*alpha*) avec un ordre d'empilement ABAB. En d'autres termes, où les atomes de carbone dans tous couches paires (respectivement impaires) sont superposés les uns sur les autres comme indiqué dans la Figure 1.

Les atomes de type *alpha*, qui ont des atomes voisins dans les plans adjacents immédiatement au-dessus et au-dessous, sont indiqués par des cercles ouverts. Les atomes de type *beta*, qui n'ont aucun atome qui leur corresponde dans les couches adjacentes, sont représentés avec des cercles pleins. Une vue de la séquence d'empilement perpendiculaire au plan de base est donnée dans la Figure 2.

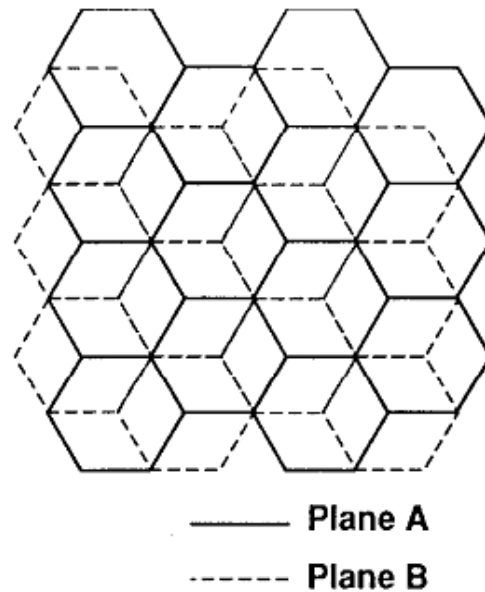


Figure 2: Schéma du cristal de graphite hexagonal. Vue perpendiculaire au plan de base [14]

Les propriétés communes du cristal de graphite sont les suivantes :

- La description cristallographique est donnée par le groupe spatial $D_{6H}^4-P6_3/mmc$.
- Les paramètres du réseau cristallin, c'est à dire, la position relative de ses atomes de carbone (le long des axes ortho-hexagonaux) sont: $a = 0.245$ nm et $c = 0.6708$ nm.
- Le clivage du cristal se fait parallèlement au plan (0002) sans aucune fracture.
- Le graphite hexagonal est la forme thermodynamiquement stable de graphite et se retrouve dans toutes les matières synthétiques.
- *Graphite rhomboédrique* : l'autre structure du graphite est rhomboédrique avec un ordre d'empilement ABCABC. Les atomes de carbone dans chaque troisième couche sont superposés. La description cristallographique est donné par le groupe d'espace D_{3d}^5-R3m . Les paramètres de la maille cristalline sont: $a = 0.2256$ nm et $c = 1.006$ nm. Une vue de la séquence d'empilement perpendiculaire à le plan de base est donnée dans la Figure 3.

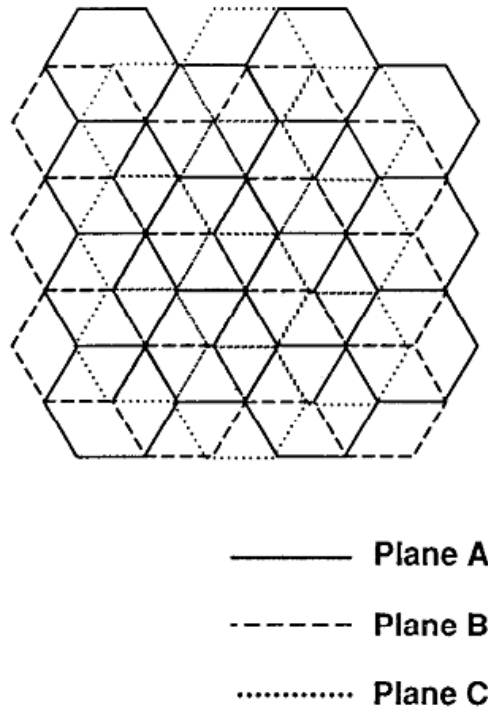


Figure 3: Schéma du cristal de graphite rhomboédrique. Vue perpendiculaire au plan de base[14]

Le graphite rhomboédrique est thermodynamiquement instable, et peut être considéré comme le résultat d'une faute d'empilement étendue du graphite hexagonal. La structure rhomboédrique ne se trouve jamais à l'état pur mais toujours en combinaison avec celle du graphite hexagonal, parfois jusqu'à 40% dans certains matériaux naturels et synthétiques. Le graphite revient généralement à la forme hexagonale pendant un traitement thermique à une température supérieure à 1300 °C. Il convient de noter que dans les deux structures, hexagonale et rhomboédrique, aucun plan de la base ne se trouve directement sur un autre [28-30].

2 LES DIFFERENTES FORMES DE GRAPHITE POLYCRISTALLIN[14]

La structure idéale de graphite hexagonal décrite ci-dessus est composée de plans théoriquement infinis de base avec un parfait empilement ABAB, sans aucun défaut. Une telle structure idéale n'est, bien sûr, jamais rencontrée dans le monde réel, que ce soit dans le graphite naturel ou synthétique.

Les matériaux de graphite, tels que le graphite pyrolytique, le composite fibre de carbone-matrice de carbone (carbone-carbone), le carbone vitreux, le noir de charbon, et beaucoup d'autres, sont en fait des agrégats de cristallites de graphite ; en d'autres termes, des graphites polycristallins. Ces cristallites peuvent varier considérablement en taille. Par exemple, la taille apparente des cristallites perpendiculairement au plan des couches (L_c) de certains carbones vitreux peut varier de 1.2 nm, correspondant à quelques atomes, jusqu'à 100 nm, observée dans des graphites pyrolytiques très ordonnés [31-33]. Les couches peuvent être ou ne pas être parfaitement parallèles l'une à l'autre, selon que le matériau est graphitique ou non-graphitique [34].

Les agrégats de cristallites ont des tailles et des propriétés très différentes. Certaines, telles que les suies, sont très petites et ne contiennent que quelques cristallites de petite taille. Dans de tels cas, les propriétés sont essentiellement liées à la superficie [35].

D'autres agrégats peuvent être relativement gros, contenir peu de défauts et être pratiquement parallèles les uns aux autres, auquel cas la structure et ses propriétés se rapprochent étroitement de celles du cristal de graphite idéal. Ces gros agrégats sont souvent rencontrés dans le graphite pyrolytique [25].

Dans d'autres agrégats, les cristallites ont une orientation essentiellement aléatoire. Cela se produit dans le carbone turbostratique (c.-à-d., dans lequel rien n'indique l'ordre tridimensionnel) ou amorphe schématisé dans la Figure 4. Dans ce cas, les propriétés sont essentiellement isotropes [36-38].

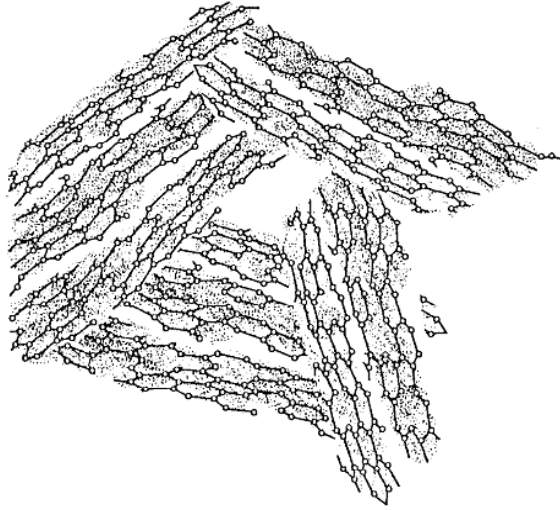


Figure 4: Structure du graphite turbostratique[14]

3 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU GRAPHITE [14]

Les propriétés du matériau de graphite idéal, c.-à-d. un matériau qui rapproche étroitement d'un cristal de graphite aux dimensions infiniment grandes, sont examinés dans cette section. Un tel matériau n'existe pas dans le monde réel et les propriétés données ci-dessous sont soit calculées ou fondées sur les propriétés réelles de cristaux de graphite approchant de près cette structure idéale.

Comme mentionné ci-dessus, une large gamme de matériaux fait partie de la famille du carbone et du graphite et ces matériaux ont des propriétés qui sont souvent très différentes de celles du cristal de graphite idéal. Évidemment, il est nécessaire de définir avec précision le matériau en parlant des propriétés du "carbone" ou de celle du "graphite".

3.1 ANISOTROPIE DU CRISTAL GRAPHITE

La structure cristalline particulière du graphite a pour conséquence une anisotropie considérable, c.-à-d. que les propriétés du matériau peuvent varier considérablement selon qu'elles sont mesurées suivant les directions ab (dans la couche/plan de base) ou suivant la direction c (perpendiculaire aux couches/sens de l'empilement). Cette anisotropie, en particulier dans les

propriétés électriques et thermiques, peut souvent être utilisée à bon escient [39-43].

3.2 SOMMAIRE DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Les propriétés physiques du graphite sont résumées dans le Tableau 1. Il convient de souligner que, en général, obtenir des mesures précises des propriétés d'un matériau au-delà de 3000 K est assez malaisé. Dans le cas du graphite, nombre de ces mesures sont basées sur des expériences avec des arcs de carbone qui sont difficiles à réaliser et à interpréter. Les résultats doivent être utilisés avec prudence et certains de ces résultats et leurs conclusions sont encore controversés.

Tableau 1: Propriétés physiques du graphite[14]

<i>Forme cristalline:</i>	hexagonal
<i>Paramètres de la maille:</i>	$a = 0.246 \text{ nm}; c = 0.671 \text{ nm}$
<i>Couleur:</i>	Noir
<i>Densité à 300 K, 1 atm:</i>	2.26 g/cm^3
<i>Volume Atomique:</i>	$5.315 \text{ cm}^3/\text{mol}$
<i>Point de sublimation à 1 atm (estimé):</i>	4000K
<i>Point Triple (estimé):</i>	4200K
<i>Point d'ébullition (estimé):</i>	4560K
<i>Enthalpie de fusion:</i>	46.84 kJ/mol
<i>Chaleur de vaporisation du gaz monoatomique (estimée):</i>	716.9 kJ/mol
<i>Indice d'électronégativité Pauling:</i>	2.5

3.3 DENSITÉ

La densité du cristal parfait énumérée dans le Tableau 1 est la densité théorique. La plupart des matériaux de graphite ont une densité inférieure en raison de la présence d'imperfections structurelles telles que la porosité, les lacunes dans la maille et des dislocations [44-48].

À l'exception du nitrure de bore, les matériaux de graphite ont une densité plus faible que tous les autres matériaux réfractaires, comme indiqué dans le Tableau 2. C'est une caractéristique particulièrement avantageuse dans les applications aérospatiales[49].

Tableau 2: densité de certains matériaux réfractaires[14]

Matériau	Densité (g/cm³)
Graphite	2.26
Molybdène	10.22
Rhénium	21.04
Tantale	16.6
Tungstène	19.3
Diborure de titane	4.50
Hafnium carbure	12.20
Tantale carbure de	13.9
Nitrure de bore	2.25
L'oxyde d'aluminium	3.97
L'oxyde de zirconium	5.89

3.4 FUSION, SUBLIMATION ET POINT TRIPLE

Le point de fusion d'un matériau cristallin tel que le graphite est la température à laquelle l'état solide est en équilibre avec le liquide à une pression donnée. Le point de fusion "normal" est celui mesuré à une pression d'une atmosphère. Le graphite n'a pas de point de fusion normal puisque, à 1 atm, il ne fond pas mais se sublime lorsque la température atteint environ 4000 K. Pour observer la fusion, une pression de 100 atm et une température de 4200 K sont nécessaires[50, 51].

Le point triple (où les trois phases, solide, liquide et gaz, sont en équilibre) est atteint, selon des estimations récentes[51], à une température de 4200 K et une pression de 100 atm, comme le montre la courbe de pression de vapeur de la Figure 5. Une grande incertitude persiste quant à ces valeurs de pression et de température, ce qui reflète en partie la difficulté de mener des expérimentations dans des conditions aussi extrêmes.

Le début de la sublimation et les températures de fusion sont apparemment proches. À des températures supérieures à celle du point triple de l'argon, sous une pression supérieure à 106 atm, un mélange de carbone solide et liquide est détecté.

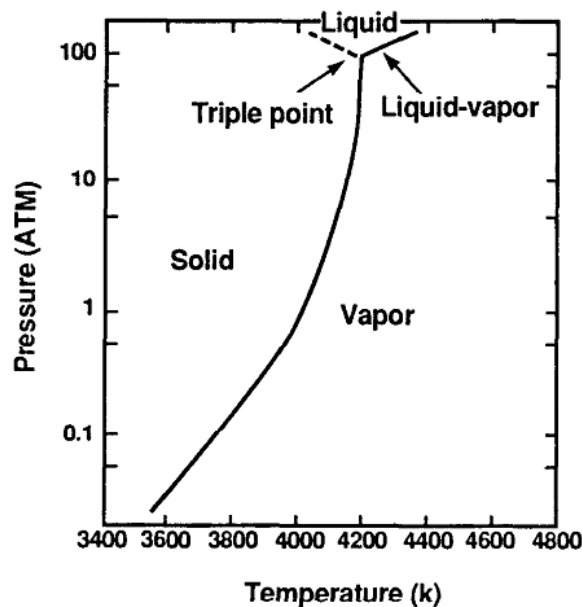


Figure 5: Pression de vapeur et point triple du graphite [14]

Graphite peut donc être considéré comme le plus réfractaire de tous les éléments, le tungstène étant au second rang avec un point de fusion à 3680 K. Toutefois carbure de hafnium (HfC) et le carbure de tantale (TaC) ont été signalés avoir des points de fusion (environ 4220 K et 4270 K, respectivement) et sont les plus réfractaires de tous matériaux[52].

4 PROPRIÉTÉS THERMIQUES DE GRAPHITE[14]

4.1 RÉSUMÉ DES CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES

Les propriétés physiques examinées dans la section précédente sont essentiellement indépendantes de la taille et l'orientation des cristallites dans l'échantillon (à l'exception de la densité). En conséquence, elles peuvent être considérés comme valables pour toutes les formes de graphite. Ce n'est plus vrai pour certaines des propriétés énumérées dans la présente section et les suivantes, et ces propriétés peuvent varier considérablement selon la taille et l'orientation des cristallites et d'autres facteurs liés aux conditions d'élaboration.

Les propriétés thermiques sont résumées dans le Tableau 3. Chaque fois que c'est possible, une gamme de valeurs de la propriété est donnée.

Tableau 3: Propriétés thermiques théoriques du graphite[14]

<i>Chaleur de combustion ΔH_{CO} à 25°C et à</i>	
<i>pression constante pour former du gaz CO_2:</i>	393.13 kJ/mol
<i>Entropie Standard S° à 25 °C:</i>	5.697-5.743 J/mol. K
<i>Entropie ΔS_{298}:</i>	152.3J/mol. K
<i>Enthalpie ΔH_{298}:</i>	716.88 kJ/mol
<i>Chaleur spécifique à 25°C:</i>	0.690-0.719kJ/kg. K
<i>Conductivité thermique à 25 °C:</i>	
<i>Directions ab</i>	398 W/m. K
<i>Direction c</i>	2.2W/m. K

4.2 CAPACITÉ CALORIFIQUE (CHALEUR SPÉCIFIQUE)

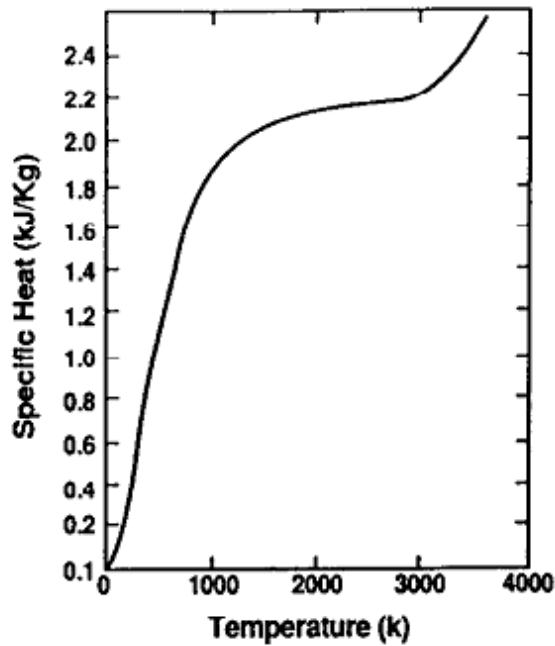


Figure 6: Chaleur spécifique du graphite en fonction de la température à 1atm [14]

La capacité thermique molaire (chaleur spécifique) du graphite est rapportée être dans la gamme 8.033-8.635 J/mol. K à 25°C. Comme avec tous les éléments, elle augmente avec la température, selon la relation suivante (T en K) :

$$C_p = 4.03 + (1.14 \times 10^{-3})T - (2.04 \times 10^{-5})T^2 \quad (I-1)$$

La chaleur spécifique augmente rapidement avec la température, jusqu'à 1500 K où elle se stabilise à environ 2.2 kJ/kg. K comme indiqué dans la Figure 6. Elle est considérée comme relativement peu sensible aux différences entre les diverses qualités de graphite synthétique, et la dispersion des valeurs trouvées dans la littérature peut être attribuée aux variations des conditions expérimentales [53-57]. La valeur moyenne est comparée à celle de certains autres éléments dans le Tableau 4. Comme on peut le constater, elle est plus élevée que la plupart des métaux.

Tableau 4: Chaleur spécifique d'éléments choisis C_p à 25°C et 1atm[14]

Matériau	C_p (kJ/kg. K)
Graphite	0.690-0.719
Diamant	0.502-0.519
Bore	1.025
Aluminium	0.900
Titane	0.523
Cuivre	0.385
Niobium	0.263
Rhénium	0.242
Tungstène	0.130
Eau	4.186

4.3 DILATATION THERMIQUE

L'espacement interatomique entre les atomes de carbone dans le graphite (comme avec tout autre matériau) est une fonction de la température. À 0K, ces atomes sont au plus bas de leur position d'énergie (état fondamental). L'énergie accrue résultant de l'augmentation de température provoque la vibration des atomes et des amplitudes de mouvement plus importantes. La moyenne des augmentations des distances interatomiques est ce qui est observée comme dilatation thermique [58-62].

Ceci peut être représenté graphiquement dans la Figure 7. Comme on le voit sur cette figure, la relation graphique entre la distance interatomique et l'énergie a la configuration d'un puits (de potentiel). Cette configuration change avec la force de la liaison atomique. Dans les solides fortement liés tels que le graphite dans les directions *ab*, le puits est profond, l'amplitude des vibrations est faible et,

pendant le mouvement des atomes vers l'extérieur (loin de la position d'équilibre à 0K), les liaisons atomiques ne sont pas sur-tendues ; par conséquent, les variations dimensionnelles restent petites. Lorsque la liaison atomique est faible, comme dans le graphite dans la direction c , le puits de potentiel est peu profond et l'amplitude des vibrations et les variations dimensionnelles sont grandes [62].

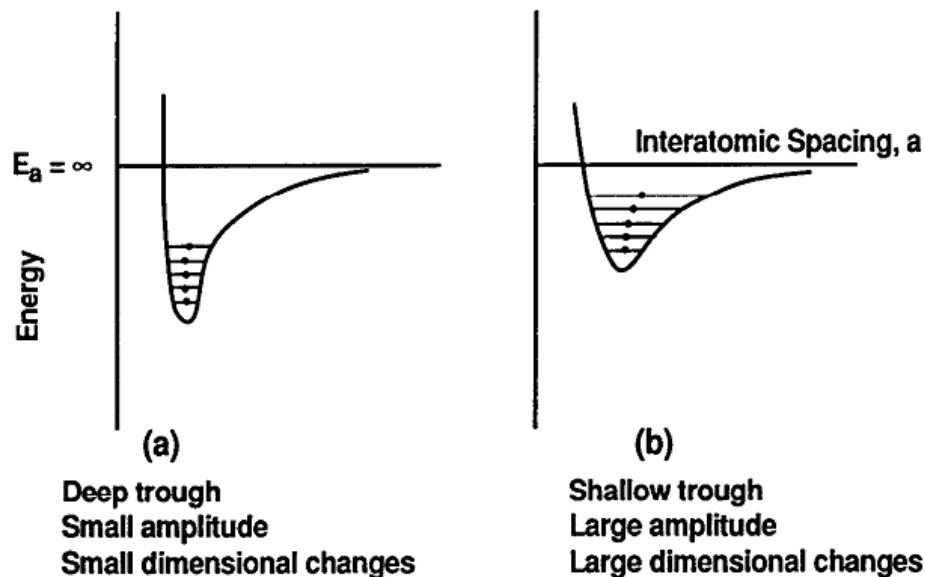


Figure 7: Puits de potentiel du graphite, (a) dans les directions ab , (b) dans la direction c [14]

En conséquence, la dilatation thermique du cristal de graphite a une anisotropie marquée. Elle est faible dans l'ensemble des directions (plus basse que la plupart des matériaux), mais supérieure d'un ordre de grandeur dans la direction c , comme indiqué dans la **Error! Not a valid bookmark self-reference..** L'augmentation avec la température n'est pas linéaire. Dans la direction c , la dilatation augmente lentement et progressivement. À 0 °C, le coefficient de dilatation thermique (α) est en moyenne égal à $25 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ et à 400 °C, il atteint $28 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ [63]. Dans les toutes les directions, la dilatation thermique est négative jusqu'à environ 400 °C avec un minimum à 0 °C. Il est possible que cette dilatation négative soit due à une tension interne (effet Poisson) associée à la forte dilatation dans la direction c et il a été suggéré que, s'il était possible de mesurer l'ensemble des dilatations thermiques d'un plan atomique unique, cette dilatation serait positive. L'importante anisotropie de la dilatation thermique se

traduit souvent par de fortes déformations internes et des problèmes structurels tels que la délamination entre les plans [64].

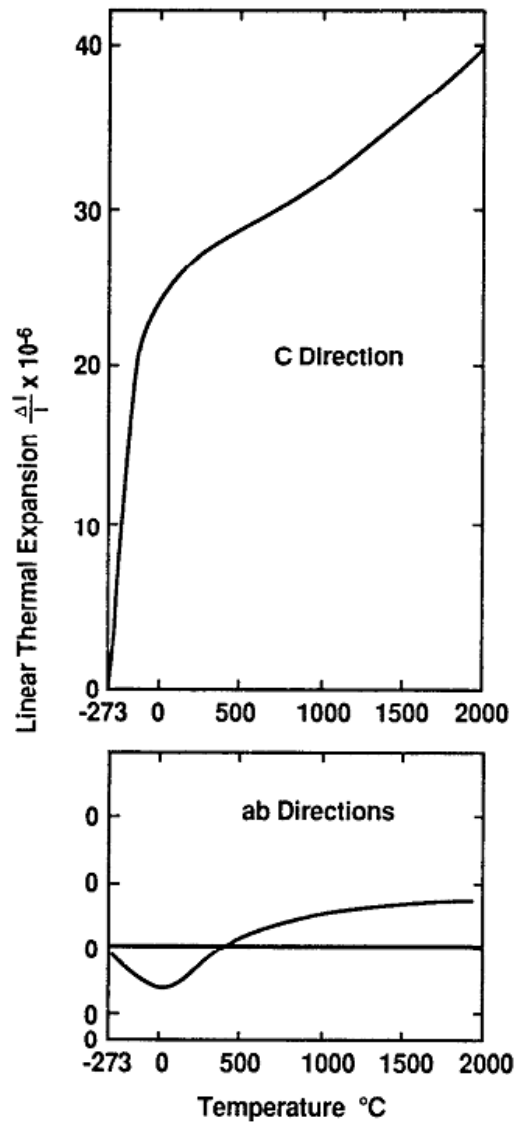


Figure 8: Dilatation thermique du graphite dans les directions *ab* et la direction *c* [14]

CHAPITRE II :
ANALYSE PAR DIFFRACTION X

Dans cette section, nous explorons les possibilités de la diffraction X comme technique d'analyse. Comme pour la calorimétrie, nous nous intéressons aux perspectives que nous ouvre cette technique en vue d'étudier nos échantillons. L'exposé se veut pratique, et notre objectif est de faire un examen critique de ce que nous offre l'appareillage disponible. Ce chapitre commence par présenter le montage à notre disposition pour l'utilisation de la diffraction X, puis nous discutons l'appareil et les résultats qu'ils nous donnent. L'exploitation de la courbe obtenue est ensuite examinée. En très grande partie, cette discussion sera basée sur la référence[65], par Klug et Alexander. Nous dégageons des conclusions pour notre recherche à la fin.

1 THÉORIE

Il existe plusieurs implémentations de la diffraction X en technique expérimentale. Depuis la découverte du principe et la dérivation de la relation de Bragg, qui permet d'en tirer profit, la géométrie de diffraction s'est déclinée en plusieurs variétés. Citons à titre d'exemple les techniques de Debye-Scherrer et celle de Von Laue. En ce qui nous concerne, nous disposons d'un diffractomètre de poudre. La géométrie choisie par le fabricant, à ce que nous avons pu en juger est une géométrie qui maximise la résolution au prix d'une légère baisse de l'intensité diffractée.

Etant une technique très familière, nous n'allons pas ennuyer le lecteur avec un exposé détaillé du principe de la diffraction, qui est assez connu. En faisant interagir avec un échantillon une radiation électromagnétique de longueur d'onde comparable aux distances atomiques dans l'échantillon, cette radiation est diffractée de façon discrète, c.-à.-d. à certains angles déterminés par la structure de l'échantillon étudié. Le domaine de longueurs d'onde approprié pour cette étude est celui des rayons X. La relation de base dans tout travail de diffraction X est la relation de Bragg, qui relie la distance inter-réticulaire d entre deux plans

diffractants de la même famille, l'angle de diffraction θ , et la longueur d'onde λ du rayonnement X incident :

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (\text{II-2})$$

Dans un diffractomètre, le relevé des angles auxquels est diffracté un rayonnement X de longueur d'onde connue par un échantillon à étudier permet de déterminer, en principe, sa structure. Nombre d'autres informations peuvent être déduites d'un examen plus détaillé du diffractogramme (variation de l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction).

La caractéristique fondamentale de la diffractométrie est qu'elle donne une information numérique sur l'intensité de diffraction. Contrairement à la technique de Debye-Scherrer, qui donnent des *anneaux* de diffraction, ou à celle de Laue, qui donnent des *tâches* de diffraction, la diffractométrie donne des *pics* de diffraction, ou encore, des diffractogrammes. Cette propriété simplifie grandement le travail quantitatif sur la diffraction X, quoique l'information présentée par un spectre de diffraction soit moins parlante qu'un film Debye-Scherrer par exemple. Ainsi, la diffractométrie est la variante à préférer pour les études quantitatives (ponctuelles). Pour des études de routine, la chambre de Debye-Scherrer garde quand même un attrait certain, vu que l'appréciation qualitative de la diffraction d'un échantillon est plus directe.

1.1 L'APPAREIL

Nous disposons d'un diffractomètre BRUCKER ADVANCE D8, monté en géométrie à haute résolution. L'intervalle angulaire qu'il permet de mesurer s'étend de 10 à 120° sur l'échelle 2θ . Le balayage de cet intervalle se fait pas à pas, la longueur du pas étant 0.02° toujours sur l'échelle 2θ . La source de rayonnement X utilisée a une cible en cuivre, et eu égard à l'utilisation d'un filtre en nickel (Ni), la radiation émise est le doublet $K\alpha_1-K\alpha_2$ du cuivre, que nous noterons Cu-K α ($\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1.5402 \text{ \AA}$). La tension et l'intensité de courant sous lesquelles est opérée la source sont réglables. L'appareil est piloté par un ordinateur qui

donne accès à toutes ces fonctions. Le logiciel l'accompagnant permet de faire toutes les analyses routinières sur les diffractogrammes enregistrés. Cependant, nous ne l'avons pas utilisé dans le cadre de cette recherche.

La géométrie de diffraction adoptée dans le diffractomètre est dite "de para-focalisation". La source et le détecteur se déplacent sur le cercle (virtuel) de focalisation, auquel l'échantillon est tangent à tout moment. À chaque pas de mesure, la source et le détecteur font le même angle (égal à $\pi/2 - \theta$) avec la normale à l'échantillon. Cette géométrie fait que seuls les plans parallèles à la surface de l'échantillon ont une chance d'être en position de diffracter. La distance entre l'échantillon et le détecteur (ainsi que la source) change donc d'une valeur minimale (à $2\theta = 10^\circ$) à un éloignement maximal (à $2\theta = 120^\circ$). L'alignement de l'appareil est critique, étant donné le nombre de sources susceptibles d'introduire une erreur dans l'alignement. Cependant, nous n'y avons pas procédé. L'opérateur nous a rapporté avoir testé l'alignement par un standard fourni avec l'appareil, et déduit qu'il y avait un décalage angulaire indépendant de l'angle d'une valeur de 0.07° (2θ). L'appareil utilise un dispositif pour contrôler la divergence axiale du rayonnement incident et un dispositif similaire pour le même contrôle du côté du détecteur. La fenêtre de détection est de dimensions finies.

1.2 LA COURBE

Le diffractogramme est composé d'une série de pics avec des maxima, à des intensités variables, correspondant à l'angle de diffraction. Les positions des pics permettent d'identifier l'échantillon. Les différences en intensité peuvent être attribuées à nombre de facteurs, en particulier le facteur de Lorentz (combiné au facteur de température) dont l'effet est plus sévère à mesure que l'angle θ s'approche de 90° . Pour des échantillons texturés, un nombre restreint de grains ayant leurs plans (hkl) parallèles à la surface résultera en une intensité réduite

pour la réflexion hkl . Dans le cas d'échantillons texturés, les intensités des pics de diffraction peuvent différer grandement des intensités en l'absence de texture.

Le diffractomètre donne donc deux grandeurs pour chaque pic : l'angle de diffraction 2θ du pic et l'intensité de diffraction $I(2\theta)$. La première grandeur permet de déterminer la distance inter-réticulaire de la famille de plans responsable du pic, par application directe de la relation de Bragg. Il est aussi possible, avec plus ou moins d'aisance, de déterminer les paramètres de la maille cristalline à partir de cette grandeur. En particulier, pour des matériaux à structure hexagonale, il est possible de déduire les paramètres a et c de la maille hexagonale une fois le pic indexé. Il existe au moins deux méthodes (pour les cristaux cubiques : utilisation de la relation

$\sin^2\theta = (\lambda^2/3a^2) * (h^2+hk+k^2) + (\lambda^2/4c^2) * l^2$ [65, 66] ; comparaison avec le fichier ASTM) qui permettent d'indexer un spectre de diffraction mais nous ne nous étendrons pas sur le sujet, les deux méthodes étant très familières.

Il faut cependant remarquer que la détermination précise des paramètres de la maille requiert la présence d'au moins un pic de diffraction au-delà de $\theta = 80^\circ$. Ceci est dû en partie au fait que l'erreur sur la distance inter-réticulaire varie en $\cos\theta$, comme le montre la relation de Bragg. Comme notre diffractomètre a une limite angulaire supérieure égale à 120° , soit $\theta = 60^\circ$, la détermination des paramètres de la maille (hexagonale) risque d'être assez approximative. Dans la partie expérimentale, nous verrons la précision que l'on pourra atteindre sur la valeur de ce paramètre.

La deuxième grandeur, l'intensité, permet sous certaines conditions de déduire la structure (les positions atomiques) de l'échantillon étudié, pour peu que cette structure possède un ordre approprié. Ce travail est généralement laborieux, et nécessite des mesures sur des monocristaux. La procédure générale est de calculer une expression théorique pour l'intensité du pic, la comparer avec l'intensité mesurée, et déduire les positions atomiques après un traitement

approprié des données expérimentales (transformée de Fourier, etc.). Comme la structure de nos échantillons nous est suffisamment connue (ce sont des graphites synthétiques qui cristallisent dans le système hexagonal), nous ne nous sommes pas intéressé au détail de cette méthode.

L'intensité comporte aussi une information qualitative qui peut se révéler intéressante. Comme affirmé plus haut, un échantillon texturé à une distribution d'intensités qui dévie de la distribution mesurée en l'absence de texture. Cette dernière mesure devrait être tabulée dans les volumes de spectres de référence, par exemple, le fichier ASTM. En conséquence, si les intensités de certains pics dévient notablement des valeurs rapportées dans le fichier ASTM, il est probable que l'échantillon est texturé. Considérons maintenant cette situation avec quelque détail, pour déduire l'usage qu'on peut en faire.

Nous avons noté plus haut que la géométrie de diffraction que nous utilisons faisait que seuls les plans parallèles à la surface avaient une chance quelconque de diffracter le rayonnement incident. Ainsi, un pic auquel on a attribué les indices hkl correspond à une famille de plans $\{hkl\}$ qui sont *parallèles* à la surface. Ceci veut dire que, si un pic hkl a une intensité anormale (c-à-d. différente de celle tabulée pour le matériau étudié), la proportion de plans $\{hkl\}$ orientés parallèlement à la surface est elle aussi 'anormale'. Cependant, il ne faut pas oublier que le 'poids' de la composante de texture (densité de plans $\{hkl\}$ parallèles à la surface) n'est pas directement proportionnel à l'intensité du pic correspondant : il dépend de l'écart en intensité par rapport à une distribution aléatoire (de plans $\{hkl\}$ parallèlement à la surface) [67], et ce d'une façon qu'il faudra déterminer. En pratique, c'est un calcul qu'on daigne rarement faire, étant donné qu'il existe une technique bien meilleure pour la quantification des composantes de texture (par utilisation d'un goniomètre de texture). C'est ce qui fait que cette inspection du diffractogramme est qualitative.

Klug et Alexander [65] rapportent que Warren et Averbach [68] avait remarqué que la vision que nous avons exposée (jusqu'à ce point) du diffractogramme était trop réductrice, et qu'elle ne tirait pas avantage de toute l'information contenue dans le spectre. Au-delà de la position angulaire et de l'intensité des pics, la *forme* des pics de diffraction contient aussi des informations sur l'échantillon analysé. Ceci nous mène au concept d'élargissement des pics.

2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les échantillons de graphite proviennent d'un même gisement. Les échantillons ont été purifiés au préalable par des procédés chimiques. La pureté finale atteinte est assez élevée (meilleure que 99.5%). Après purification, les échantillons ont été divisées en plusieurs séries, chacune destinée à un traitement différent, dont au moins une censée servir de référence et n'étant destinée donc à aucun autre traitement.

Nous avons utilisé deux séries d'échantillons de graphite. La première série (Graphite 1) est composée d'échantillons pressés dans la direction des fortes liaisons. Cette direction correspond au plan basal, dans lequel les liaisons atomiques sont assez fortes et se traduisent par une distance interatomique relativement réduite. La deuxième série (Graphite 2) d'échantillons a subi un pressage suivant la direction des liaisons faibles. Cette direction est celles perpendiculaire au plan de base, c'est-à-dire une direction parallèle à la direction d'empilement des couches de carbone (voir Figure 9, ci-dessous). Les deux séries d'échantillons ont été comparées au graphite pur provenant du même gisement.

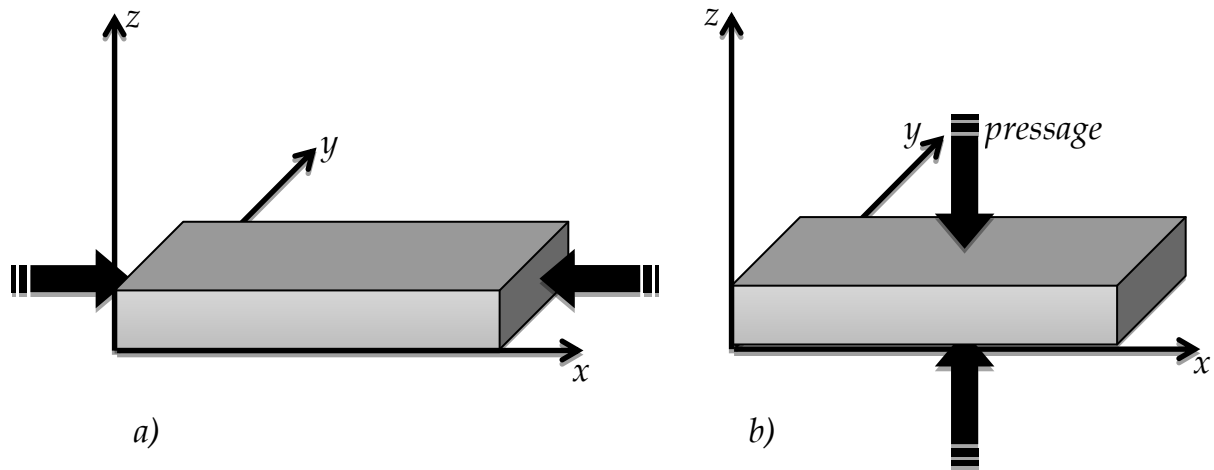


Figure 9: identification des deux séries d'échantillons étudiées: a) Graphite 1; b) Graphite 2

Remarquons, dans un ordre d'idées général que les deux séries d'échantillons n'ont été somme toute sollicitées que mécaniquement. L'examen visuel ne permet pas de mettre en évidence une quelconque déformation plastique, et les échantillons sont essentiellement, et en toute rigueur chimiquement, du graphite pur. Si les propriétés des échantillons devaient différer comparativement au graphite pur, cette différence ne devrait être que quantitative, et ces propriétés devraient être qualitativement similaires.

Pour les essais diffractométriques, l'échantillon est examiné sur l'intervalle $10-120^\circ$ (2θ) pendant deux (02) heures. Chaque échantillon est étudié suivant la face la plus large puis les deux faces latérales (non parallèles). Les échantillons ont été polis avec du papier abrasif à grain fin. Tous les essais se sont fait par balayage 2θ pas à pas, sous 40kV de tension et 30mA d'intensité de courant. Nous récupérons les spectres en fichiers électroniques de données, et les retraçons avec un logiciel d'utilité générale pour l'analyse de courbes expérimentales.

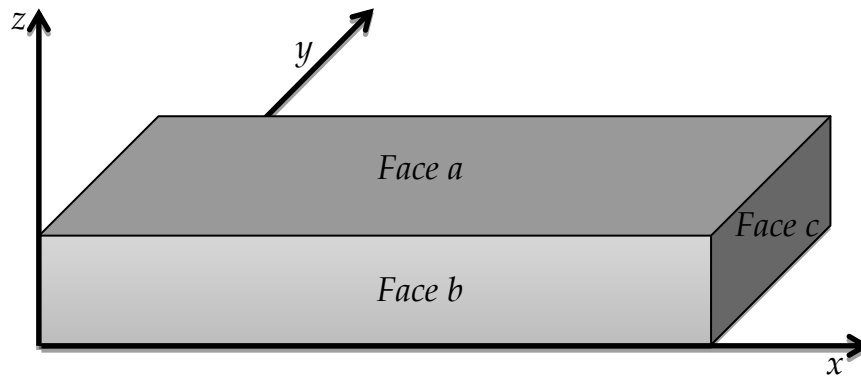


Figure 10: identification des faces diffractantes

2.1 PARAMÈTRES DE LA MAILLE

Pour calculer les paramètres de la maille hexagonale du graphite à partir des spectres de diffraction X obtenus, nous avons utilisé la méthode décrite dans [65]. La procédure consiste à relever les angles de diffraction du spectre (qui correspondent aux pics de diffraction), à les indexer (nous avons utilisé le fichier ASTM), puis d'utiliser la relation suivante pour en déduire les paramètres :

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{\lambda^2}{3a^2} \right) \times (h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{\lambda^2}{4c^2} \right) \times l^2 \quad (\text{II-3})$$

Pour obtenir une mesure « découplée » des deux paramètres de la maille hexagonale du graphite, on cherche à annuler successivement l'un des deux termes de l'expression II-3 et à calculer le paramètre figurant dans l'autre terme (non nul) à partir des données du diffractogramme. Ainsi, pour calculer le paramètre a , on utilise les pics de diffraction ayant un indice l nul, ce qui annule le deuxième terme et nous permet de déterminer a à partir de l'angle de diffraction (mesuré), de la longueur d'onde λ pour le doublet $K\alpha$ du cuivre (tabulée), et des indices h et k (obtenus par indexation du diffractogramme). Le paramètre c est calculé à partir des pics dont les deux indices h et k sont nuls, ce qui annule le premier terme, et nous permet d'obtenir c par substitution triviale dans l'équation II-3.

Le Tableau 5 détaille les résultats de cette procédure pour les deux séries d'échantillons que nous avons étudiés. Pour les cas où plus d'un pic remplissait

nos critères pour l'évaluation des paramètres de la maille, nous avons calculée la moyenne des valeurs obtenues à partir de chaque pic satisfaisant nos critères. Remarquons tout d'abord que les valeurs obtenues sont « strictement » cohérentes avec les valeurs tabulées (par ex. dans le Tableau 1 ci-dessus) : en effet, ayant utilisé des pics à des angles de diffraction relativement faibles, la précision de la mesure est assez limitée, et les différences observées sont largement « couvertes » par l'erreur.

Tableau 5: Paramètres de la maille cristalline calculés à partir des diffractogrammes expérimentaux

	Graphite1			Graphite2		
	Face <i>a</i>	Face <i>b</i>	Face <i>c</i>	Face <i>a</i>	Face <i>b</i>	Face <i>c</i>
<i>a</i> (Å)	2.462	2.450	2.468	2.462	2.450	2.468
<i>c</i> (Å)	6.724	6.732	6.745	6.719	6.733	6.770
<i>c/a</i>	2.731	2.748	2.733	2.729	2.749	2.743

Le Tableau 5 montre clairement qu'au niveau cristallin, le pressage est essentiellement « transparent ». Le facteur de forme de la maille cristalline (*c/a*) est essentiellement identique pour les deux séries d'échantillons (ses fluctuations n'étant nullement systématiques). Les paramètres eux-mêmes sont aussi pratiquement identiques, excepté une ou deux valeurs probablement calculées sur des pics « bruyants ». Le pressage n'a donc eu aucun effet « visible » sur les dimensions de la maille cristalline.

Le Tableau 6 compare les résultats agrégés par série d'échantillons avec les valeurs tabulées dans la littérature (JCPDS n°230064). Pour chaque série d'échantillons, la valeur du paramètre est la moyenne arithmétique des valeurs listées dans le Tableau 5 ci-dessus. L'erreur rapportée correspond à l'écart maximal entre cette « moyenne des mesures » et les valeurs individuelles entrant dans son calcul. L'erreur sur le facteur de forme a été calculée selon la formule standard de calcul des erreurs d'une formule à partir des incertitudes individuelles des grandeurs qui y figurent.

Tableau 6: Comparaison des paramètres cristallins des deux séries d'échantillons avec la littérature

	Littérature	Graphite1		Graphite2	
		Mesure	Erreur	Mesure	Erreur
a (Å)	2.4624	2.460	0.010	2.460	0.010
c (Å)	6.7014	6.734	0.012	6.741	0.029
c/a	2.7215	2.737	0.016	2.740	0.024

La comparaison des résultats montre que le paramètre a , en tenant compte de l'erreur de mesure, conserve essentiellement la même valeur dans les deux séries d'échantillons. Les valeurs du paramètre c demeurent consistantes les unes avec les autres eu égard à l'erreur expérimentale dans la mesure de ce paramètre. La valeur du paramètre c est systématiquement supérieure à celle rapportée dans la littérature, mais, au-delà de l'erreur expérimentale significative dans la mesure de ce paramètre, la différence de valeur est très clairement marginale (quelques dixièmes de point de pourcentage). D'ailleurs, l'analyse des valeurs du facteur de forme rejoint parfaitement cette observation.

2.2 TAILLE DES CRISTALLITES

2.2.1 GRAPHITE 1 (COMPRESSION DANS LE PLAN DE LA FACE LARGE)

Figure 11, Figure 12 et Figure 13 représentent respectivement le spectre de diffraction sur les faces a , b et c pour les échantillons subissant la compression sur la face c . Les échantillons présentent une structure hexagonale (JCPDS 230064), un faible élargissement des pics de diffraction indiquant le caractère nanométrique des cristallites formant ces échantillons de graphite. On note aussi que la face a présente une texture très prononcée caractérisée par la majorité des cristallites sur cette face ayant leurs plans (002) orientés parallèlement à la surface. Alors que les deux autres faces (b et c) montrent une poly-cristallinité des surfaces de diffraction. La seule différence enregistrée entre les diagrammes de diffraction des rayons X sur les faces a , b et c est que le pic de diffraction des plans (114) est invisible. Cela veut dire que la compression du

parallélépipède selon c a favorisé la disparition de l'orientation des cristallites selon la direction [114].

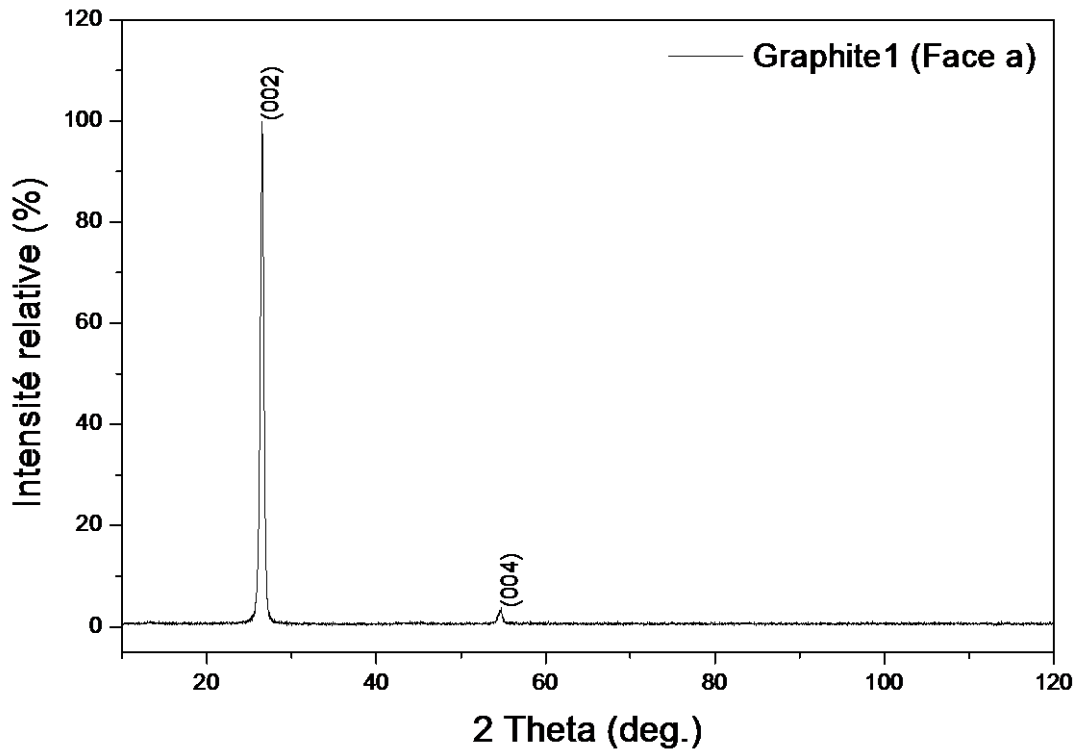


Figure 11: Diagramme de diffraction X sur la face a (face c subissant la compression)

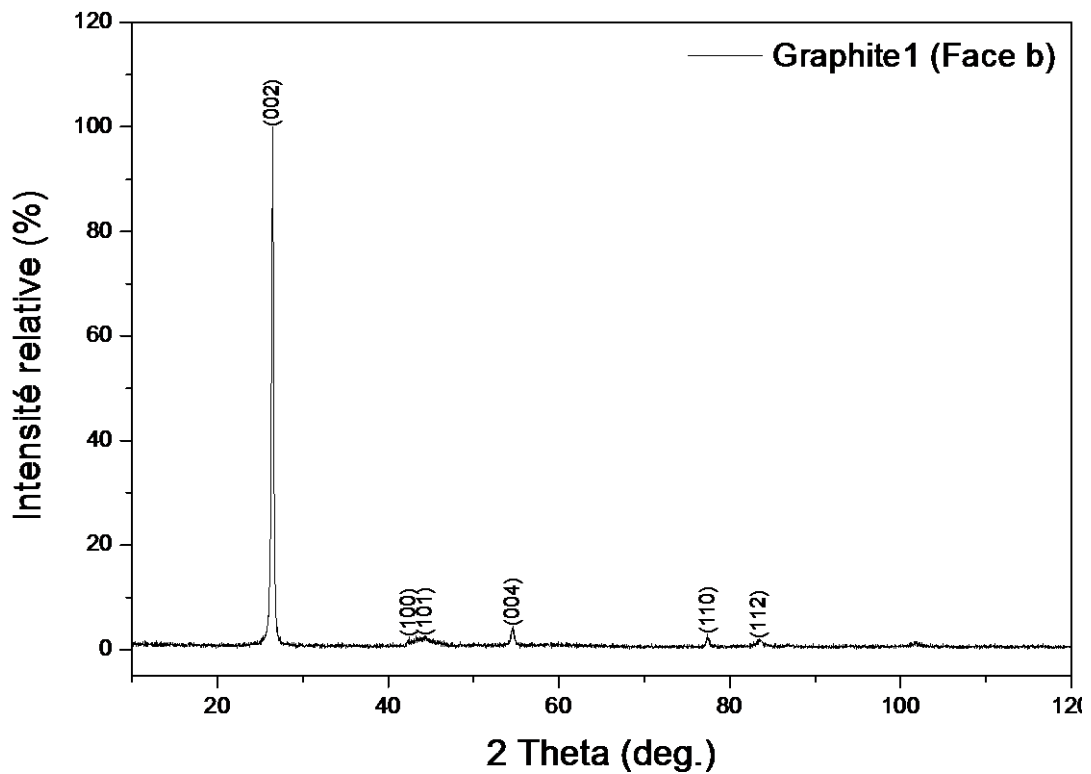


Figure 12: Diagramme de diffraction X sur la face b (face c subissant la compression)

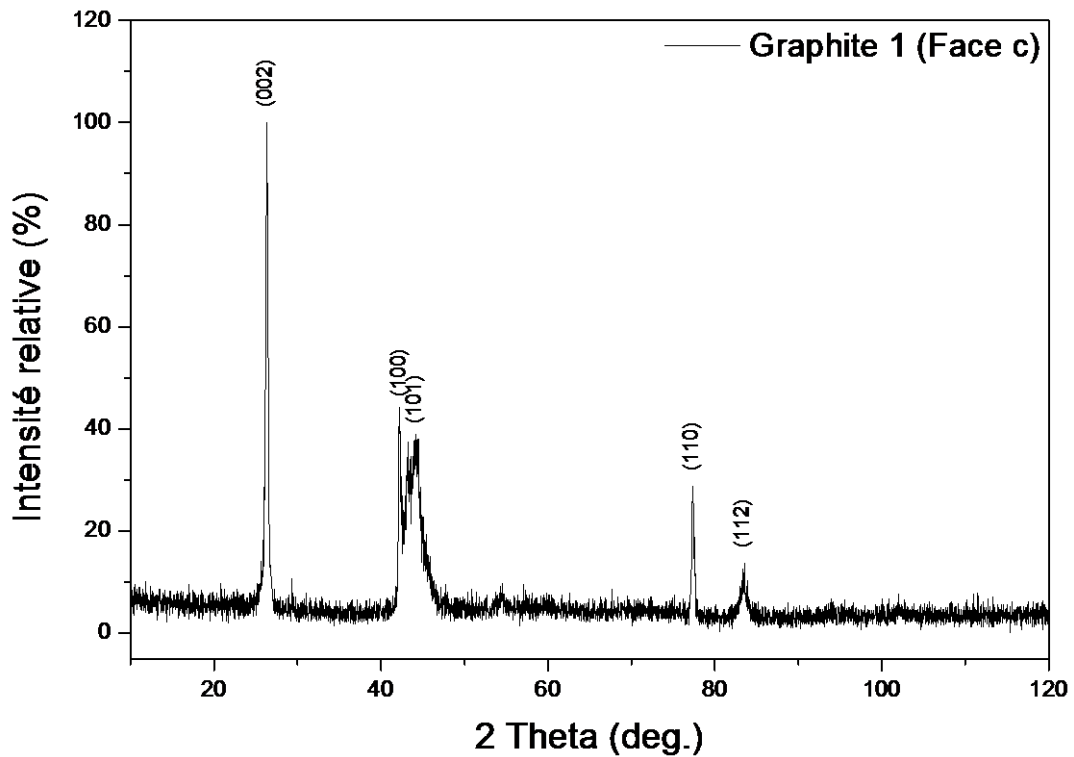


Figure 13: Diagramme de diffraction X sur la face *c* (face *c* subissant la compression)

En appliquant la relation de Scherrer aux différents pics de diffraction [69, 70], on a déterminé la taille des cristallites qui forment l'échantillon du graphite :

$$d = \frac{0.9\lambda}{\Delta(\theta)\cos\theta} \quad (\text{II-4})$$

où

d : la taille des nanocristaux ;

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés ;

$\Delta(\theta)$: la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction ;

θ : l'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction

Les résultats sont reportés sur les tableaux ci-dessous.

Tableau 7: Position des pics de diffraction et tailles des cristallites du graphite 1 (face *a*)

N°	2θ	Intensité relative	FWMH (°)	Plan	Tailles (nm)
1	26.507	100%	0.27796	(002)	29.36
2	54.592	3.99%	0.43926	(004)	20.35

Tableau 8: Position des pics de diffraction et tailles des cristallites du graphite 1 (face *b*)

N°	2θ	Intensité relative	FWMH (°)	Plan	Tailles (nm)
1	26.444	100%	0.23125	(002)	35.36
2	42.895	1.87%	0.80001	(100)	10.66
3	44.143	1.78%	1.9271	(101)	4.48
4	54.578	2.53%	0.39308	(004)	22.73
5	77.377	2.50%	0.40470	(110)	25.14
6	83.496	1.56%	0.81402	(112)	13.07

Tableau 9: Position des pics de diffraction et tailles des cristallites du graphite 1 (face *c*)

N°	2θ	Intensité relative	FWMH (°)	Plan	Tailles (nm)
1	26.422	100%	0.34798	(002)	23.44
2	42.273	32.14%	0.27721	(100)	30.72
3	44.083	31.49%	1.9599	(101)	4.37
4	77.385	70.90%	0.37903	(110)	26.84
5	83.515	22.62%	0.80146	(112)	13.28

On remarque que les cristallites formant le graphite ont des tailles nanométriques comprises entre 4.37 nm et 35.36 nm. On observe aussi une nette différence de taille de toutes les cristallites suivant la face exposée aux rayons X, à l'exception des cristallites orientées selon le (101), qui ont pratiquement la même taille.

2.2.2 GRAPHITE 2 (COMPRESSION PERPENDICULAIRE À LA FACE LARGE)

Figure 14, Figure 15 et Figure 16 représentent respectivement le diagramme de diffraction sur la face *a*, *b* et *c* pour les échantillons subissant la compression perpendiculairement à la face *a*. En comparant le spectre de diffraction à la banque de données de diffraction des rayons X, on remarque que l'échantillon présente une structure hexagonale (JCPDS n° 230064). On observe un faible élargissement des pics de diffraction, cet élargissement est

dû aux faibles tailles (tailles submicroniques) des cristallites qui forment le parallélépipède de graphite. En comparant ces trois diagrammes de diffraction, on note que la face a présente, sur la surface, une texture avec les plans (002) de la plupart des cristallites de l'échantillon orientés parallèlement à sa surface. Alors que les deux autres faces (b et c) montrent des textures moins prononcées. En particulier, la face c diffracte de façon visiblement plus homogène, suggérant une orientation plus aléatoire des cristallites sur cette face.

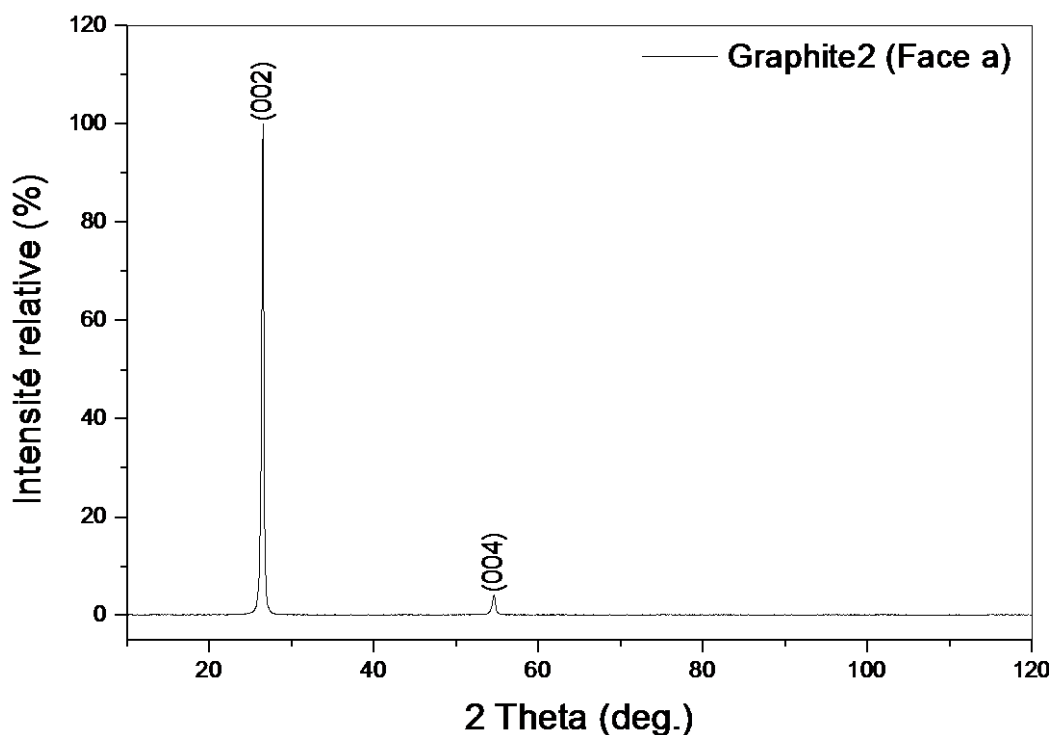


Figure 14: Diagramme de diffraction X sur la face a (face a subissant la compression)

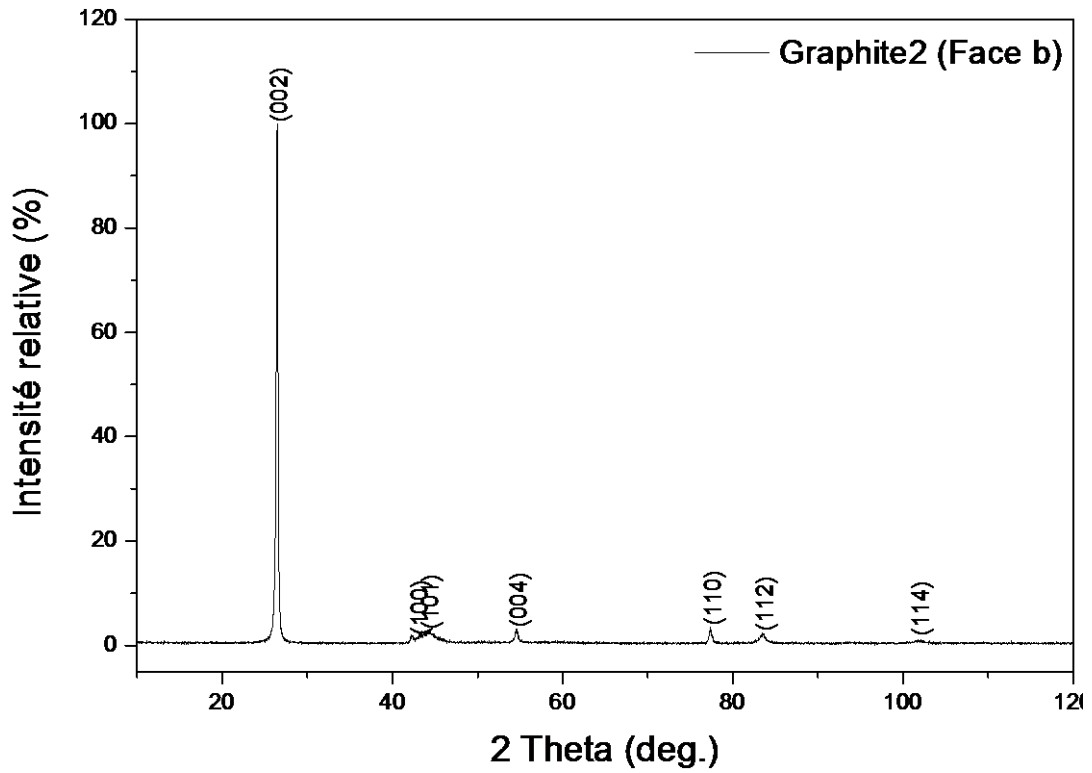


Figure 15: Diagramme de diffraction X sur la face b (face a subissant la compression)

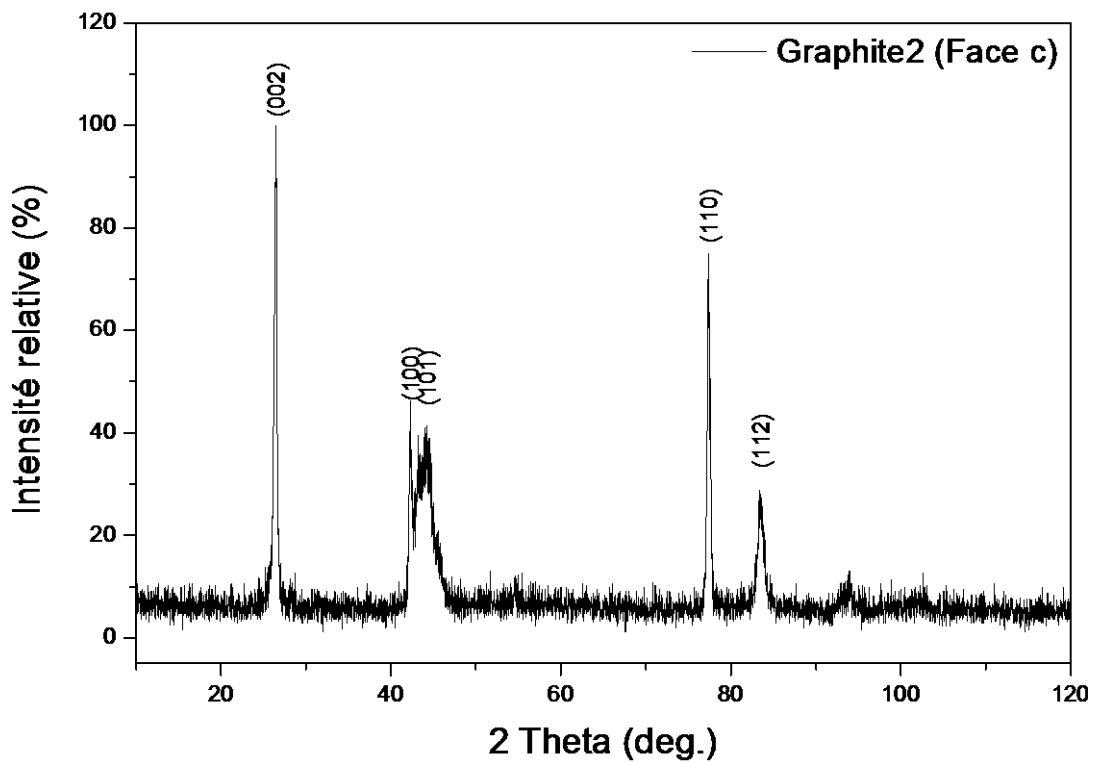


Figure 16: Diagramme de diffraction X sur la face c (face a subissant la compression)

On a calculé (comme dans le premier cas) les tailles des cristallites formant le parallélépipède de graphite. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 10, le Tableau 11 et le Tableau 12.

Tableau 10: Position des pics de diffraction et tailles des cristallites du graphite 2 (face a)

N°	2θ (°)	Intensité relative	FWMH (°)	Plan	Tailles (nm)
1	26.525	100%	0.43054	(002)	18.95
2	54.630	2.50%	0.55458	(004)	16.12

Tableau 11: Position des pics de diffraction et tailles des cristallites du graphite 2 (face b)

N°	2θ (°)	Intensité relative	FWMH (°)	Plan	Tailles (nm)
1	26.444	100%	0.27086	(002)	30.12
2	42.895	1.68%	0.83567	(100)	10.21
3	44.139	1.55%	2.00001	(101)	4.28
4	54.562	3.38%	0.40845	(004)	21.88
5	77.399	1.95%	0.36500	(110)	27.88
6	83.511	1.23%	0.73223	(112)	14.54
7	101.78	1.54%	0.52511	(114)	23.97

Tableau 12: Position des pics de diffraction et tailles des cristallites du graphite 2 (face c)

N°	2θ (°)	Intensité	FWMH (°)	Plan	Tailles
1	26.323	100%	0.32876	(002)	24.81
2	42.225	37.64%	0.24535	(100)	34.70
3	44.026	33.98%	1.85430	(101)	4.62
4	77.384	61%	0.37505	(110)	27.13
5	83.513	19.4%	0.75828	(112)	14.04

On remarque que les cristallites formant le graphite ont des tailles nanométriques comprises entre 4.2 nm et 34.70 nm. On note aussi qu'il y a une nette différence de taille des cristallites pour la même orientation, entre autres

(002), (100) et (004). Alors que les cristallites des faces b et c orientées avec leurs plans (101), (110) et (112) parallèles à la surface ont pratiquement les mêmes tailles.

3 CONCLUSION

L'analyse par diffraction X nous a permis de vérifier que nos échantillons de graphite synthétique ont la même structure hexagonale que le graphite naturel. L'analyse quantitative a démontré que les paramètres de la maille cristalline de nos graphites cristallins sont essentiellement ceux du graphite naturel. Ces résultats quelque peu étonnants, vu les conditions d'élaboration, doivent cependant être pris avec prudence : comme noté plus haut, la détermination des paramètres de maille à partir de pics situés en deçà de $2\theta = 60^\circ$ introduit une erreur appréciable dans le calcul, et des changements fins peuvent être noyés dans ces erreurs expérimentales.

L'analyse de la taille des cristallites nous a permis de mettre en évidence l'aspect très fragmenté de nos échantillons : la majorité des cristallites diffractantes sont des nano-cristaux. Ces cristallites semblent alignées, presque en totalité, avec leurs plans (002) parallèles à la face la plus large de l'échantillon. Les plans (002) sont en fait les plans les plus denses du graphite, et la structure de ce matériau peut être (et d'ailleurs *est*) décrite comme un empilement de ces plans, comme noté plus haut. La diffraction sur les faces moins larges de l'échantillon montre une proportion grandissante des pics ayant $l = 0$, qui sont perpendiculaires aux plans (002). Il semble donc justifié de décrire notre échantillon cristallin comme un agrégat de plusieurs cristallites minuscules présentant un empilement de couches denses parallèles à la surface large de l'échantillon.

L'effet du pressage, « transparent » à l'échelle des dimensions de la maille, est par contre visible dans la taille (très) réduite des cristallites composant nos échantillons. En effet, le pressage peut avoir pour conséquence une

fragmentation de l'échantillon ; fragmentation qui, en multipliant les joints de grain, peut amener l'échantillon à être plus stable vu que les déformations internes consécutives au pressage sont en quelque sorte « accommodées » par la surface importante des joints de grain dans nos échantillons.

Finalement, il est intéressant de noter que l'orientation des cristallites dans nos échantillons fait pratiquement correspondre l'axe z (macroscopique) à l'axe c (de la maille cristalline). Donc, la discussion de résultats par rapport à l'axe z , peut être considérée s'appliquer, en première approximation, à l'axe c . Cette observation est d'ailleurs consistante avec notre expérience des échantillons, qui se clivent parallèlement à leurs surfaces les plus larges avec une facilité étonnante. Comme le graphite ne clive que suivant les plans (002), il est donc justifié de dire que nos échantillons sont constitués d'un empilement des couches denses suivant l'axe z .

CHAPITRE III :
ANALYSE CALORIMÉTRIQUE

Les deux séries d'échantillons étudiées n'ont pas révélé d'effet du passage à l'échelle des dimensions de la maille cristalline. Cependant, l'analyse par diffraction X nous a permis de mettre en évidence une texture très prononcée des échantillons dans les deux séries. De plus, eu égard à la taille réduite des cristallites les composants, le comportement des échantillons du point de vue des réactions à l'état solide devrait être assez particulier. En effet, la proportion importante de défauts structurels (par exemple, les joints de grain) devrait influencer sur les propriétés du polycristal comparées à celles du monocristal, ces dernières ne dépendant que de la structure (idéale) de celui-ci.

Dans le but de comprendre le comportement de nos échantillons en chauffage, nous avons procédé à leur analyse calorimétrique. Cette étape est censée nous permettre de préparer notre analyse principale, et objet premier de ce travail, l'analyse dilatométrique de ces échantillons. En effet, la calorimétrie est plus à même de nous renseigner sur les éventuelles réactions qui ont lieu dans les échantillons à mesure que leur température augmente. Les résultats de cette analyse sont présentés ci-dessous après un exposé succinct de la théorie sous-jacente à la technique, le lecteur intéressé trouvera une discussion plus fournie dans [71].

1 LA CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE [71]

En pratique, il est malaisé de mesurer, dans l'absolu, la chaleur dégagée ou absorbée par un échantillon, en particulier si l'échantillon est soumis à un programme thermique. L'échantillon aura à être mis dans un porte-échantillon qui, quelle que soit sa composition, aura une chaleur spécifique finie, et ne manquera donc pas de dégager (ou d'absorber) de la chaleur. De plus, le four qui permet de soumettre l'échantillon à un programme thermique contribuera nécessairement un dégagement ou une absorption de chaleur. La mesure absolue de la chaleur aura donc à discriminer la chaleur propre à l'échantillon des

contributions qui lui sont externes. Ceci est une contrainte dont on ne peut s'accommoder que très difficilement.

Une des solutions à ce problème est de procéder à une analyse *différentielle*, c'est-à-dire, de comparer la chaleur dégagée par l'échantillon objet de l'étude à celle dégagée par un échantillon thermiquement inerte, c'est-à-dire qui ne dégage ni n'absorbe de chaleur dans le domaine de températures considéré. Si l'on soumettait l'ensemble à un même programme thermique, une mesure de la différence de dégagement de chaleur entre notre échantillon et notre « référence » nous permettrait de mesurer la chaleur dégagée par l'échantillon étudié. Une mesure différentielle consiste à mesurer la différence entre les flux de chaleur de l'échantillon et de la substance inerte alors qu'ils sont soumis à un même programme thermique. L'idée est que toute contribution externe au flux due à l'appareillage utilisé se fera sentir de la même manière dans la substance inerte, dite 'référence', et l'échantillon étudié. Si la référence ne contribue pas au flux, c'est-à-dire, si elle est vraiment "inerte" (thermiquement), le flux de chaleur mesuré pour cette substance ne contiendra que les contributions de l'appareillage utilisé. Ainsi, en soustrayant ce flux de celui mesuré pour l'échantillon, nous obtenons la chaleur qui n'est due qu'à l'échantillon seul. Ce type de mesure est connu sous le nom de calorimétrie différentielle.

La mesure obtenue est un flux de chaleur en fonction de la température T (programme en chauffage et/ou refroidissement continu) ou du temps t (programme isotherme). Plus exactement, on mesure une 'puissance', le dégagement de chaleur par unité de temps, dQ/dt .

1.1 L'APPAREIL

Un calorimètre différentiel est un appareil qui permet d'effectuer une mesure de la différence de flux de chaleur entre un échantillon et une référence. Cet appareil doit pouvoir mesurer trois grandeurs simultanément : le temps, la température, et le flux de chaleur (plus communément, le taux de dégagement de

chaleur, dQ/dt). De plus, l'appareil doit pouvoir appliquer un programme thermique choisi à l'échantillon, et ce qu'il soit en chauffage continu ou isotherme. Les résultats doivent être fournis par un moyen adéquat (table traçante, tableau de valeurs, fichier sur un ordinateur, etc.).

L'appareil dont nous disposons a été fabriqué par SETARAM. Nous avons le modèle DSC-92 couplé à un contrôleur CS-92. Ce dernier est relié à un ordinateur sur lequel est installé un logiciel, fourni par le fabricant, donnant accès à toutes les fonctions de l'appareil et permettant l'affichage des résultats ainsi que leur analyse [72]. Cependant, nous avons décliné d'analyser les résultats avec ce logiciel.

De façon schématique, l'appareil comprend un cylindre aux parois métalliques qui entoure un bloc en céramique dans lequel sont aménagées deux loges cylindriques destinées à recevoir l'échantillon et la référence. Ces derniers sont mis dans des portes-échantillon identiques en aluminium. Selon la documentation [72] fournie avec l'appareil, la mesure se fait par le biais d'un thermocouple différentiel qui transforme la différence de température entre l'échantillon et la référence en (différence de) flux de chaleur. Les deux loges peuvent être scellées pour la durée de l'expérience, et le tout est recouvert par une cloche en verre qui permet de minimiser les pertes thermiques de l'ensemble. L'appareil permet de travailler sous atmosphère contrôlée, et ce de façon programmable (ouverture/fermeture des vannes programmable). Cependant, nous avons travaillé sans contrôle d'atmosphère, c.-à-d., sous air.

Le fabricant n'a pas fourni de substances inertes pouvant servir de référence. La plupart des essais se font avec un porte-échantillon vide comme référence. La définition d'une substance inerte, à l'usage, est que c'est une substance dans laquelle aucune réaction n'a lieu pendant le programme thermique imposé. Une telle substance contribuerait une ou plusieurs sections droites à la courbe expérimentale, et n'aurait donc que des contributions 'inutiles' à la courbe. Reste

le problème justement de ces parties inutiles. Nous allons examiner ce problème dans la section suivante.

1.2 LA COURBE

La courbe calorimétrique consiste en un 'fond' lisse sur lequel se 'superposent' des pics correspondant à un dégagement de chaleur "anormal" de l'échantillon. Ces pics sont donc dits 'anomalies' [73], et ces anomalies sont soit 'exothermiques', correspondant à un dégagement de chaleur, ou 'endothermiques', correspondant à une absorption de chaleur par l'échantillon. Les anomalies sont la manifestation de transformations qui ont lieu dans l'échantillon, et selon l'échantillon étudié, elles peuvent être d'une grande variété (évaporation, fusion, cristallisation, recristallisation, etc.). Si on ne s'intéresse pas à la détermination de la variation de chaleur spécifique de l'échantillon avec la température, le 'fond' lisse de la courbe est superflu.

1.2.1 LA LIGNE DE BASE

Pour établir la ligne de base, on a le choix entre deux méthodes. Soit on l'établit de façon expérimentale, suivant une procédure que nous détaillerons sous peu, ou encore on procède à la reconnaissance visuelle de ce fond et on le soustrait 'manuellement' (par calcul) de la courbe expérimentale. Seule la première méthode permet que le travail soit d'une quelconque précision. Il est vrai que pour un travail de routine, on peut ignorer cet aspect, mais il semble que dans un cadre de recherche scientifique, l'établissement d'une ligne de base fiable est une condition *sine qua non* pour l'interprétation d'une courbe calorimétrique.

Essayons tout d'abord d'établir la supériorité de la première méthode. Dans un appareillage expérimental, les écarts par rapport à un comportement idéal sont multiples. Par exemple, le modèle standard (dû à R. A. Baxter, réf. 15 dans [74]) pour un calorimètre DuPont, reconnaît au moins deux obstacles au flux de chaleur dégagé par l'échantillon (ou par la référence) : la résistance thermique entre l'échantillon et la plate-forme qui le supporte, et la résistance thermique

entre la plate-forme et l'élément chauffant. Meisel et Cote [74] ont testé ce modèle mais n'ont pu le valider.

1.2.1.1 Méthode Expérimentale

Pour en revenir à la nécessité d'établir une ligne de base de façon expérimentale, l'argument le plus fort en sa faveur est la dépendance de la chaleur spécifique sur la température. Une telle dépendance ne peut être théoriquement établie que très difficilement, et même si on admet un modèle polynomial [75] pour la capacité calorifique, il devient évident que le fond lisse n'est pas fait de sections droites. De plus, il y a interaction entre les deux chaleurs spécifiques de l'échantillon et de la référence, et ceci ne simplifie pas la reconnaissance visuelle du fond continu. Une méthode qui établirait la ligne de base autrement que par l'expérience est donc à prendre avec précaution.

L'établissement de la ligne de base par l'expérience [76] se fait par un choix judicieux de la référence. En plus d'être thermiquement inerte, dans le sens lâche rapporté plus haut, la référence doit avoir des propriétés thermiques se rapprochant autant que possible de celles de l'échantillon. En particulier, les conductivités thermiques et les capacités calorifiques de l'échantillon et de la référence doivent être aussi proches que possible. La première pour que le temps de latence dans le relevé de la mesure soit identique pour l'échantillon et la référence, provoquant ainsi la même distorsion sur les deux flux mesurés; et la deuxième pour une élimination effective du fond lisse de la courbe, qui n'est contribué que par la chaleur spécifique de l'échantillon (les contributions de l'appareillage étant déjà éliminées par la mesure différentielle). Il va sans dire que le choix de la référence n'est pas unique et dépend de l'échantillon à analyser.

Un raffinement de cette procédure a été proposé par Jena *et al.* [77]. Leur idée est que, pour l'élimination effective du 'fond lisse' de la courbe il faut procéder à deux essais distincts. Le premier essai (1) est effectué sur une même masse de la

référence placée dans les deux creusets côté échantillon et côté référence. Après, sans toucher au creuset référence, l'échantillon à analyser est placé dans le creuset échantillon, et un essai (2) dans les mêmes conditions que précédemment est effectué. En soustrayant l'essai (1) de l'essai (2), la courbe obtenue est (à un terme correctif près) celle de l'échantillon mais sans le fond lisse. Cette procédure permet, par exemple, de corriger l'effet d'une symétrie (thermique) imparfaite des positions de l'échantillon et de la référence.

1.2.1.2 Méthode Visuelle

Dans certaines conditions, il peut s'avérer impraticable de procéder à l'établissement de la ligne de base par la procédure décrite ci-dessus. Ou encore, la procédure peut échouer, par exemple, à cause d'un mauvais choix de la référence. Dans ce cas, on aura recours à la méthode visuelle pour l'établissement de la ligne de base.

La méthode est simplement de reconnaître les sections qui ne sont dues à aucune transformation ayant lieu dans l'échantillon et de soustraire ces sections de la courbe manuellement. Même avec de l'expérience, c'est une procédure très ardue si l'on veut établir une ligne de base fiable. De plus, pour les anomalies, le problème de déterminer la ligne de base (nécessaire si on veut calculer l'aire du pic, par exemple) devient carrément frustrant. La Figure 17, reproduite à partir de la référence [73], montre quelques façons populaires de détermination visuelle des lignes de base. Dans l'état actuel de nos connaissances, seules les lignes de base rectilignes (joignant le début du pic à sa fin) et incurvée (de forme parabolique) nous semblent avoir une quelconque justification.

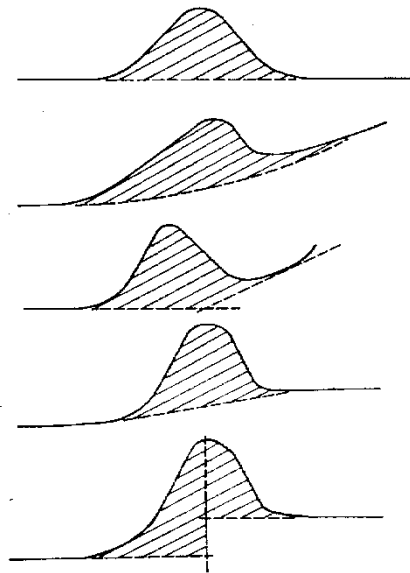


Figure 17 : Quelques méthodes visuelles pour l'établissement de la ligne de base [73]

Selon les études théoriques de conduction thermique des solides métalliques, la forme la plus adéquate pour décrire la dépendance de la chaleur spécifique d'un corps pur sur la température est la somme d'un monôme du premier degré et d'un monôme du troisième degré [78]. Ainsi, un polynôme du troisième (degré avec un terme parabolique nul) semble être une description mathématique physiquement justifiée de la ligne de base, du moins pour les alliages métalliques.

Notons que selon la formule I-1 ci-dessus, la formule adéquate pour le graphite (il s'agit d'intégrer la formule I-1 par rapport à T pour obtenir l'expression du dégagement de chaleur) serait la somme d'un monôme du premier degré, d'un monôme du deuxième degré, et d'un terme inversement proportionnel à T . Dans la pratique, comme la reconnaissance se fait de façon numérique, et comme la ligne de base est déterminée « localement », la solution numérique sera équivalente à un développement de Taylor sur l'intervalle étudié, et, par conséquent, on peut toujours admettre, en première approximation, que la forme de la ligne de base est similaire à celle des échantillons métalliques.

1.3 L'ESSAI

Pour effectuer un essai calorimétrique, plusieurs observations s'imposent. En premier lieu, il faut préparer l'échantillon à analyser. Ensuite, il faut choisir une référence adéquate. Enfin, il faut déterminer le programme thermique adéquat. On doit aussi considérer s'il faut travailler sous atmosphère contrôlée ou non, et le cas échéant choisir l'atmosphère appropriée. Pour des échantillons métalliques, aucune autre considération ne s'impose, hormis le fait que le creuset ne doit pas fondre en conséquence du programme thermique imposé. Si c'est le cas, il faut changer de creuset. Les échantillons pouvant dégager des gaz font l'objet de précautions particulières [72].

Selon la documentation fournie avec le calorimètre [72], les faibles vitesses de chauffage/refroidissement garantissent un état plus proche de l'équilibre. Elles sont donc à préférer pour des études (fondamentales) à l'équilibre. La sensibilité de l'appareil est plus grande pour les vitesses faibles, et pour des études discriminatoires de petits effets, elles sont un choix tout indiqué. Les grandes vitesses ont l'avantage de requérir un temps réduit pour l'essai, cependant on s'éloigne de plus en plus de l'équilibre à mesure que la vitesse grandit. On perd en sensibilité à mesure que la vitesse grandit. Un exemple de l'effet de cette baisse de sensibilité est que deux réactions ayant lieu dans des intervalles de température qui se recouvrent fortement peuvent ne se traduire que par une seule anomalie sur la courbe calorimétrique si la vitesse de chauffage est trop grande. A vitesse modérée, la résolution de pics proches en température est plus aisée.

D'un point de vue pratique, le signal enregistré à faible vitesse est un signal "bruyant", c.-à.-d. qu'il y a beaucoup de fluctuations statistiques sur la courbe, et il peut s'avérer difficile d'isoler ce bruit de façon à l'ignorer lors de l'interprétation. De plus, "l'effet thermique" (qui correspond à l'aire d'un pic sur

la courbe) augmente linéairement avec la vitesse de chauffage¹. Ceci implique que les anomalies deviennent plus aisément identifiables à mesure que l'on augmente la vitesse, et donc deviennent comparativement plus malaisées à reconnaître à faible vitesse. Pour une vitesse de chauffage suffisamment grande, il n'y a virtuellement pas de bruit sur la courbe, ce qui est un avantage certain. Ayant cela en tête, il devrait être aisé de choisir la vitesse de chauffage de la façon la mieux adaptée à l'usage que l'on veut faire de la courbe.

Lequel usage est discuté dans la section suivante.

1.4 LA CINÉTIQUE DE RÉACTION ET LA COURBE

Le signal enregistré par le calorimètre est une variation temporelle de la chaleur dégagée ou absorbée par l'échantillon. C'est donc un taux d'absorption ou de dégagement de chaleur qui est mesuré. Lors d'une réaction dans l'échantillon, le signal dévie de la ligne de base, passe par un extremum, puis revient vers la ligne de base. L'extremum correspond à un taux d'extraction ou de dégagement de chaleur maximal. Intuitivement, on est tenté d'associer ce taux maximal à un maximum correspondant pour la vitesse de réaction.

Sans entrer dans les détails, il semble donc que la courbe calorimétrique contient des informations non seulement sur la thermodynamique de la réaction (dégagement/absorption de la chaleur), mais aussi sur sa cinétique (vitesse de réaction). Le tout est donc d'extraire ces informations de la courbe. Dans cette optique, on a longtemps cru que la façon appropriée de ce faire était de faire des études isothermes sur les réactions considérées. L'argument de base était qu'une étude isotherme, se faisant par définition en l'absence de gradients thermiques, était essentiellement supérieure à une analyse anisotherme [79]. Cependant,

¹ La réaction se fait à plus haute température pour une plus grande vitesse [voir ci-dessous], elle est donc plus rapide, c'est-à-dire moins étalée sur l'échelle des temps. Comme l'aire, qui correspond à l'enthalpie, doit être constante (une fois divisée par la masse), cela veut dire que le pic gagnera en intensité pour compenser la perte en 'largeur' (sur l'échelle des temps).

nombre d'études ont confirmé que cet *a priori* ne se justifiait pas si quelques précautions raisonnables étaient prises. Comme discuté ci-dessous, il ne nous a pas été possible d'utiliser cette méthode d'analyse, nous ne ferons pas l'exposé de cette procédure d'analyse. Le lecteur intéressé est référé à l'exposé contenu dans [71] ainsi que les références qui y sont citées, et aussi la référence [79].

2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous avons utilisé un calorimètre commercial de SETARAM, désigné DSC-92, qui atteint une température maximale, à l'utilisation, de 550°C. La vitesse de chauffage peut être réglée par incréments de 0.01°C/min de 0.01°C/min à 30°C/min. Les creusets utilisés sont en aluminium. La mesure se fait à l'aide d'un ordinateur relié au contrôleur CS-92 du même fabricant. Ce contrôleur pilote le calorimètre en répondant aux directives logicielles de l'opérateur. Nous avons opéré cet appareil nous-mêmes, sans contrôle de l'atmosphère (c.-à.-d. sous air).

Pour chaque échantillon, le programme thermique a consisté en deux cycles identiques comprenant un chauffage à une vitesse constante jusqu'à 550°C, un maintien de 5min à cette température, puis un refroidissement avec la même vitesse jusqu'à l'ambiante. Le premier cycle est un essai de référence, et se fait avec les deux creusets vides. Pour le deuxième cycle, l'échantillon est placé dans l'un des deux creusets. La courbe que l'on utilise pour l'analyse est le résultat de la soustraction du premier cycle, le cycle « à blanc », du second cycle.

Pour chaque série d'échantillons, nous avons procédé à des essais (de deux cycles chacun) à 4, 8, 12 et 16°/min. Cette procédure était censée nous permettre d'analyser les cinétiques des réactions éventuelles. Malheureusement, des contraintes physiques dues aux propriétés de nos échantillons et à la sensibilité (réduite) de l'appareillage utilisé ne nous ont pas permis de procéder à cette analyse quantitative. Toutefois, l'analyse qualitative est possible et permet de tirer des conclusions utiles. Les résultats des mesures sont représentés ci-dessous (Figure 18 et Figure 19).

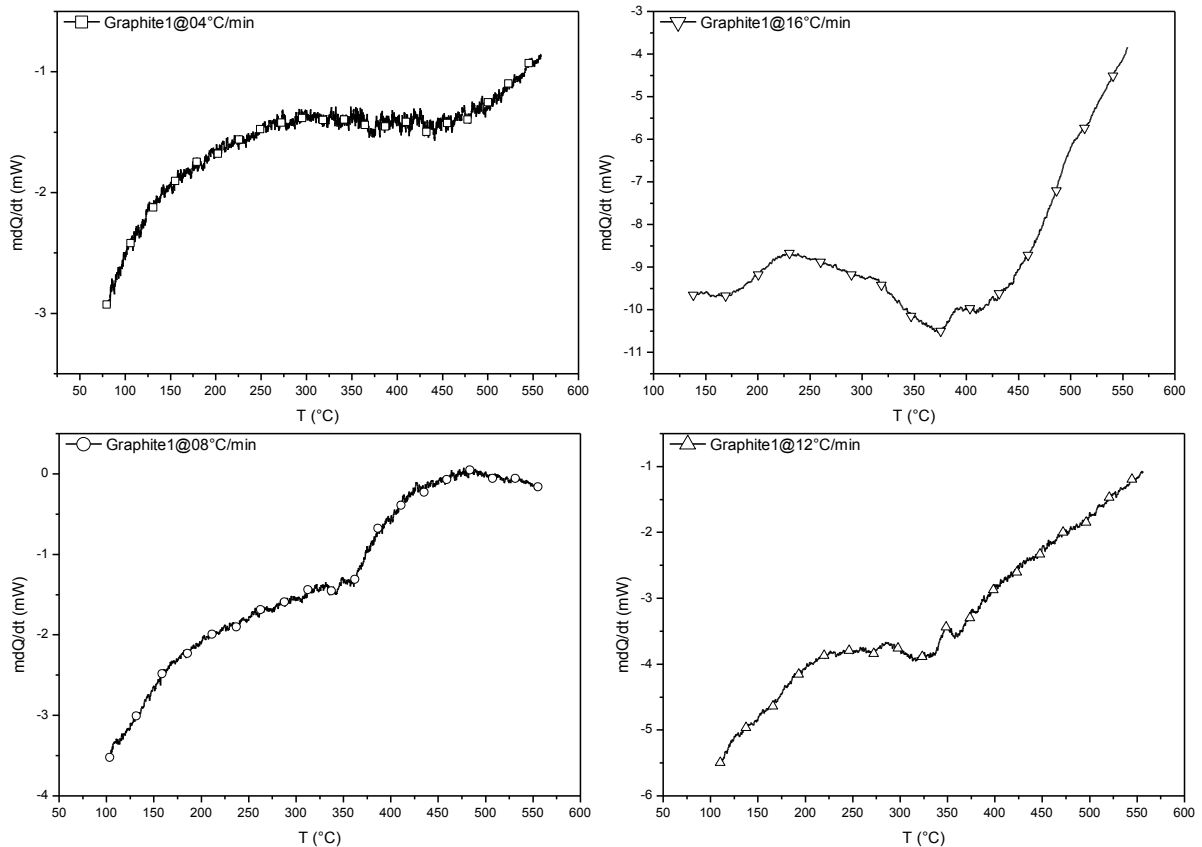


Figure 18: Calorigrammes du graphite 1 (après soustraction des essais à blanc)

La Figure 18 et la Figure 19 montrent clairement que le choix du « vide » comme référence n'est pas très judicieux. Les calorigrammes ne permettent pas de reconnaître le fond continu qui serait limité par la ligne de base, ou du moins, ne le permettent pas aisément. Ceci n'est pas étonnant, étant donné que notre référence (l'air) a des propriétés thermiques très différentes des échantillons étudiés. Ceci n'est cependant pas une erreur de notre part. Notre choix de la référence faute de mieux : le choix idéal serait du graphite naturel provenant du même gisement que nos échantillons. Seulement, comme nous avons reçu nos échantillons de Russie, il ne nous a pas été possible de demander un tel échantillon, ayant perdu le contact avec les chercheurs nous ayant fourni les échantillons objets de notre étude.

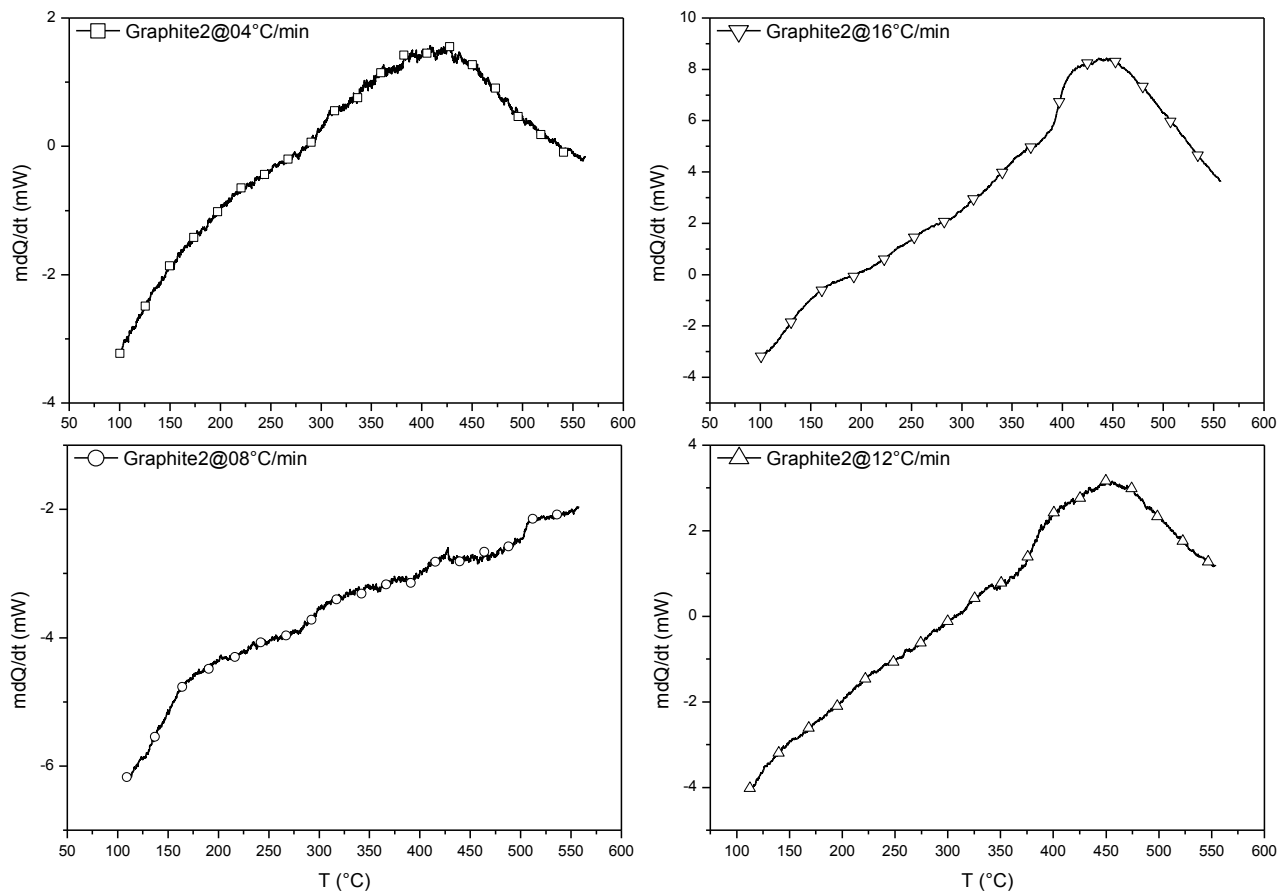


Figure 19: Calorigrammes du graphite 2 (après soustraction des essais à blanc)

Une autre observation est que les calorigrammes sont « bruyants ». Ceci dénote une certaine faiblesse du signal enregistré par l'appareil. Ceci est particulièrement évident sur les calorigrammes enregistrés aux vitesses réduites (4 et 8°C/min.). Le dégagement de chaleur de nos échantillons est donc très proche des limites de détection de l'appareil utilisé. C'est dommage, mais ces conditions nous ont empêchés de procéder à une analyse quantitative plus poussée de nos échantillons.

L'examen qualitatif des calorigrammes fait ressortir deux domaines de réaction distincts. En dessous de 300°C, il est possible d'identifier un pic exothermique. Au-delà de cette température, il est possible, quoique malaisé, d'identifier un ou deux pics endothermiques, qui se recouvrent sur certains calorigrammes. Les calorigrammes des échantillons de graphite 2 semblent inclure un pic exothermique vers la fin du cycle de chauffage. Il est très malaisé d'avoir une

certitude quant à la présence de ce pic, étant donné que l'établissement de la ligne de base de façon expérimentale a échoué.

Les pics identifiés sur les calorigrammes sont dus, selon [80], à la dissolution de composés oxygénés. Cette dissolution se fait en plusieurs étapes (d'où plusieurs « pics »), avec les composés les plus volatiles se dissolvant en premier. Le pic exothermique potentiel sur les calorigrammes du graphite 2 n'est pas documenté, et on ne peut, en toute rigueur, exclure qu'il soit dû à un effet de cinétique de chauffage de l'appareil.

Remarquons que ces calorigrammes, aussi limités qu'ils soient, mettent en évidence une accélération de la réaction de dissolution. La référence [80] rapporte que le premier pic de dissolution est enregistré, à 2°C/min, vers 200°C. Cependant sur nos calorigrammes, qui sont pourtant enregistrés à des vitesses de chauffage supérieures, et qui devraient donc avoir leur premier pic au-delà de cette température (voir la discussion théorique ci-dessus), le premier pic est observé en deçà de 200°C (seul le premier pic sur le calorigramme du graphite 1 enregistré à 16°C/min.). Les autres étapes de la dissolution sont aussi rapportées par la littérature au-delà de 500°C [80], alors que nos calorigrammes comportent les pics correspondant à ces étapes en dessous de 500°C. Ces observations s'expliquent par l'état des échantillons, qui sont lourdement déformés par le pressage, ainsi que nous l'avons démontré lors de l'analyse par diffraction X. La forte densité des défauts structuraux favorise la diffusion à l'état solide, ce qui explique que les réactions se font à plus basse température, requérant une énergie d'activation inférieure à celle des échantillons ayant une densité de défauts plus « normale ».

3 CONCLUSIONS

Malgré les contraintes inhérentes à nos échantillons, qui dégagent peu de chaleur sur le domaine étudié, et qui requièrent une référence qui ne nous est pas possible, nous avons pu éliciter certains résultats utiles de l'analyse

calorimétrique. Notre analyse des calorigrammes de nos échantillons nous a permis de mettre en évidence une accélération de la cinétique de l'unique réaction identifiée dans le graphite sur le domaine de températures étudiées, à savoir, la dissolution de composés oxygénés. Cette accélération est probablement due à la forte densité de défauts structuraux dans nos échantillons, qui a été aussi mise en évidence à travers l'analyse par diffraction X. L'analyse calorimétrique confirme donc l'analyse par diffraction X.

CHAPITRE IV :
ANALYSE DILATOMÉTRIQUE

La dilatométrie est la 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. Dans cette section, nous exposons le principe de la technique et nous intéressons à sa réalisation pratique. En particulier, nous détaillons le dilatomètre que nous utilisons. Aussi, nous examinons l'information expérimentale donnée par cette technique, en vue d'en faire le meilleur usage possible. Les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de cette technique, qui constitue la technique principale de notre étude, sont ensuite présentés et commentés.

1 DILATOMÉTRIE

1.1 L'APPAREIL

Le dilatomètre classique à tige-poussoir horizontale (DI24) permet de travailler avec des échantillons aussi bien cylindriques que parallélépipédiques ayant au plus une longueur de 20 mm et des surfaces de contact bien planes et parallèles. Le principe de fonctionnement consiste en l'enregistrement des variations dimensionnelles longitudinales d'échantillons en fonction de la température mesurée au plus près des échantillons par un thermocouple. La contrainte majeure pour l'utilisation de ce montage consiste en l'application d'une charge réglable (quelques newtons) sur l'échantillon afin de compenser son retrait. En effet, il faut toujours que l'échantillon soit en contact avec cette tige-poussoir pendant le traitement imposé sans pour autant subir un fluage sous l'effet de la contrainte. Compte tenu de la faible granulométrie de nos poudres, les mesures dilatométriques ont été faites avec une longueur initiale de 5 mm. Seules quatre vitesses de montée en température (2, 5, 8 et 10 °C/mn) ont pu être testées en raison des caractéristiques de cet appareil. Les mesures sont effectuées sous air et les courbes obtenues sont corrigées en soustrayant la dilatation de la tige-poussoir préalablement mesurée avec un échantillon témoin d'alumine (même

matériau que la tige). Après correction, la précision est de $\pm 0.25 \mu\text{m}$ pour le déplacement de la tige-poussoir.

1.2 DILATATION THERMIQUE DU GRAPHITE

Le phénomène physique de la dilatation thermique est bien connu. Fondamentalement, le phénomène est dû à l'anharmonicité du potentiel atomique autour de la position d'équilibre [78]. Cette anharmonicité donne lieu à un changement (durable dans le temps) des coordonnées spatiales des atomes si une excitation extérieure provoque une amplitude de vibration qui les déplace suffisamment loin de leurs positions d'équilibre pour qu'elles ne puissent y retourner. Le cumul des petits déplacements atomiques dans une direction donnée du matériau donne lieu à un changement mesurable de la longueur de l'échantillon dans la direction de mesure.

La Figure 20 illustre la forme du potentiel d'un atome dans un solide. Quand deux atomes se trouvent très proches l'un de l'autre, ils se repoussent mutuellement à partir d'une distance minimale. En deçà de cette distance, l'énergie potentielle croît très rapidement, constituant une barrière efficace au rapprochement des deux atomes. Ceci est l'expression mathématique de la condition intuitive que deux atomes ne peuvent s'interpénétrer. Au-delà de la distance minimale, les deux atomes s'attirent de plus en plus fortement à mesure que la distance entre eux grandit. Sur la courbe, ceci se traduit par une énergie de plus en plus négative (donc plus petite et « avantageuse »). Le minimum de l'énergie est atteint pour une séparation optimale qui met en équilibre les forces de répulsion, qui empêchent le solide de se confondre en un seul point de l'espace, et les forces d'attraction, qui retiennent les atomes du solide ensemble. Cette distance est la séparation à l'équilibre des atomes « au repos », c'est-à-dire à 0K. Au-delà de cette distance, les forces d'attraction faiblissent graduellement jusqu'à ce qu'elles deviennent nulles, les atomes sont alors essentiellement « libres » et ne forment plus un « solide ».

Au-delà de cette température, les atomes ont une énergie cinétique non-nulle qui leur permet de se « libérer » quelque peu du potentiel interatomique. Pour des températures faibles, l'énergie cinétique acquise est petite et les atomes se déplacent (vibrent) essentiellement sur de petites distances autour de la position d'équilibre. Dans cette configuration, le potentiel est essentiellement harmonique, comme on peut le voir sur la Figure 20, sur laquelle le fonds du potentiel est de forme parabolique (c.-à-d. ayant la forme d'un monôme du second degré).

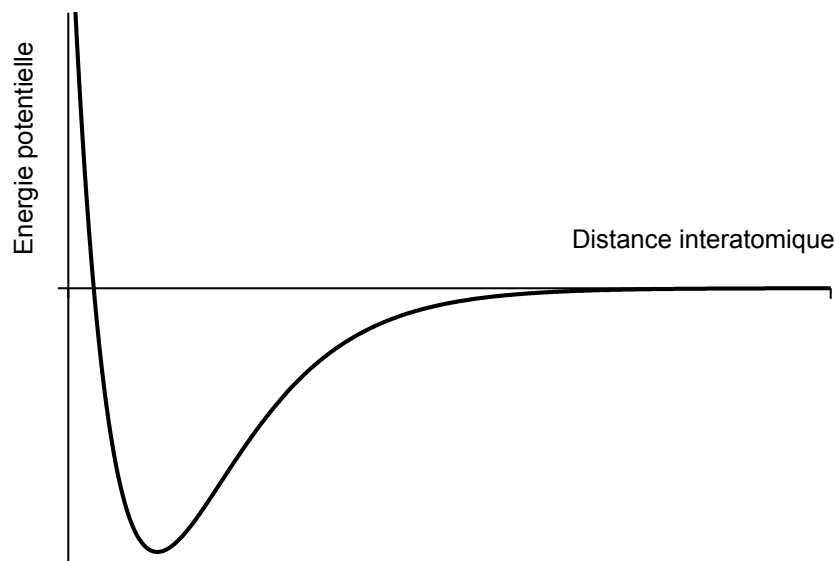


Figure 20: Variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique

L'approximation harmonique est de moins en moins valide à mesure que la température augmente. L'effet de l'anharmonicité du potentiel devient observable et les atomes s'éloignent les uns des autres. En examinant la courbe du potentiel sur la Figure 20, on peut observer qu'à partir d'un certain seuil au-dessus du puits de potentiel, il devient plus avantageux pour un atome, du point de vue énergétique, de se trouver « à droite » de la position d'équilibre à 0K plutôt qu'à sa gauche, c'est-à-dire qu'il devient plus avantageux que la distance interatomique grandisse. Ainsi, à mesure que la température augmente, les atomes s'éloignent les uns des autres. C'est ce phénomène, par cumul des

augmentations de distance entre les atomes individuels, qui donne lieu à la dilatation thermique observable.

Dans les monocristaux, la dilatation thermique dépend de la direction (cristalline) de mesure. En effet, la structure cristalline fait que l'environnement des atomes n'est pas le même dans toutes les directions et, par conséquent, les liaisons interatomiques n'ont pas les mêmes caractéristiques dans toutes les directions. Le comportement en dilatation thermique du monocristal est alors anisotrope. Cependant, cette anisotropie tend à « disparaître » à l'observation du polycristal, où l'orientation aléatoire des cristallites rend les directions potentielles de mesure macroscopiquement équivalentes.

Dans le cas spécifique du graphite, le monocristal est composé de couches atomiques denses où les atomes sont liés entre eux par des interactions fortes. Ces couches, correspondant au plan de base dans la structure hexagonale du graphite, sont reliées entre elles par des liaisons faibles de type van der Waals. C'est ce qui explique que les distances interatomiques soient plus petites dans le plan de base (à l'intérieur des couches) que dans l'axe c (séparation inter-réticulaire).

Une théorie descriptive du réseau cristallin du graphite a été développée par Komatsu et Nagamiya [81, 82]. Selon cette théorie, le réseau cristallin du graphite est composé d'un ensemble de plans atomiques (plans de base du système hexagonal) séparés par une distance perpendiculaire constante (le long de l'axe hexagonal, noté c). Cet ensemble est soumis à une force élastique normale (le long de l'axe hexagonal) qui agit entre les plans immédiatement adjacents. Un changement de distance inter-réticulaire en un point donné produit une tension ou une pression dont l'intensité est proportionnelle à l'amplitude de ce changement (loi de Hook). Les vibrations de ce système sont supposées séparables en trois composantes indépendantes : une composante de flexion, avec un déplacement vibratoire normal aux plans, et deux composantes (une

composante en tension et une de cisaillement) avec des déplacements vibratoires dans les plans. Dans la réalité, les modes de vibration ne sont pas indépendants mais bien couplés ; mais en pratique, ce couplage est de faible amplitude et cette simplification dans le modèle théorique est souvent valide.

Le tenseur élastique du cristal de graphite a la forme suivante [83, 84] :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix}$$

Selon [84], ces coefficients peuvent être interprétés de la manière suivante :

- C_{11} et C_{12} caractérisent la liaison entre les atomes dans les plans atomiques ;
- C_{13} , conjointement avec C_{33} et C_{44} , détermine la liaison entre les plans atomiques ;
- C_{33} représente l'interaction entre les plans atomiques en compression ;
- C_{44} représente les contraintes à l'intérieur des plans atomiques qui sont dues au cisaillement entre les plans quand ils se déplacent tangentiellement les uns par rapport aux autres ;

De plus, dans une modification de la théorie [81], Komatsu affirme que C_{44} est la constante qui couple les vibrations extérieures au plan (le long de l'axe hexagonal) aux vibrations internes au plan.

Dans le cristal de graphite, la maille primitive contient 4 atomes. Il existe donc 12 branches de vibration, 3 acoustiques et 9 optiques. Des considérations générales [85] permettent d'affirmer que la contribution des phonons acoustiques est dominante à basse température, et que la contribution des phonons optiques est dominante à haute température. L'idée est que les phonons optiques, dont les fréquences sont élevées, ne sont excités qu'à partir d'un seuil de température,

alors que les phonos acoustiques, de fréquence basse, peuvent être excités même à basse température.

La théorie de la dilatation thermique dans le cadre de ce formalisme a été développée par B. T. Kelly [58-60, 62, 86-93]. La théorie initiale, qui strictement n'est valide que quand l'approximation du semi-continuum est valide, c'est-à-dire à température relativement basse, montre une concordance correcte avec les valeurs expérimentales [62]. Une vérification ultérieure [93] de la théorie avec l'expérience a montré que l'accord avec l'expérience demeure remarquable, même 20 ans après la formulation initiale.

La différence fondamentale entre cette formulation et la formulation initiale, due à Grüneisen [94], peut être exprimée par la différence dans la définition du paramètre de Grüneisen, γ . Ce paramètre est souvent utilisé pour représenter l'anharmonicité des vibrations du réseau. Dans la formulation initiale, Grüneisen a défini ce paramètre par la relation suivante :

$$\gamma = - \frac{d(\ln \nu)}{d(\ln V)}$$

Où ν est la fréquence de vibration du réseau et V le volume du cristal. Pour des vibrations harmoniques, la fréquence de vibration est complètement indépendante du volume du cristal [85]. Le paramètre de Grüneisen exprime donc un effet anharmonique, parce qu'il est censé être nul dans l'approximation harmonique. La formulation de Grüneisen a assumé qu'il n'y avait qu'une seule fréquence de vibration dans le réseau. Cependant, c'est une condition qui n'est approchée qu'à des températures très hautes, où la contribution des vibrations des branches optiques est dominante. Dans les développements théoriques qui ont suivi la formulation initiale de Grüneisen, c'est surtout la définition de ce paramètre qui a reçu le plus d'attention, et de changement [94]. Par exemple, la formulation de Komatsu définit un paramètre de Grüneisen, γ_i , différent pour chaque mode de vibration.

Dans la pratique, la dilatation thermique du monocristal de graphite est donc fortement anisotrope, comme observé plus haut (voir p. 19). La dilatation dans le plan de base est négative jusqu'à 500K environ. Ceci est un effet de compensation connu sous le nom d'effet Poisson. La dilatation dans l'axe perpendiculaire aux couches atomiques étant importante, eu égard à une force de liaison interatomique faible, le monocristal s'en trouve à subir une déformation dans la direction c . Le monocristal compense alors cet accroissement de dimension par un rétrécissement dans les dimensions latérales. La dilatation propre dans les directions latérales, limitée par une liaison interatomique forte, ne peut compenser le rétrécissement dû à l'effet de Poisson, et la mesure de la dilatation thermique donne donc une valeur négative. Il faut donc un certain seuil en température pour que la dilatation thermique propre dans le plan de base soit assez importante pour compenser le rétrécissement dû à l'effet Poisson². Pour le monocristal de graphite, ce seuil est aux environs de 500K.

La dilatation thermique du monocristal de graphite se fait donc essentiellement par accroissement de la distance entre les couches atomiques denses de la structure hexagonale.

2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Le gros de notre travail a été l'analyse dilatométrique des échantillons. Nous avons utilisé un dilatomètre commercial d'Adamel-Lhomargy, désigné DI-24, qui atteint une température maximale, à l'utilisation, de 1500°C. La vitesse de chauffage peut être réglée par incréments de 0.01°C/min de 0.01°C/min à 20°C/min. Le poussoir est en alumine. La mesure se fait à l'aide d'un ordinateur relié au contrôleur fourni par le même fabricant. Ce contrôleur pilote le

² Cependant, les calculs théoriques de Kelly suggèrent que l'effet Poisson n'est pas seul responsable des valeurs négatives du coefficient α dans le plan basal. L'auteur lui-même n'a cependant pas pu trancher quant au bien-fondé ou non de cette explication.

dilatometre en répondant aux directives logicielles de l'opérateur. Nous avons opéré cet appareil nous-mêmes, sans contrôle de l'atmosphère (c.-à.-d. sous air).

Pour chaque série d'échantillons, nous avons procédé à une série de deux ou trois mesures successives, faites avec la même vitesse de chauffage (2°C/min). La section des échantillons (au contact du poussoir) pour chaque série a été choisie pour être la plus pratique pour assurer la qualité de la mesure (c.-à-d., éviter que l'échantillon glisse). Pour chaque échantillon donc, on a obtenu 2 ou 3 cycles thermiques successifs composés chacun d'un chauffage de l'ambiante jusqu'à 500°C, un maintien de 5min à cette température, puis un refroidissement à la même vitesse jusqu'à l'ambiante.

La vitesse de chauffage a été choisie de façon à approcher le plus les conditions d'équilibre. Pour certains échantillons, la longueur a posé problème dans le sens où l'examen de la courbe a permis de constater un "saut" qui correspond au glissement de l'échantillon, c.-à-d. une perte de contact entre le poussoir et l'échantillon. Ces mesures ont été donc refaites avec des échantillons de section plus large. Pour chaque série, les mesures ont été effectuées dans deux directions: parallèlement à la face la plus large (notée 1), et perpendiculairement à celle-ci (notée 2).

2.1 ANALYSE DES DILATOGRAMMES

Les résultats obtenus sont représentés ci-dessus, Figure 21 à Figure 44.

2.1.1 EFFET DU NOMBRE DE CYCLES

Les mesures ayant été effectuées au cours de trois cycles répétés pour chaque échantillon, il est intéressant d'observer la variation du comportement des échantillons en fonction du nombre de cycles subis.

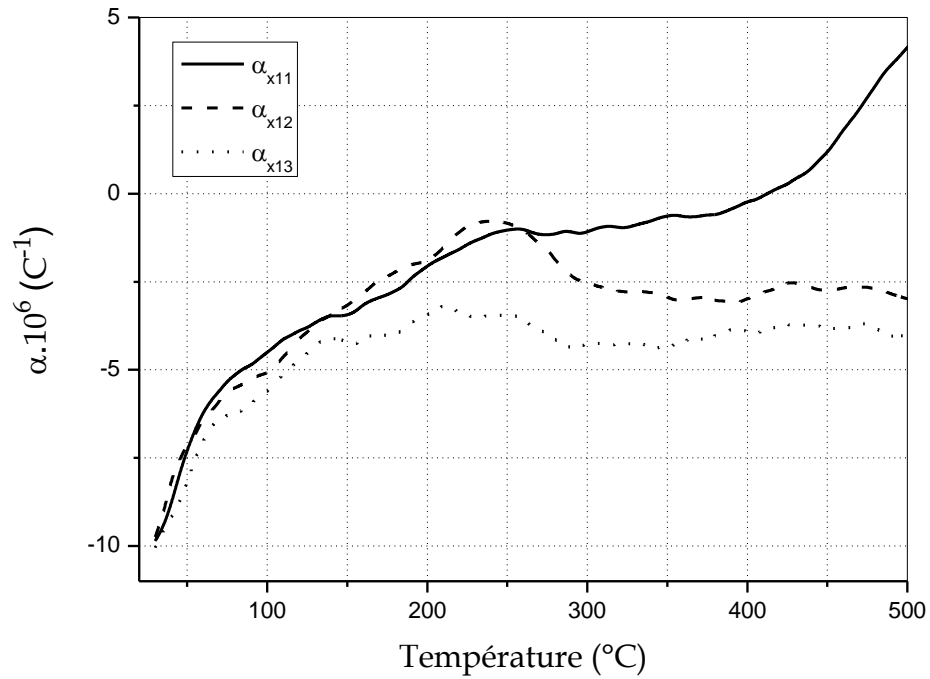


Figure 21 : coefficient de dilatation thermique du graphite 1 : trois cycles suivant la direction X

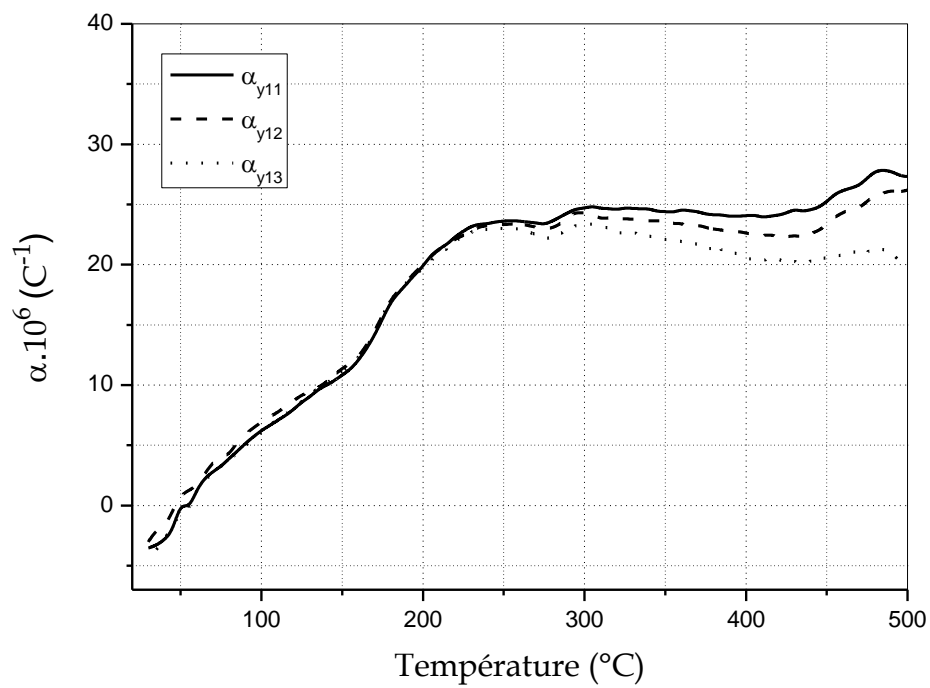


Figure 22 : coefficient de dilatation thermique du graphite 1 : trois cycles suivant la direction Y

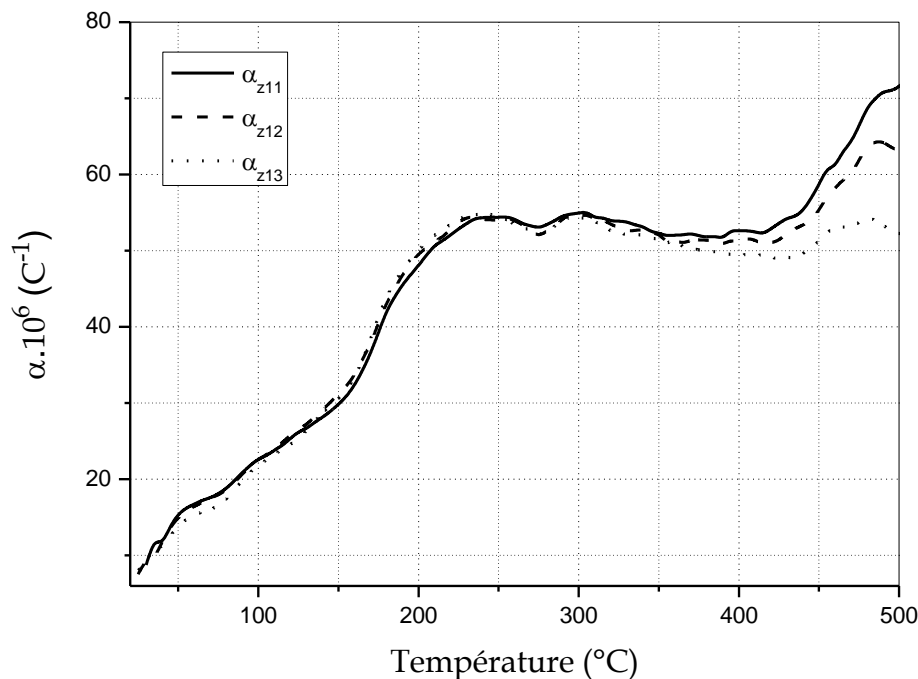


Figure 23 : coefficient de dilatation thermique du graphite 1 : trois cycles suivant la direction Z

L'examen de la Figure 21, Figure 22 et Figure 23 montre que, hormis la mesure dans la direction X, la courbe dilatométrique ne change pas, ou alors très peu, d'un cycle à un autre. Ce n'est qu'à partir de 250°C (350°C dans la direction Z) que les courbes ne se confondent plus, et même alors, l'écart entre les cycles est peu significatif. Cette observation voudrait dire qu'après un cycle complet dans le dilatomètre, l'échantillon de graphite pressé 1 retrouve ses propriétés initiales de dilatation thermique dans les directions Y et Z.

Dans la direction X, cependant, l'écart de cycle en cycle semble plus prononcé. Nonobstant la faible amplitude du coefficient de dilatation de cette direction, la variation de cycle en cycle semble qualitativement différente. Si la courbe du premier cycle semble monotone, les deux autres courbes présentent un aspect comportant un pic étendu entre 200 et 300°C. Seule la courbe du premier cycle montre une dilatation de l'échantillon, et ce seulement au-delà de 400°C. Durant le deuxième et le troisième cycle, l'échantillon se contracte de façon continue.

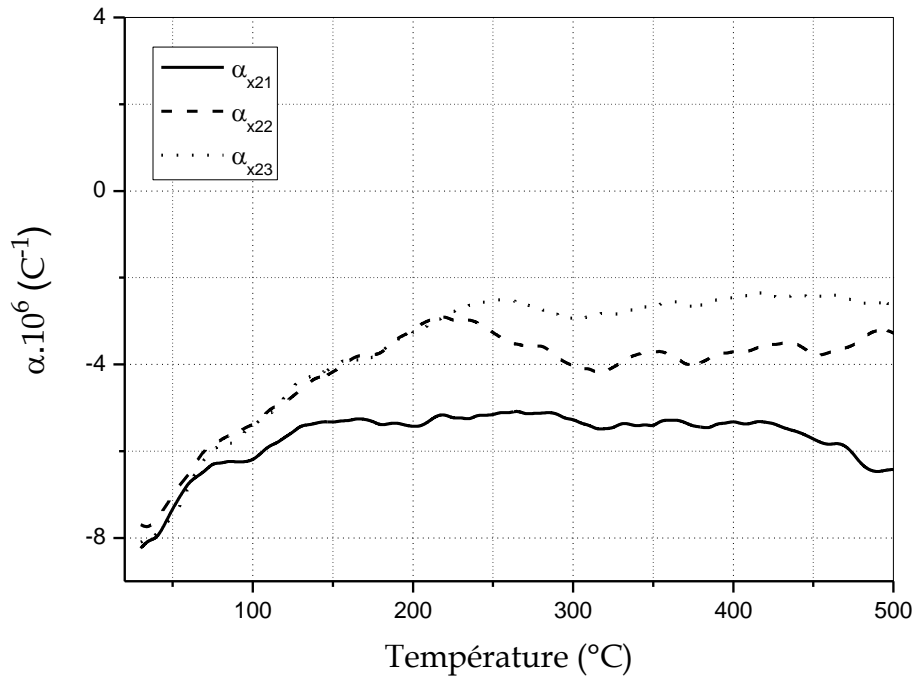


Figure 24 : coefficient de dilatation thermique du graphite 2 : trois cycles suivant la direction X

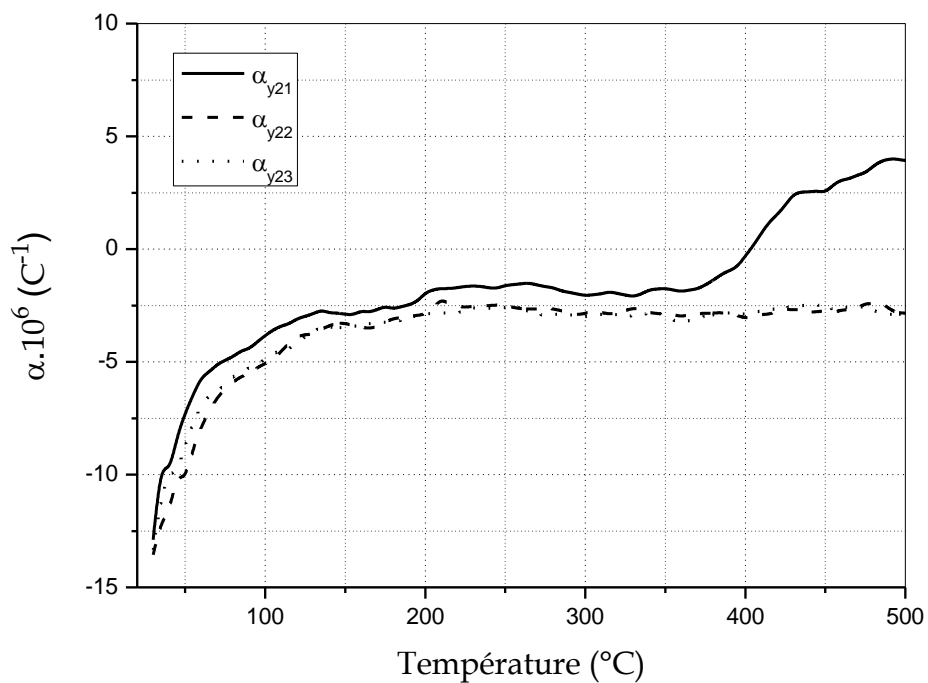


Figure 25 : coefficient de dilatation thermique du graphite 2 : trois cycles suivant la direction Y

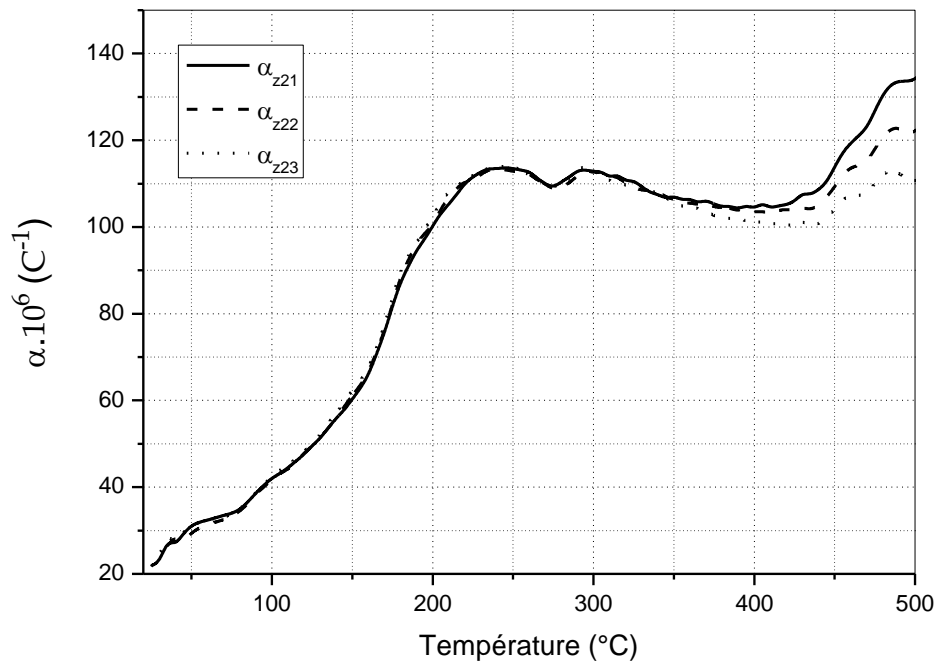


Figure 26 : coefficient de dilatation thermique du graphite 2 : trois cycles suivant la direction Z

L'examen de la Figure 24, Figure 25 et Figure 26 montre que, hormis la mesure dans la direction Z, la courbe dilatométrique change d'un cycle à un autre. Dans la direction X, les deuxième et troisième cycles, distinctement du premier, se confondent jusqu'à 200°C, et dans le cas de la mesure suivant Y, les deux courbes se confondent sur tout l'intervalle étudié. Suivant la direction X, la longueur de l'échantillon varie de façon essentiellement constante durant le premier cycle sur presque tout l'intervalle étudié, l'échantillon se contractant de façon plus prononcée au-delà de 400°C. Ce comportement n'est visible quand la mesure se fait suivant Y que pour les deuxième et troisième cycles, pendant lesquels l'échantillon se contracte à une vitesse décélérée jusqu'à 200°C, puis garde cette vitesse de contraction pour le reste de l'intervalle étudié.

Durant le premier cycle suivant la direction Y, l'échantillon se dilate à partir de 400°C. Cependant, aucune dilatation n'est observée suivant la direction X: les valeurs de α_{x2i} demeurent négatives sur tout l'intervalle étudié. Au-delà de

200°C, les courbes des deuxième et troisième cycles se séparent et varient dans des sens opposés. La différence entre les deux en termes de grandeur demeure toutefois assez minime (inférieure à $2.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$).

Dans la direction Z, cependant, les trois courbes correspondant aux cycles successifs ne se séparent qu'au-delà de 400°C. Les valeurs du coefficient de dilatation dans cette direction sont plus grandes de deux ordres de grandeur par rapport aux valeurs dans les deux autres directions. La différence entre les trois cycles reste relativement minime, et l'échantillon se comporte essentiellement de la même façon d'un cycle à un autre, à savoir, une dilatation accélérée jusqu'à 200°C, ou la vitesse se stabilise plus ou moins jusqu'à 450°C, température à laquelle la dilatation s'accélère encore.

Il est intéressant de noter que pour le graphite 2, la dilatation thermique dans le plan de base est essentiellement une contraction sur tout l'intervalle étudié. Ce comportement n'est pas observé dans les échantillons de graphite 1. Cependant, une comparaison des dilatations thermiques suivant l'axe Z dans les deux échantillons fait ressortir que le coefficient de dilatation suivant l'axe Z du graphite 2 est plus important (en valeur positive) que celui du graphite 1. Ainsi, l'intensité de l'effet de Poisson est plus prononcée dans le graphite 2 que dans le graphite 1, ce qui explique que, dans le graphite 2, la contribution positive de la dilatation propre dans le plan basal n'arrive pas à compenser la contraction due à l'effet Poisson même à 500°C.

2.1.2 INFLUENCE DE LA DIRECTION DE MESURE

La mesure de la dilatation thermique a été effectuée suivant trois directions pour chaque échantillon. Pour l'échantillon-référence, la mesure est essentiellement la même dans toutes les directions. Pour les échantillons pressés, les résultats sont exposés ci-dessous.

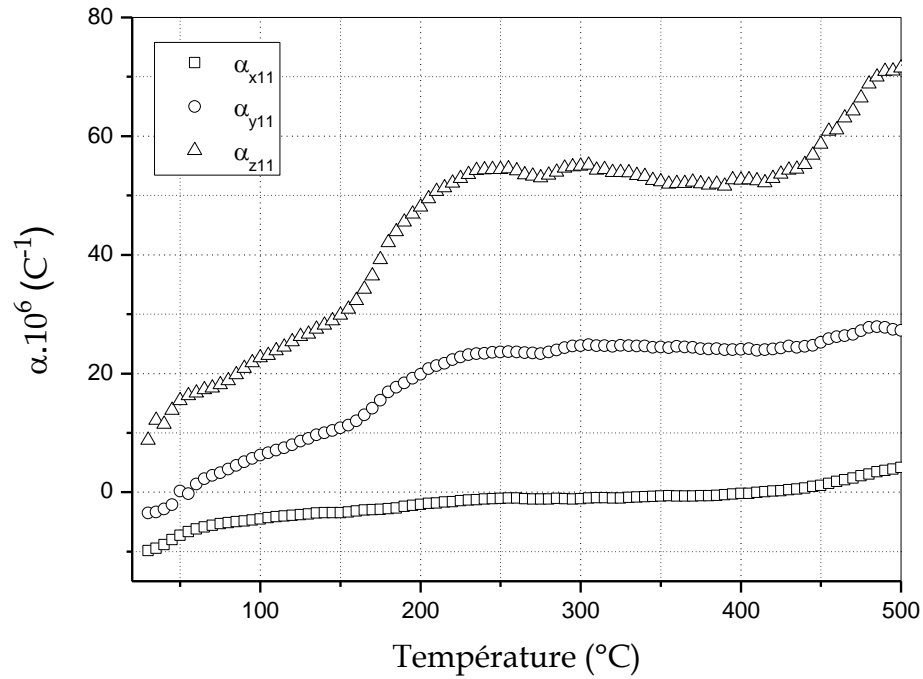


Figure 27 : coefficient de dilatation thermique du graphite 1 : comparaison des premiers cycles suivant les trois directions de mesure

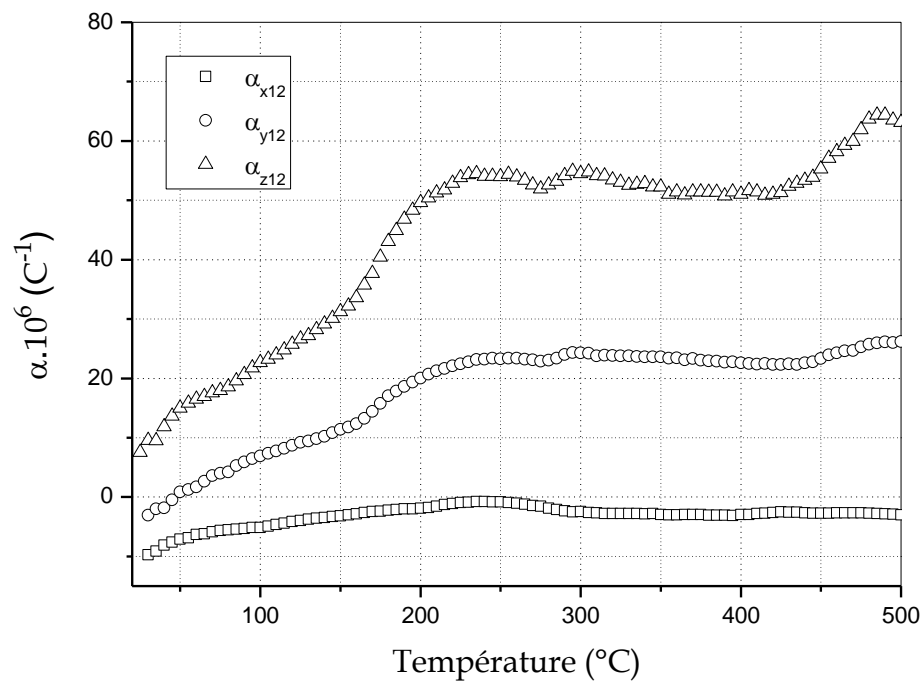


Figure 28 : coefficient de dilatation thermique du graphite 1 : comparaison des deuxièmes cycles suivant les trois directions de mesure

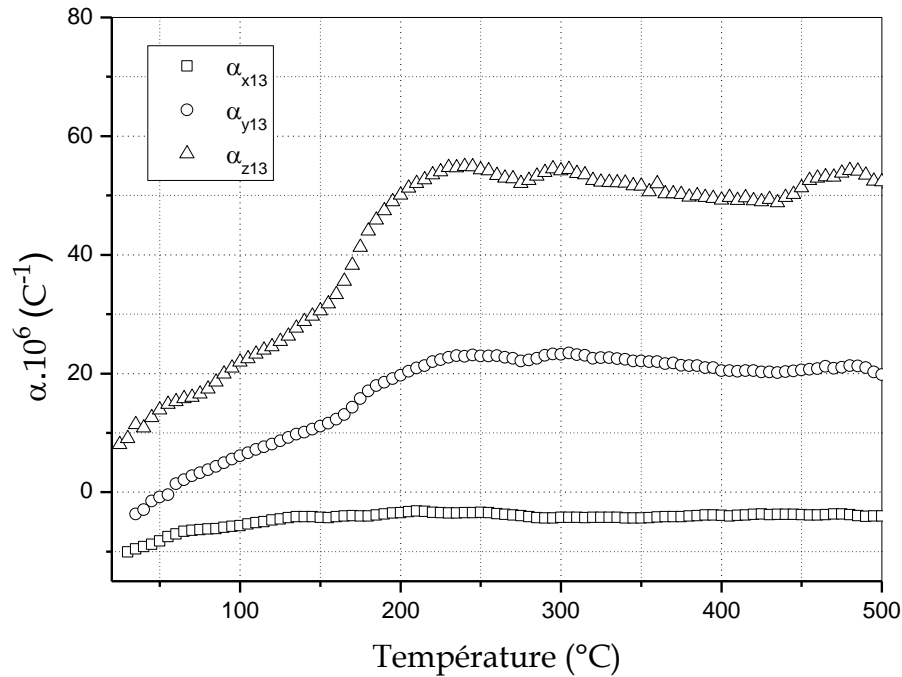


Figure 29 : coefficient de dilatation thermique du graphite 1 : comparaison des troisièmes cycles suivant les trois directions de mesure

L'examen de la Figure 27, Figure 28 et Figure 29 fait ressortir que la relation entre les courbes mesurées suivant les trois directions de l'échantillon de graphite 1 ne change pas de cycle en cycle. Essentiellement, et durant chaque cycle, l'échantillon se contracte de façon monotone suivant la direction X, se dilate de façon monotone suivant la direction Y, et se dilate de façon accélérée suivant la direction Z. Au premier cycle, l'échantillon garde sa longueur suivant la direction X pratiquement constante entre 250 et 400°C. La vitesse de dilatation est 3 fois plus rapide suivant la direction Z que suivant la direction Y. De façon schématique, on peut dire que les courbes suivant les trois directions présentent la même allure avec une vitesse de dilatation qui s'en va crescendo en passant de la direction X à la direction Y puis enfin à la direction Z.

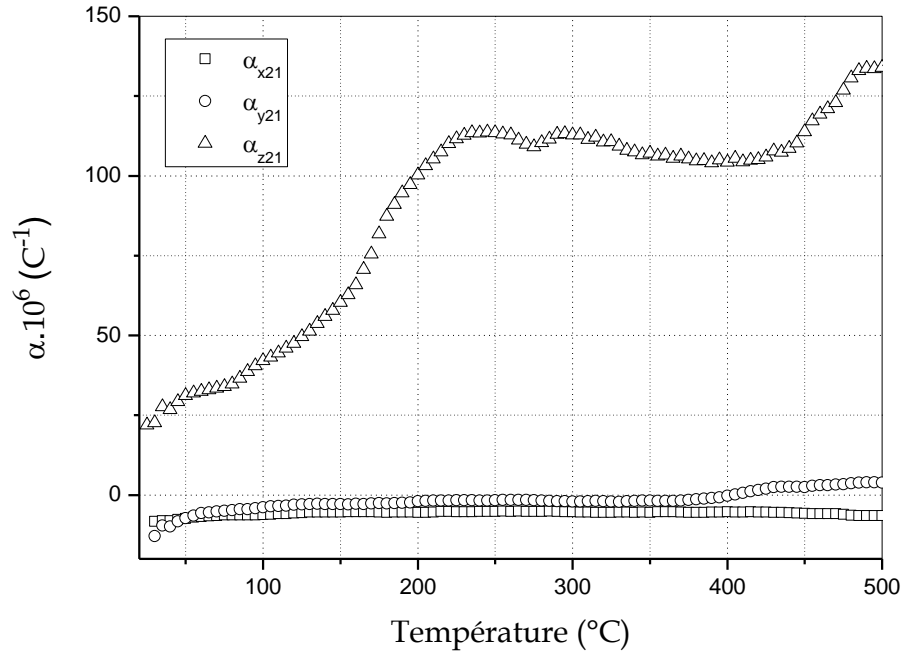


Figure 30 : coefficient de dilatation thermique du graphite 2 : comparaison des premiers cycles suivant les trois directions de mesure

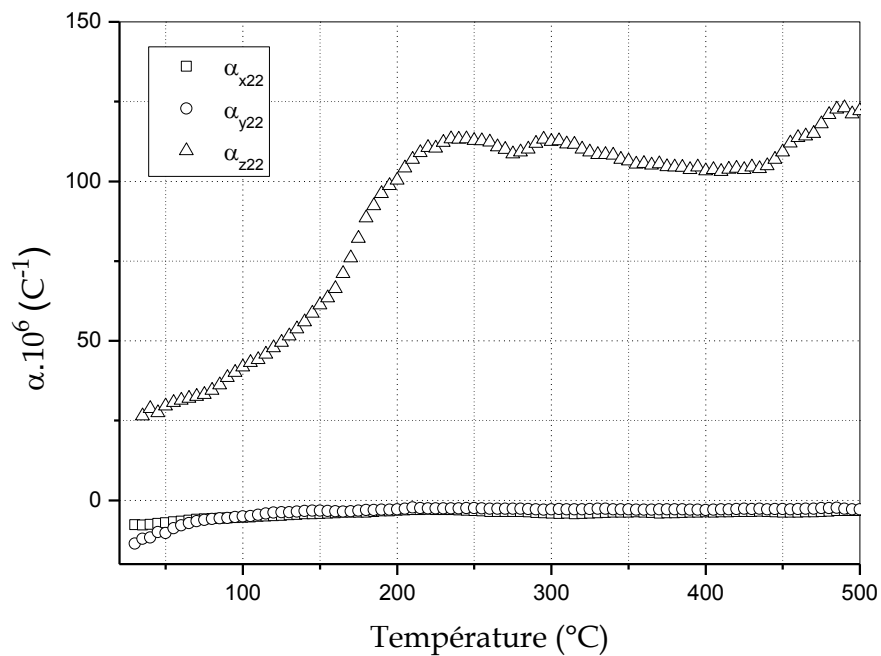


Figure 31 : coefficient de dilatation thermique du graphite 2 : comparaison des deuxièmes cycles suivant les trois directions de mesure

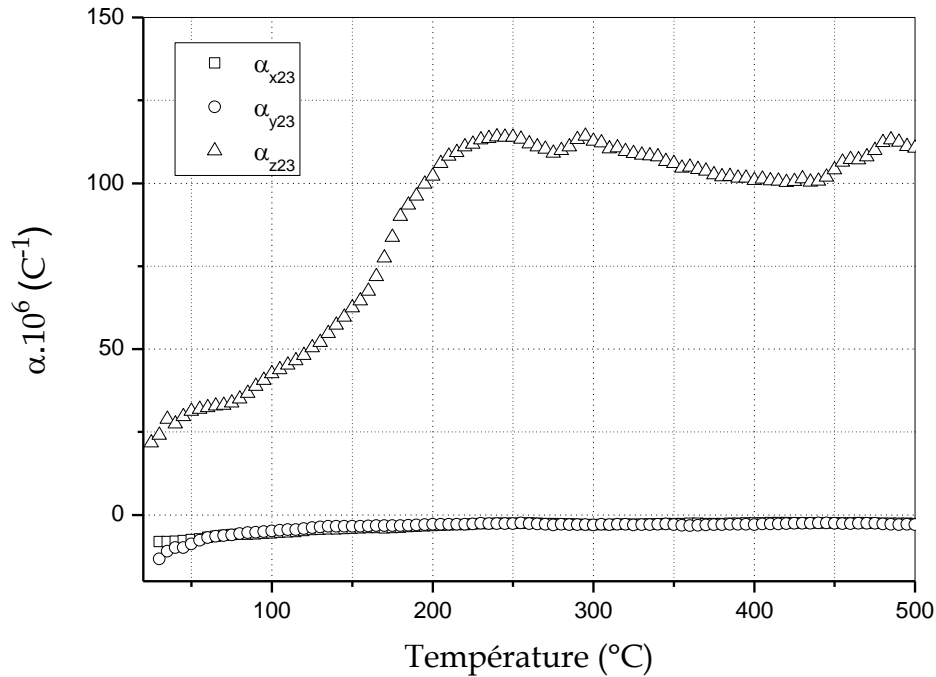


Figure 32 : coefficient de dilatation thermique du graphite 2 : comparaison des troisièmes cycles suivant les trois directions de mesure

Pour le graphite 2, il ressort de l'examen de la Figure 30, Figure 31 et Figure 32 que l'échantillon ne se dilate pratiquement pas dans le plan de base, mais se dilate de façon prononcée suivant la direction Z. Après une phase d'accélération, ce n'est qu'aux alentours de 200°C que la dilatation suivant Z atteint une vitesse de croisière qui reste plus ou moins constante jusqu'à 450°C. À cette température, la dilatation s'accélère encore. Dans la partie centrale de l'intervalle de températures, le coefficient de dilatation thermique se stabilise aux alentours de $10^{-4}/^{\circ}\text{C}$.

Notons que le graphite 2 exhibe un comportement essentiellement identique en dilatation dans les directions X et Y, contrairement au graphite 1. L'analyse par rayons X nous a permis de démontrer que nos échantillons sont orientés avec leurs plans de base parallèles à la surface large (face *a* sur la Figure 10). Cette orientation fait que le plan XY correspond au plan basal cristallographique, où la dilatation devrait se faire de façon isotrope (en 2D) [62, 95-100]. Ce

comportement se vérifie bien sur les courbes du graphite 2, ce qui confirme le résultat suggéré par l'analyse de diffraction X. La situation est plus compliquée pour le graphite 1. La dilatation suivant l'axe Y se fait de façon intermédiaire entre la dilatation suivant X et celle suivant Z. Ceci suggère que la direction Y macroscopique se trouve dans un plan cristallin qui n'est pas parallèle au plan de base. Pour concilier cette observation avec le résultat de la diffraction X, il faut noter que la caractérisation par diffraction X donne une information *de surface*, alors que la dilatation est une caractérisation *en volume*. Il est probable que l'orientation des cristallites dans l'échantillon de graphite 1 est plus aléatoire en volume qu'elle ne l'est en surface. Il est utile de noter que les dimensions apparentes des cristallites orientées suivant des plans inclinés par rapport au plan de base sont relativement petites (cf. Tableau 8 et Tableau 9), ce qui peut suggérer que leur orientation en volume est plus aléatoire.

2.1.3 INFLUENCE DE LA DIRECTION DE PRESSAGE

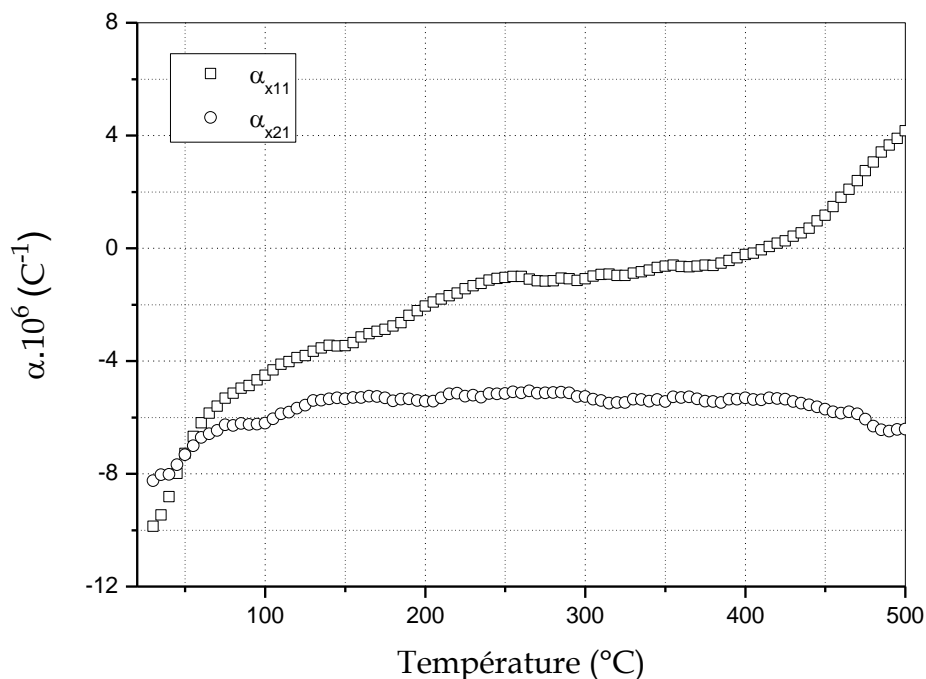


Figure 33 : coefficient de dilatation thermique du graphite pressé : comparaison des premiers cycles des deux échantillons suivant la direction X

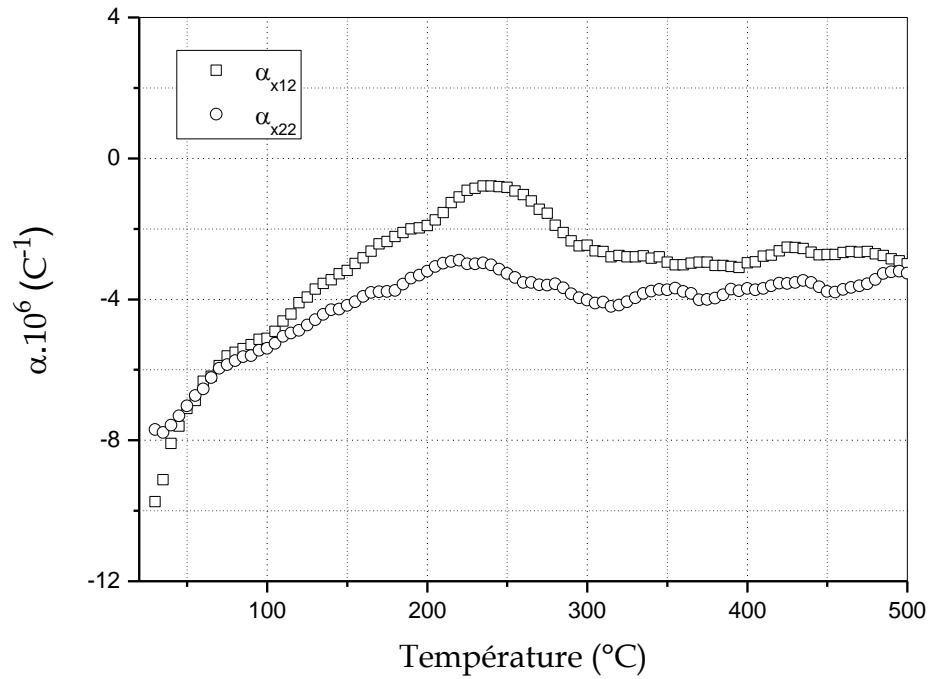


Figure 34 : coefficient de dilatation thermique du graphite pressé : comparaison des deuxièmes cycles des deux échantillons suivant la direction X

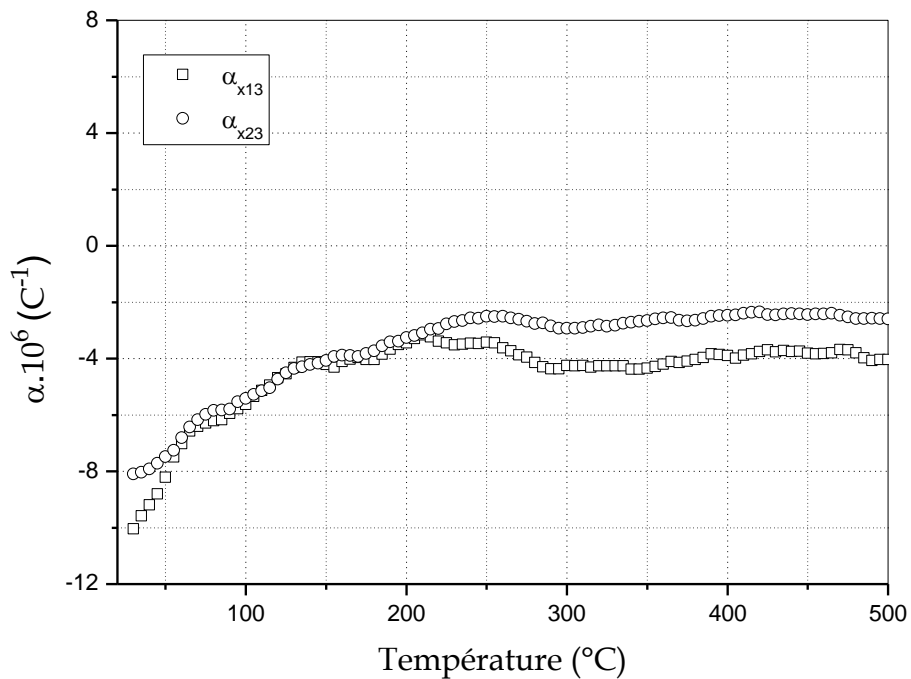


Figure 35 : coefficient de dilatation thermique du graphite pressé : comparaison des troisièmes cycles des deux échantillons suivant la direction X

Les échantillons de graphite 1 et de graphite 2 ne se comportent différemment suivant la direction X que lors du premier cycle (Figure 33, Figure 34, Figure 35). Durant les deuxième et troisième cycles, les coefficients de dilatation thermique des deux échantillons oscillent autour d'une valeur constante négative, et les deux échantillons se contractent essentiellement de façon monotone durant chacun de ces deux cycles. Cependant, durant le premier cycle, alors que l'échantillon 2 se contracte pratiquement sur tout l'intervalle étudié de façon monotone, l'échantillon 1 se contracte de plus en plus lentement jusqu'à se dilater de façon accélérée à partir de 450°C. L'amplitude de ces changements de longueur demeure toutefois assez réduite. Il a été noté plus haut que la raison est à chercher plutôt dans une intensification de la contraction due à l'effet Poisson dans le graphite 2 que dans une variation de dilatation propre dans cette direction.

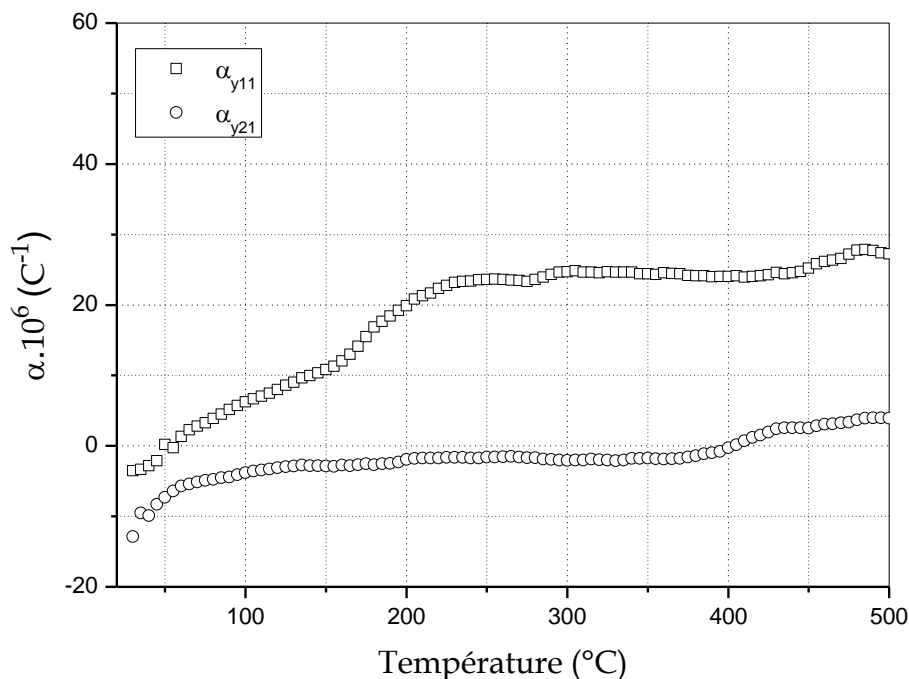


Figure 36 : coefficient de dilatation thermique du graphite pressé : comparaison des premiers cycles des deux échantillons suivant la direction Y

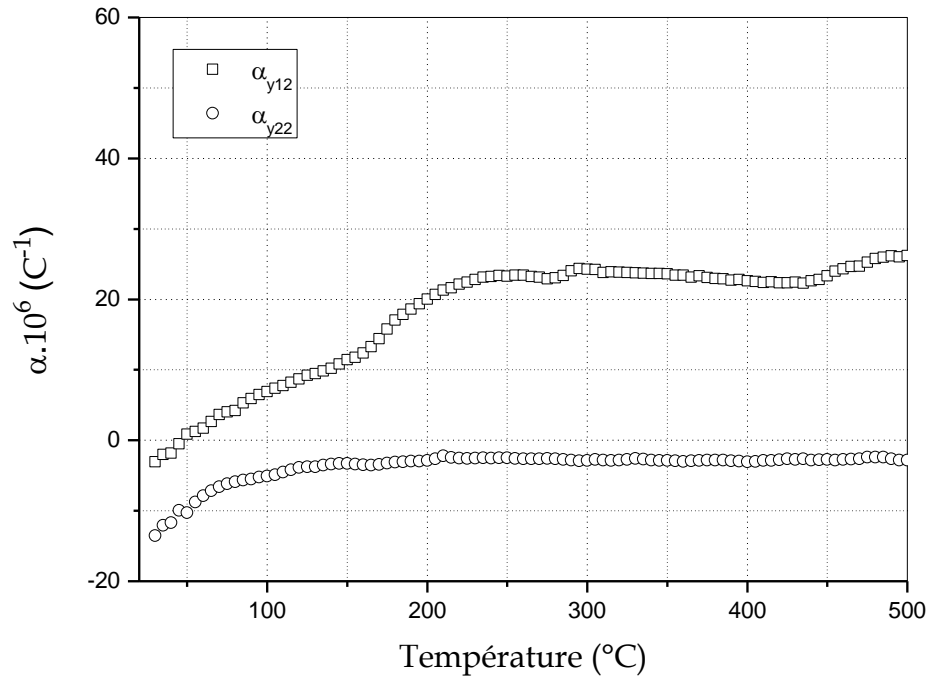


Figure 37 : coefficient de dilatation thermique du graphite pressé : comparaison des deuxièmes cycles des deux échantillons suivant la direction Y

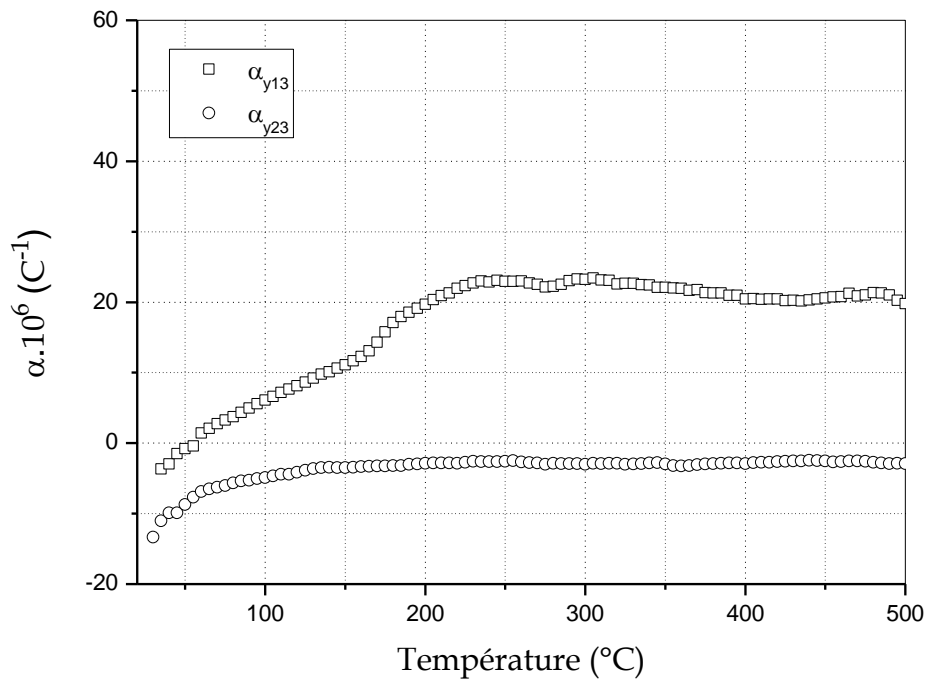


Figure 38 : coefficient de dilatation thermique du graphite pressé : comparaison des troisièmes cycles des deux échantillons suivant la direction Y

Suivant la direction Y, les deux échantillons de graphite présentent le même écart de cycle en cycle (Figure 36, Figure 37, Figure 38). Entre 200°C et 450°C, l'échantillon 1 se dilate et l'échantillon 2 se contracte tous deux de façon monotone. Au premier cycle, l'échantillon 2 se dilate à partir de 400°C, mais de façon presque imperceptible comparativement à l'échantillon 1 dont le coefficient de dilatation thermique dans cette direction est 5 à 10 fois supérieur à celui de l'échantillon 2. Les deux échantillons, cependant, exhibent une phase d'accélération à basse température (décélération de la contraction pour l'échantillon 2).

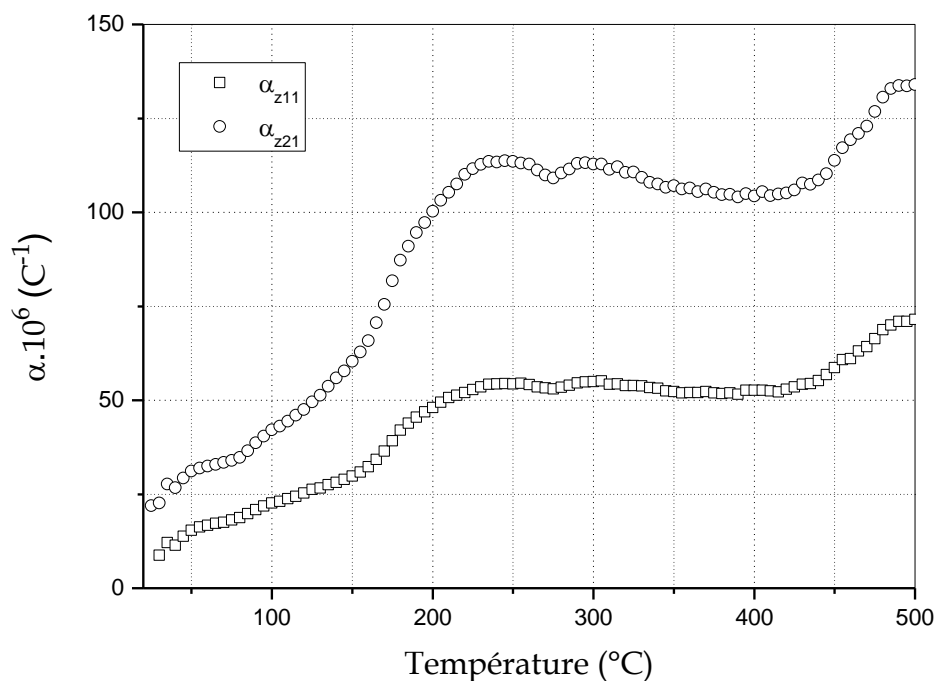


Figure 39 : coefficient de dilatation thermique du graphite pressé : comparaison des premiers cycles des deux échantillons suivant la direction Z

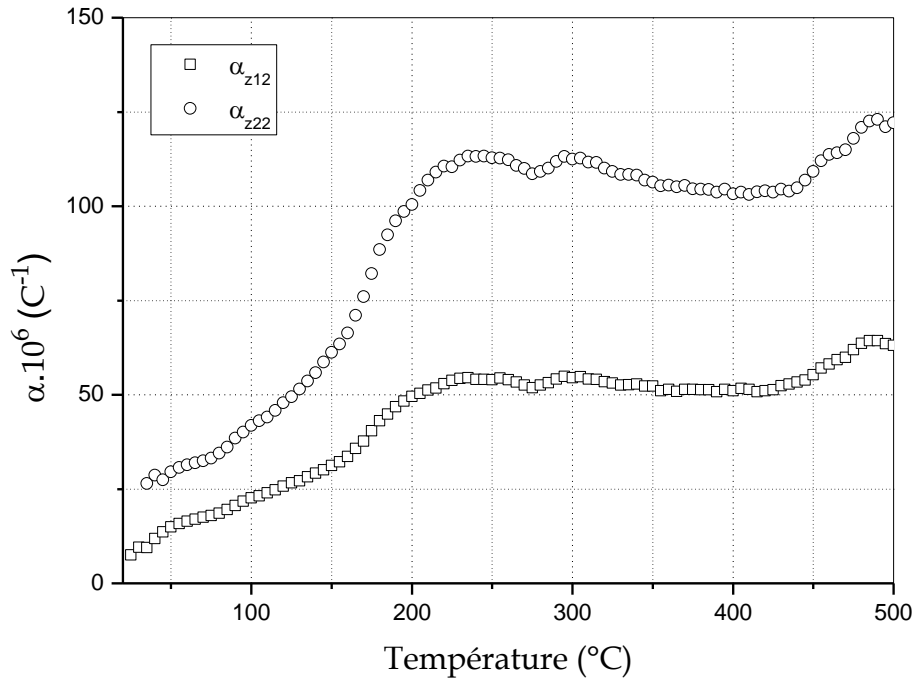


Figure 40 : coefficient de dilatation thermique du graphite pressé : comparaison des deuxièmes cycles des deux échantillons suivant la direction Z

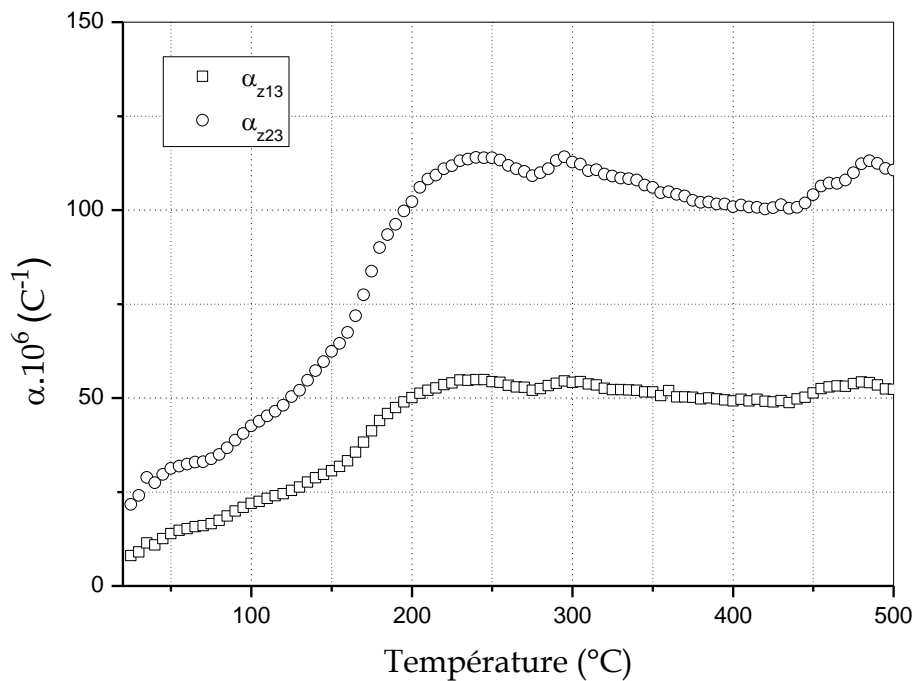


Figure 41 : coefficient de dilatation thermique du graphite pressé : comparaison des troisièmes cycles des deux échantillons suivant la direction Z

Suivant la direction Z, les coefficients de dilatation des deux échantillons ont des allures similaires et ne diffèrent que par un plus grand coefficient pour l'échantillon 2 (Figure 40, Figure 41 et Figure 42). Le rapport entre les deux coefficients tourne autour de 2. Les valeurs de ce coefficient sont nettement plus grandes que celles notées dans les deux autres directions. Les échantillons se dilatent sur tout l'intervalle étudié, présentant une dilatation plus grande et plus accélérée dans le cas de l'échantillon 2 comparativement à l'échantillon 1.

Le pressage suivant la direction Z semble donc avoir plus d'effet que suivant une direction dans le plan de base. Ceci peut se comprendre par une plus grande résistance à la compression dans le plan XY (plan de base cristallin) que suivant la direction Z (axe hexagonal). En effet, les liaisons dans le plan de base sont plus *rigides*, et la compression a probablement un effet minime sur les distances interatomiques.

2.1.4 EFFET DU PRESSAGE

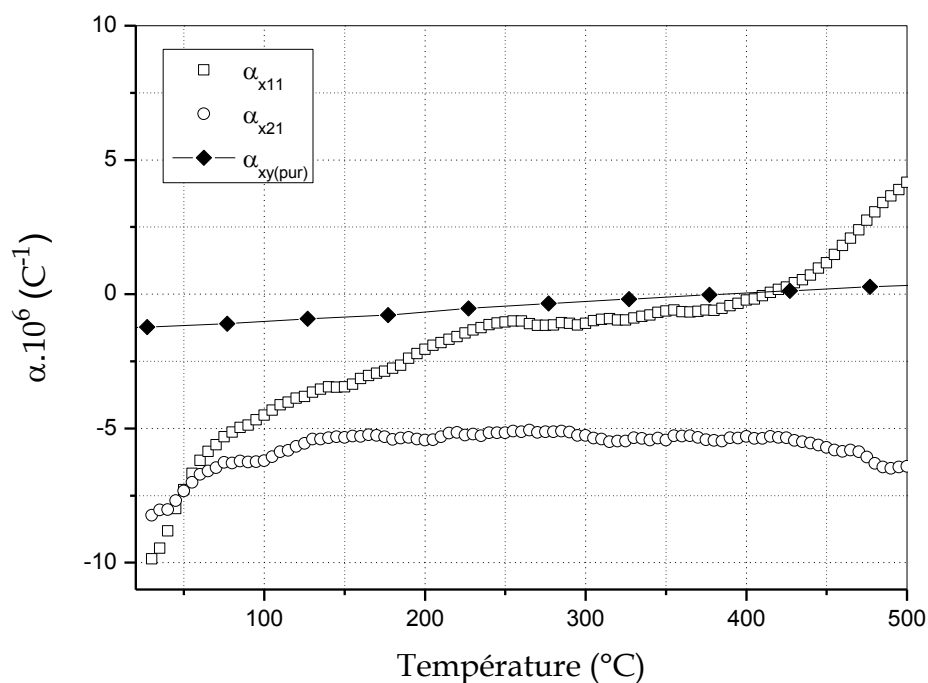


Figure 42 : coefficient de dilatation thermique du graphite: comparaison des deux échantillons pressés avec le graphite pur suivant la direction X

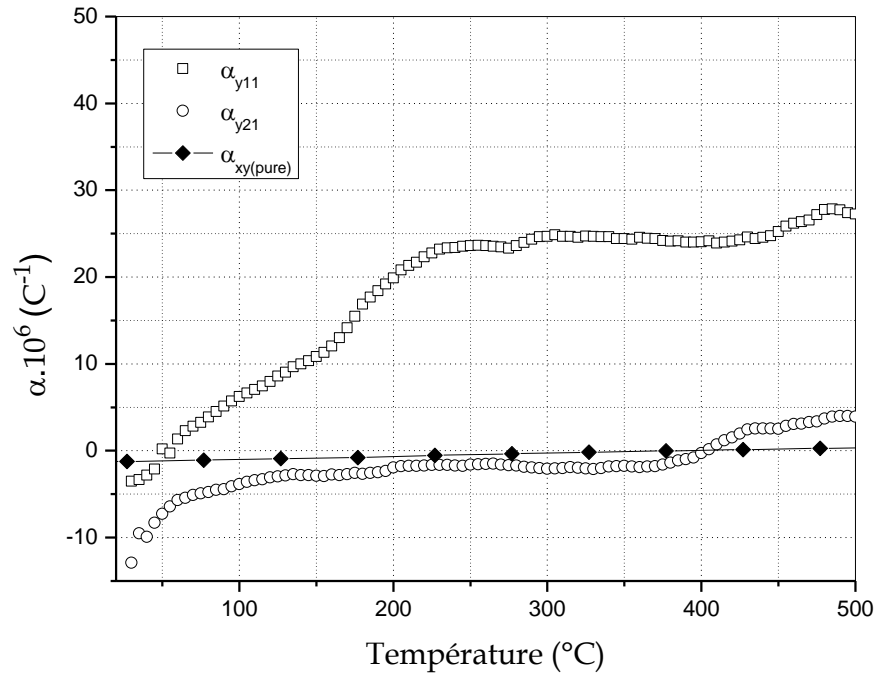


Figure 43 : coefficient de dilatation thermique du graphite: comparaison des deux échantillons pressés avec le graphite pur suivant la direction Y

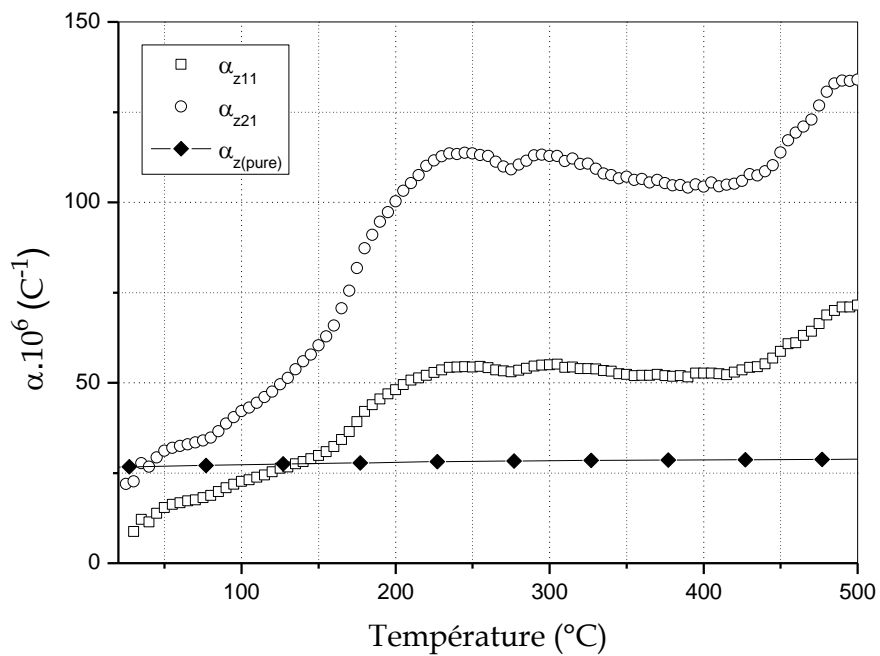


Figure 44 : coefficient de dilatation thermique du graphite: comparaison des deux échantillons pressés avec le graphite pur suivant la direction Z

La comparaison avec l'échantillon de référence (Figure 42, Figure 43, Figure 44) met en évidence un comportement dilatométrique modifié dans les échantillons pressés. Suivant la direction X, le coefficient de dilatation thermique est plus petit que celui de l'échantillon de référence, hormis une quasi-égalité sur l'intervalle 300-425°C entre celui de l'échantillon 1 et celui de l'échantillon pur. Suivant la direction Y, alors que l'échantillon 2 garde un comportement essentiellement similaire à celui de l'échantillon référence, l'échantillon 1 se caractérise par un coefficient de dilatation thermique nettement supérieur à celui de l'échantillon référence. Les deux échantillons se dilatent beaucoup plus dans la direction Z que l'échantillon référence, et ce sur presque tout l'intervalle étudié.

3 SYNTHÈSE

Les résultats obtenus mettent en évidence un comportement anisotrope en dilatation thermique du graphite pressé. Ce comportement contraste avec celui du graphite pur, qui lui est isotrope. Ce résultat est retrouvé sur les diffractogrammes réalisés sur différentes faces des échantillons, qui exhibent une orientation préférentielle prononcée sur la face large des échantillons. Le pressage suivant l'axe Z résulte en une réorientation des grains de façon plus prononcée, qui se manifeste pas une plus grande isotropie de dilatation dans le plan XY. L'examen calorimétrique a mis en évidence une intensité réduite des réactions dans les échantillons lors du chauffage, soulignant ainsi la grande pureté des échantillons utilisés, qui a probablement amélioré la dilatation thermique des échantillons (les défauts cristallins étant connus pour réduire la dilatation thermique dans le graphite et les matériaux similaires [43, 46-48, 101-103]).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Nous avons entrepris d'étudier deux séries d'échantillons de graphite pressé. L'objectif était d'en étudier les propriétés thermiques pour d'éventuelles applications mécaniques. Pour cela nous avons revu les techniques expérimentales à notre disposition, puis procédé à nombre d'essais expérimentaux desquels nous avons déduits plusieurs détails instructifs sur les échantillons étudiés.

Les échantillons étudiés sont du graphite pur dont le procédé d'élaboration inclut une étape de pressage. Le graphite est un matériau dont les propriétés couvrent une large gamme de valeurs, et peuvent même différer qualitativement, et ce selon la provenance du matériau et aussi les processus de son élaboration. Il se caractérise par une structure en couches denses empilées mais faiblement liées entre elles. Les propriétés du polycristal sont souvent isotropes, du fait de l'orientation aléatoire des grains, mais il a été récemment mis au point des procédés d'élaboration qui ont résulté en des échantillons macroscopiques qui exhibent des propriétés anisotropes, élargissant de ce fait le champ d'utilisation de ce matériau dont le minerai est tout de même assez abondant.

Nous nous sommes principalement intéressés à l'analyse thermique de nos échantillons. La dilatométrie des échantillons, outil principal de notre étude, a été identifiée comme ayant le potentiel de nous édifier sur les propriétés thermo-mécaniques de nos échantillons. Pour la calorimétrie, nonobstant un potentiel certain, elle n'a été finalement utilisée que pour recouper les résultats de la dilatométrie, les réactions enregistrées étant trop peu intenses. Notre utilisation de la diffraction X a été basée sur l'examen des positions angulaires de diffraction, des intensités relatives, et de la forme des pics de diffraction.

L'examen des résultats expérimentaux nous a permis de nous faire une idée globale sur les échantillons étudiés. L'examen aux rayons X a permis de constater qu'au niveau structural, la conséquence la plus saillante est une réorientation des grains vers une orientation préférentielle. Cette réorientation est visible sur les diffractogrammes à l'examen des intensités relatives des pics, qui exhibent une

intensité disproportionnée de la diffraction (002). Seulement, cette orientation préférentielle varie en intensité suivant les faces des échantillons, la diffraction sur les faces latérales mettant en évidence plus de pics dont les intensités, dans une certaine tolérance, sont moins éloignées des résultats publiés dans la littérature. De plus, l'analyse par diffraction X a mis en évidence que les cristallites dans nos échantillons sont de tailles nanométriques.

L'analyse calorimétrique a mis en évidence, qualitativement, une réaction de désoxydation en plusieurs étapes. La comparaison avec les résultats publiés nous a permis de constater que cette réaction semble « accélérée » dans nos échantillons. Ce résultat peut être expliqué par la taille très réduite des cristallites, ainsi qu'il a été établi par diffraction X, ce qui a résulté en une fraction volumique importante des joints de grains dans nos échantillons, qui ont probablement constitué des court-circuits de diffusion efficaces. Due à une sensibilité limitée de l'appareillage utilisé, l'analyse quantitative ne nous a pas permis d'obtenir des résultats exploitables.

Le graphite pressé a un comportement anisotrope en dilatation. C'est le résultat le plus important de notre étude. Que le pressage soit selon la direction des liaisons fortes (plan de base) ou celle des liaisons faibles, le comportement de nos échantillons se caractérise par une anisotropie que l'on ne retrouve pas dans le graphite pur que l'on a utilisé comme référence. L'anisotropie établie dans les échantillons pressés est due à la présence d'une orientation préférentielle des grains dans le polycristal de graphite, orientation qui est plus prononcée sur la face large de l'échantillon. L'anisotropie en dilatation des échantillons ouvre des perspectives d'utilisation très intéressantes dans des situations où la dilatation importante dans une certaine direction est voulue ou encore présente une gêne minime dont on peut s'accommoder. Par exemple, l'utilisation du graphite comme revêtement, dans des applications haute-température, peut requérir que la dilatation dans une certaine direction soit minime. Un traitement approprié à

l'élaboration, aussi simple qu'un pressage suivant une direction choisie, peut garantir une telle propriété.

Au cours de cette recherche, nous nous sommes rendus compte que les résultats sont tributaires, plus que ne le tolérerait la plus stricte rigueur, des paramètres de l'appareillage utilisé. En particulier, les résultats de l'étude dilatométrique semblent dépendre dans une certaine mesure de la pression de la tige-poussoir du dilatomètre. Nous ne sommes pas arrivés à caractériser de façon précise cette dépendance, quoique nous ayons pu nous assurer que son impact n'invalide en rien les résultats obtenus. Cependant, c'est un point important, qui, de par le passé, a limité le nombre d'études dilatométriques de certains échantillons au coefficient de dilatation thermique plus réduit que celui de nos échantillons. Dans une perspective d'avenir, il serait donc intéressant de quantifier cette dépendance des résultats dilatométriques sur la pression de la tige-poussoir du dilatomètre pour pouvoir en maîtriser l'impact et améliorer la sensibilité de la mesure.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Difilippo FC. Neutronics and thermal effects of graphite foams in the performance of nuclear energy systems. *Annals of Nuclear Energy*. 2004;31(2):135-49.
- [2] Lafdi K, Mesalhy O, Elgafy A. Graphite foams infiltrated with phase change materials as alternative materials for space and terrestrial thermal energy storage applications. *Carbon*. 2008;46(1):159-68.
- [3] Wang Y, Xu Z, An Q. High Strength and High Thermal Conductivity Carbon Foam Reinforced with Graphite Nanoparticles. *Cell Polym*. 2007;26(5):305.
- [4] Zhong Y, Guo Q, Li S, Shi J, Liu L. Heat transfer enhancement of paraffin wax using graphite foam for thermal energy storage. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2010;94(6):1011-4.
- [5] Min G, Zengmin S, Weidong C, Hui L. Anisotropy of mesophase pitch-derived carbon foams. *Carbon*. 2007;45(1):141-5.
- [6] Tondi G, Fierro V, Pizzi A, Celzard A. Tannin-based carbon foams. *Carbon*. 2009;47(6):1480-92.
- [7] Samoïlov VM, Shilo DV. Effect of Grain Size on the Thermal Expansion of Isotropic Synthetic Graphites. *Inorg Mater*. 2005;41(12):1283-8.
- [8] Novikova CI. Thermal expansion coefficient of solids states. Moscow: Nauka; 1974.
- [9] Lima AMF, Musumeci AW, Hong-Wei L, Waclawik ER, Silva GG. Purity evaluation and influence of carbon nanotube on carbon nanotube/graphite thermal stability. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*. 2009;97(1):257-63.
- [10] Jakubinek M, Whitman C, White M. Negative thermal expansion materials. *J Therm Anal Calorim*. 2010;99(1):165-72.
- [11] Hamamda S, Popov V. Le coefficient de dilatation thermique du graphite pyrolytique mesure dans l'intervalle de température 4-30 K. *Carbon*. 1990;28(2-3):447-8.
- [12] Zerrouk I, Ionov SG, Popov VP, Hamamda S. Anisotropy of Thermal Expansion Coefficient of Pressed Graphite Foam Measured over the Temperature Interval 20-500°C. *Mater Sci Forum*. 2007;534-536:241-4.
- [13] Dorbani T, Zerrouk I, Aouabdia Y, Taleb K, Boubertakh A, Hamamda S. Influence of the pressing direction on thermal expansion coefficient of graphite foam. *J Therm Anal Calorim*. 2010;102(2):667-70.

- [14] Pierson H. Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications. Park Ridge (NJ): Noyes Publications; 1993.
- [15] Kawasaki S, Okino F, Touhara H, Liu N, Nakajima T. The electronic structures of graphite and fullerene, and their compounds. *Adv Quantum Chem: Academic Press* 2000, p. 301-9.
- [16] Ihara S, Itoh S. Helically coiled and toroidal cage forms of graphitic carbon. *Carbon*. 1995;33(7):931-9.
- [17] Wang X, Zhong J, Wang Y, Yu M, Wang Y. The study on the formation of graphitic foam. *Mater Lett*. 2007;61(3):741-6.
- [18] Harris PJF. New Perspectives on the Structure of Graphitic Carbons. *Crit Rev Solid State Mater Sci*. 2005;30(4):235 - 53.
- [19] Ergun S, Guentert OJ. Review of structural studies on carbon Part I. Non-graphitic carbons Part II. Graphites. *Carbon*. 1964;1(3):368-.
- [20] Ruland W. The significance of some structural parameters obtained by X-ray methods for graphitic and non-graphitic carbons. *Carbon*. 1968;6(2):233-.
- [21] Takai K, Oga M, Enoki T, Taomoto A. Effect of heat-treatment on magnetic properties of non-graphitic disordered carbon. *Diamond Relat Mater*. 2004;13(4-8):1469-73.
- [22] Azuma H. A New Structural Model for Nongraphitic Carbons. *J Appl Crystallogr*. 1998;31(6):910-6.
- [23] Burnham-Allport H. Activated carbon. *AccessScience: McGraw-Hill Companies* 2008.
- [24] Weaver EE. Carbon. *AccessScience: McGraw-Hill Companies* 2008.
- [25] Moore PB, Volk HF. Graphite. *AccessScience: McGraw-Hill Companies* 2008.
- [26] Sedelnikova OV, Bulusheva LG, Okotrub AV. Modulation of electronic density in waved graphite layers. *Synth Met*. 2010;160(17-18):1848-55.
- [27] Niewczas M. Lattice correspondence during twinning in hexagonal close-packed crystals. *Acta Mater*. 2010;58(17):5848-57.
- [28] Boehm HP, Coughlin R. Measurement of the difference in the heat contents of rhombohedral and hexagonal graphite. *Carbon*. 1964;1(3):366-.

- [29] Luiggi N, Gómez M. Rhombohedral graphite: Comparative study of the electronic properties. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 2009;897(1-3):118-28.
- [30] Wilhelm HA, Croset B, Medjahdi G. Proportion and dispersion of rhombohedral sequences in the hexagonal structure of graphite powders. *Carbon*. 2007;45(12):2356-64.
- [31] Fukunaga T, Nagano K, Mizutani U, Wakayama H, Fukushima Y. Structural change of graphite subjected to mechanical milling. *J Non-Cryst Solids*. 1998;232-234:416-20.
- [32] Patsalas P, Logothetidis S. Crystallization effects and diamond formation in amorphous carbon films under low energy ion beam irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2001;178(1-4):247-51.
- [33] Hirai T. Routine method of crystallite size (L_a) determination of pyrolytic graphite. *J Mater Sci*. 1969;4(7):644-6.
- [34] Lalla NP, Srivastava ON. Structural, microstructural and electronic characteristics of quasicrystalline and carbon containing fullerene (C₆₀) and graphitic tubule, solids. *Prog Cryst Growth Charact Mater*. 1997;34(1-4):53-80.
- [35] Kimura Y, Sato T, Kaito C. Production and structural characterization of carbon soot with narrow UV absorption feature. *Carbon*. 2004;42(1):33-8.
- [36] Fujimoto H. Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures. *Carbon*. 2003;41(8):1585-92.
- [37] Hishiyama Y, Nakamura M. X-ray diffraction in oriented carbon films with turbostratic structure. *Carbon*. 1995;33(10):1399-403.
- [38] Li L, Zhu ZH, Lu GQ, Yan ZF, De Marco R. Synthesis and characterization of turbostratic carbons prepared by catalytic chemical vapour decomposition of acetylene. *Applied Catalysis A: General*. 2006;309(2):201-9.
- [39] Bokros JC, Price RJ, Tully Jr GR. The anisotropy of extruded graphite tubes. *J Nucl Mater*. 1965;15(1):33-42.
- [40] Haaland DM. Anisotropy of emittance of pyrolytic graphite at 10.6 μm . *Carbon*. 1974;12(6):633-8.

- [41] Sulisty J, Hata T, Fujisawa M, Hashimoto K, Imamura Y, Kawasaki T. Anisotropic thermal conductivity of three-layer laminated carbon-graphite composites from carbonized wood. *J Mater Sci*. 2009;44(3):734-44.
- [42] Vos M, Kheifets AS, Sashin VA, Weigold E. Anisotropy and Correlation Effects in the Spectral Function of Graphite as measured by Electron Momentum Spectroscopy. *AIP Conference Proceedings*. 2003;652(1):491.
- [43] Zeller C, Foley GMT, Falardeau ER, Vogel FL. Measurement of electrical conductivity under conditions of high anisotropy in graphite intercalation compounds. *Materials Science and Engineering*. 1977;31:255-9.
- [44] Gaier JR, Slabe ME. Density of intercalated graphite fibers. *Carbon*. 1990;28(5):669-74.
- [45] Ooi N, Rairkar A, Adams JB. Density functional study of graphite bulk and surface properties. *Carbon*. 2006;44(2):231-42.
- [46] Boehm HP, Pflugmacher J. Influence of lattice defects in graphite on intercalation reactions. *Carbon*. 1972;10(3):340-.
- [47] Yamanaka K. UFM observation of lattice defects in highly oriented pyrolytic graphite. *Thin Solid Films*. 1996;273(1-2):116-21.
- [48] Zhou SY, Gweon GH, Lanzara A. Low energy excitations in graphite: The role of dimensionality and lattice defects. *Annals of Physics*. 2006;321(7):1730-46.
- [49] Zweben C. Advanced composites for aerospace applications: A review of current status and future prospects. *Composites*. 1981;12(4):235-40.
- [50] Haaland DM. Graphite-liquid-vapor triple point pressure and the density of liquid carbon. *Carbon*. 1976;14(6):357-61.
- [51] Savvatimskiy AI. Measurements of the melting point of graphite and the properties of liquid carbon (a review for 1963-2003). *Carbon*. 2005;43(6):1115-42.
- [52] Silvestroni L, Bellosi A, Melandri C, Sciti D, Liu JX, Zhang GJ. Microstructure and properties of HfC and TaC-based ceramics obtained by ultrafine powder. *J Eur Ceram Soc*. In Press, Corrected Proof.
- [53] Lebedev BV, Tsvetkova LY, Zhogova KB. Thermodynamics of allotropic modifications of carbon: Synthetic diamond, graphite, fullerene C60 and carbyne. *Thermochim Acta*. 1997;299(1-2):127-31.

- [54] Inaba A, Shirakami T, Chihara H. Complete dipolar ordering in solid overlayer of CO physisorbed on graphite basal plane: Heat capacity measurement. *Chem Phys Lett.* 1988;146(1-2):63-6.
- [55] Polyakov VB, Kharlashina NN. The use of heat capacity data to calculate carbon isotope fractionation between graphite, diamond, and carbon dioxide: a new approach. *Geochim Cosmochim Acta.* 1995;59(12):2561-72.
- [56] Skoropanov AS, Bulgak IA, Petrov GS, Gusev EA, Vecher AA, Novikov YN, et al. Heat capacities and thermal linear expansion coefficients of graphite intercalation compounds with CuCl₂ and CoCl₂. *Synth Met.* 1984;9(3):361-8.
- [57] Tashiro K, Saito M, Tsuzuku T. Anomalous heat capacity and phase transition of graphite-ICl intercalation compounds. *Carbon.* 1985;23(6):681-6.
- [58] Kelly BT. The high temperature thermal expansion of graphite parallel to the hexagonal axis. *Carbon.* 1972;10(4):435-8.
- [59] Kelly BT. The thermal expansion coefficient of graphite parallel to the basal planes. *Carbon.* 1972;10(4):429-33.
- [60] Kelly BT. The effect of the anharmonicity of the bond-bending coefficient on the thermal expansion coefficient of graphite parallel to the hexagonal axis. *Carbon.* 1973;11(6):679-80.
- [61] Kelly BT, Duff MJ. Calculations of elastic constants and anharmonic coefficients in graphite using interatomic potentials. *Carbon.* 1969;7(6):728-9.
- [62] Kelly BT, Walker Jr PL. Theory of thermal expansion of a graphite crystal in the semi-continuum model. *Carbon.* 1970;8(2):211-26.
- [63] Tsang DKL, Marsden BJ, Fok SL, Hall G. Graphite thermal expansion relationship for different temperature ranges. *Carbon.* 2005;43(14):2902-6.
- [64] Peponas S, Guedda M, Benlahsen M. Spectroscopic investigation of the physicochemical origin of the spontaneous delamination of the sputtered amorphous carbon nitride films. *Appl Surf Sci.* 2009;255(20):8706-9.
- [65] Klug HP, Alexander LE. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials.* 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH; 1974.

- [66] Clearfield A. Introduction to Diffraction. In: Clearfield A, Reibenspies JH, Bhuvanesh N, eds. Principles and Applications of Powder Diffraction. Chichester: Blackwell-Wiley 2008, p. 73-122.
- [67] Cranswick LMD. An Overview of Powder Diffraction. In: Clearfield A, Reibenspies JH, Bhuvanesh N, eds. Principles and Applications of Powder Diffraction. Chichester: Blackwell-Wiley 2008, p. 1-72.
- [68] Warren BE, Averbach BL. The Effect of Cold-Work Distortion on X-Ray Patterns. J Appl Phys. 1950;21(6):595-9.
- [69] Payzant EA. Other Topics. In: Clearfield A, Reibenspies JH, Bhuvanesh N, eds. Principles and Applications of Powder Diffraction. Chichester: Blackwell-Wiley 2008, p. 365-80.
- [70] Davydov AA, Glebkin AA. A Modified Process for Vapor Growth of II-VI Crystals. Izv Akad Nauk SSSR Neorg Mater. 1972;8(10):1731-3.
- [71] Boushaba A. Etudes de trois tôles d'aluminium élaborées par différentes méthodes. Université Mentouri, Magister, 2005.
- [72] SETARAM. DSC-92: Documentation technique. 1997.
- [73] Brown ME. Introduction to Thermal Analysis. Grahamstown: Chapman & Hall; 1978.
- [74] Meisel LV, Cote PJ. Non-isothermal transformation kinetics: Application to metastable phases. Acta Metall. 1983;31(7):1053-9.
- [75] Starink MJ, Zahra AM. An analysis method for nucleation and growth controlled reactions at constant heating rate. Thermochim Acta. 1997;292(1-2):159-68.
- [76] Zahra CY, Zahra AM. The Perkin-Elmer 1020 series thermal analysis system. Thermochim Acta. 1996;276:161-74.
- [77] Jena AK, Gupta AK, Chaturvedi MC. A differential scanning calorimetric investigation of precipitation kinetics in the Al-1.53 wt% Cu-0.79 wt% Mg alloy. Acta Metall. 1989;37(3):885-95.
- [78] Hook JR, Hall HE. Solid State Physics. 2ème ed. Chichester: John Wiley & Sons; 1999.
- [79] Mittemeijer EJ. Analysis of the kinetics of phase transformations. J Mater Sci. 1992;27(15):3977-87.

- [80] Jin S, Xie L-s, Ma Y-l, Han J-j, Xia Z, Zhang G-x, et al. Low-temperature expanded graphite for preparation of graphene sheets by liquid-phase method. *Journal of Physics: Conference Series*. 2009;188(1):012040.
- [81] Komatsu K. Theory of the Specific Heat of Graphite II. *J Phys Soc Jpn*. 1955;10(5):346-56.
- [82] Komatsu K, Nagamiya T. Theory of the Specific Heat of Graphite. *J Phys Soc Jpn*. 1951;6(6):438-44.
- [83] Singh H, Singh A. Thermoelastic stresses in an anisotropic slab. *Proceedings Mathematical Sciences*. 1970;71(4):167-80.
- [84] Gardos MN. On the elastic constants of thin solid lubricant films. In: Dowson D, Taylor CM, Godet M, eds. *Mechanics of Coatings, Proceedings of the 16th Leeds-Lyon Symposium on Tribology held at The Institut National des Sciences Appliquées (Lyon, France)*. Amsterdam: Elsevier 1990, p. 3-13.
- [85] Kittel C. *Introduction to Solid-State Physics*. 7e ed. New York: John Wiley & Sons; 1996.
- [86] Kelly BT. A simple model of the effect of interstitial atoms on the interlayer properties of a graphite crystal. *Carbon*. 1971;9(5):627-31.
- [87] Kelly BT. The electronic contribution to the thermal expansion coefficients of graphite crystals. *Carbon*. 1972;10(4):439-41.
- [88] Kelly BT. The high-temperature thermal expansion coefficient of graphite parallel to the basal plane. *Carbon*. 1972;10(3):352-.
- [89] Kelly BT. The thermal vibrations of carbon atoms in graphite. *Carbon*. 1972;10(3):324-5.
- [90] Kelly BT. The effects of the bond-bending coefficient on the thermal expansion coefficient of graphite parallel to the hexagonal axis. *Carbon*. 1973;11(4):379-81.
- [91] Kelly BT. The basal thermal expansion of graphite and a relationship between the bond bending resistance and the in-plane elastic constants. *Carbon*. 1975;13(4):350-.
- [92] Kelly BT. The thermal expansion coefficients of graphite crystals at low temperatures. *Carbon*. 1990;28(1):255-7.
- [93] Kelly BT. The thermal expansion coefficients of graphite crystals--the theoretical model and comparison with 1990 data. *Carbon*. 1991;29(6):721-4.

- [94] Sirdeshmukh DB, Sirdeshmukh L, Subhadra KG. Thermal Expansion. Micro- and Macro-Properties of Solids. Berlin: Springer 2006, p. 37-75.
- [95] Entwisle MF. Thermal expansion of pyrolytic graphite. *Physics Letters*. 1962;2(5):236-8.
- [96] Yamaguchi T. Thermal expansion of carbons and graphites. *Carbon*. 1964;1(3):368-.
- [97] Jenkins GM. The thermal expansion of polycrystalline graphite. *J Nucl Mater*. 1964;13(1):33-9.
- [98] Kellett EA, Richards BP. The thermal expansion of graphite within the layer planes. *J Nucl Mater*. 1964;12(2):184-92.
- [99] Price RJ, Bokros JC. Relationship between Preferred Orientation, Thermal Expansion, and Radiation-Induced Length Changes in Graphite. *J Appl Phys*. 1965;36(6):1897-906.
- [100] Reynolds WN. Anisotropy factors of polycrystalline graphites. *Carbon*. 1968;6(3):277-82.
- [101] Kelly BT. Graphite--the most fascinating nuclear material. *Carbon*. 1982;20(1):3-11.
- [102] Wang K, Reeber RR. The role of defects on thermophysical properties: Thermal expansion of V, Nb, Ta, Mo and W. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 1998;23(3):101-37.
- [103] Makarenko IV, Titkov AN, Waqar Z, Dumas P, Rut'kov EV, Gall NR. Structural properties of a monolayer graphite film on the (111)Ir surface. *Physics of the Solid State*. 2007;49(2):371-6.

ABSTRACT

In this work, we have undertaken the study of two series of pressed graphite samples. A first series of samples was pressed along the weak interactions direction, while the second was pressed along the strong interactions direction. This study was carried mainly through dilatometric analysis and X-Ray diffraction. Our analysis allowed us to establish a difference in the thermal behavior of the two series of samples compared to an untreated (not pressed) reference sample. Upon heating, both series of samples undergo familiar multi-step oxygen loss, albeit at lower temperatures. The fine-grained microstructure inferred from X-ray diffraction data, which exhibit evidence of nano-scale crystallites, may be responsible for this acceleration of oxygen loss. Both series exhibit anisotropic behavior that is not detectable in the reference sample. The origin of the anisotropy is traced to an intensification of the membrane effect. Diffractometric analysis points to the presence of preferential orientation in both series of samples. The reference sample does not exhibit this behavior, and it is thus assumed that pressing resulted in preferential orientation of crystallites and thus caused anisotropic thermal expansion of the samples. This important result opens new horizons for the use of graphite in industrial applications and calls for further investigation to fully comprehend the link of microstructure to macroscopic properties.

Keywords: pressed graphite, thermal analysis, thermal expansion, anisotropy, pressure.

Résumé

Dans le cadre de ce travail, nous avons entrepris d'étudier deux séries d'échantillons de graphite pressé. Une première série d'échantillons ont été pressés suivant la direction des liaisons faibles, alors que les échantillons de la seconde l'ont été suivant la direction des liaisons fortes. L'étude de ces échantillons s'est faite principalement par dilatométrie et par diffraction X. L'étude a permis de mettre en évidence une différence en comportement thermique entre les deux séries d'échantillons comparativement à l'échantillon-référence (non pressé). Lors du chauffage, la perte d'oxygène dans les deux séries d'échantillons se fait en plusieurs étapes, comme rapporté dans la littérature, sauf que les réactions semblent se faire à des températures plus basses. La microstructure à grains fins mise en évidence à travers l'analyse des diffractogrammes obtenus peut expliquer cette accélération de la perte d'oxygène. Les deux séries d'échantillons ont un comportement anisotrope en dilatation qui ne peut être mis en évidence dans l'échantillon référence. L'origine de cette anisotropie a été expliquée par une intensification de l'effet de membrane. L'étude diffractométrique démontre la présence d'une orientation préférentielle dans les deux séries d'échantillons. Ce comportement n'est pas observable sur l'échantillon-référence, et on assume que le pressage a résulté en une orientation préférentielle des cristallites dans les échantillons étudiés, et a donc causé une dilatation thermique anisotrope de ceux-ci. Ce résultat important ouvre de nouveaux horizons pour l'utilisation du graphite dans des applications industrielles et appelle à une recherche future pour une compréhension plus complète du lien entre la microstructure des échantillons et leurs propriétés.

Mots-Clés : graphite pressé, analyse thermique, dilatation thermique, anisotropie, pressage.