

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

**UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre:

Série:

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de Doctorat en Sciences
en Physique

Spécialité : Sciences des Matériaux

THEME

**Etudes microstructurales et propriétés thermodynamiques de quelques
Kaolins locaux et d'un nanocomposites.**

**Par
LAKEL ABDELGHANI**

Soutenue le 26/06/2014

Devant le Jury :

Président :	A. BOUBERTAKH	Prof. Univ. Constantine 1
Rapporteur :	S. HAMAMDA	Prof. Univ. Constantine1
Examineurs :	R. GUEMINI	Prof. Univ. Larbi Ben M'hidi (Oum, El Bouaghi)
	M. ZAABAT	Prof. Univ. Larbi Ben M'hidi (Oum, El Bouaghi)
	A. BOUDJADA	Prof. Univ. Constantine 1
	A. BENAÏSSA	M .C. Univ. Boumerdès

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au sein du Laboratoire de Recherche « thermodynamique et Traitement de Surface des Matériaux » de l'Université de Constantine 1.

Je remercie vivement Monsieur S. Hamamda, Professeur à l'Université de Constantine 1 de m'avoir confié et dirigé ce travail avec beaucoup d'efficacité ; qu'il soit rassuré de mon estime et ma reconnaissance.

Il m'est très agréable de remercier vivement Monsieur A. Boubertakh, Professeur à l'Université de Constantine 1 pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du jury de thèse.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux et les plus sincères à Monsieur le Professeur R. Guemini, de l'Université d'Oum El Bouaghi, pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Je remercie vivement Monsieur M. Zaabat, Professeur à l'Université d'Oum El Bouaghi, pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Il m'est très agréable de remercier Monsieur A. Boudjada Professeur à l'Université de Constantine 1 pour avoir accepté de faire parti du jury de ma thèse.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux et les plus sincères à Monsieur le Maitre de conférences A. Benaissa, de l'Université de Boumerdes, pour avoir accepté de juger mon travail de thèse.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	01
CHAPITRE I: GENERALITES	
I – INTRODUCTION	03
II – LES PARAMETRES DEFINISSANT LE PROFIL DE RAIE DE DIFFRACION	03
II – 1 – Paramètres de position	03
II – 1 – 1 – <u>Position du maximum d'intensité</u>	03
II – 1 – 2 – <u>Position du centre de gravité</u>	03
II – 2 – Largeur d'un pic de diffraction	04
II – 2 – 1 – <u>Largeur intégrale</u>	04
II – 2 – 2 – <u>Largeur à mi-hauteur</u>	04
II – 2 – 3 – <u>Facteur de forme</u>	04
II – 3 – Conditions géométriques de la diffraction des rayons X	05
II – 4 – Intensité d'un pic de diffraction	06
II – 4 – 1 – <u>Intensité du fond continu</u>	06
II – 4 – 1 – 1 – <i>Fond continu instrumental</i>	06
II – 4 – 1 – 2 – <i>Fond continu d'échantillon</i>	06
II – 4 – 2 – <u>Facteur d'atténuation de l'intensité diffractée</u>	07
II – 4 – 2 – 1 – <i>Facteur de multiplicité</i>	07
II – 4 – 2 – 2 – <i>Facteur de température</i>	07
II – 4 – 2 – 3 – <i>Orientation préférentielle</i>	07
II – 4 – 2 – 4 – <i>Extinction</i>	07
II – 4 – 2 – 4 – 1 – <i>Extinction primaire</i>	07
II – 4 – 2 – 4 – 2 – <i>Extinction secondaire</i>	08
II – 4 – 2 – 5 – <i>Facteur de polarisation</i>	08

II – 4 – 2 – 6 – <i>Facteur de Lorentz</i>	08
II – 4 – 2 – 7 – <i>Expression du facteur Lorentz-Polarisation</i>	08
II – 5 – Expression du profil de raie en fonction du profil de raie vrai et du profil instrumental	09
II – 5 – 1 – <u>Fonction instrumentale</u>	09
II – 5 – 2 – <u>Fonction intrinsèque ou vrai</u>	10
II – 6 – Types de fonctions représentant le profil de raie	11
II – 7 – Méthodes de deconvolution des profils de raie	11
II – 7 – 1 – <u>Méthode de Louër, Weigel et Louboutin (L.W.L)</u>	12
II – 8 – Autres Méthodes	13
II – 8 – 1 – <u>Méthodes Simplifiées</u>	13
II – 8 – 2 – <u>Méthode de Stokes</u>	14
II – 8 – 3 – <u>Méthode itérative</u>	14
II – 8 – 4 – <u>Méthode de Williamson et Hall</u>	15
II – 8 – 5 – <u>Analyse de Voigt</u>	15
II – 8 – 6 – <u>Cas de fonctions avec des valeurs discrètes</u>	16
III – METHODE DE WARREN – AVERBACH	17
III – 1 – Effet des hétérogénéités des déformations élastiques	19
III – 2 – Méthode sur un seul pic de diffraction des rayons X	19
IV – KAOLIN DE DJEBBEL DEBBAGH ET KAOLIN DE TAMAZERT	22
IV – 1 – Rappel sur les céramiques	22
IV – 1 – 1 – <u>Nature des céramiques</u>	22
IV – 1 – 1 – 1 – <i>Notion de composants</i>	22
IV – 1 – 1 – 2 – <i>Nature chimique des composants</i>	23
IV – 2 – Microstructure	23
IV – 3 – Les kaolins	24
IV – 3 – 1 – <u>La halloysite</u>	25
IV – 4 – Propriétés du kaolin	25
IV – 5 – Composition chimique	25

IV – 6 – Structure cristalline	26
IV – 7 – Kaolin de Djebbel Debbagh (Kaolin DD)	26
IV – 8 – Kaolin de Tamazert (Kaolin KT2)	30
IV – 8 – 1 – <u>Kaolin brut KT2</u>	31
IV – 8 – 2 – <u>Les Différentes phases du kaolin brut de Tamazert</u>	31
IV – 8 – 3 – <u>Angle de diffraction et intensité des pics des différents composants du kaolin brut KT2</u>	32
IV – 8 – 4 – <u>Enrichissement du kaolin KT2 par un procédé industrie</u>	34

CHAPITRE II : GENERALITES SUR LES NANOTUBES DE CARBONE

I – LE DIAMANT.....	37
II – LE GRAPHITE.....	38
II – 1 – Production de graphite.....	39
II – 2 – Purification du graphite.....	40
III – LES FULLERENES.....	41
IV – 1 – Le Graphite Expansé.....	44
IV – 2 – Le graphite dans les polymères.....	45
IV – 3 – Le graphite élément absorbant.....	48

CHAPITRE III : TECHNIQUES EXPERIMENTALE ET MATERIAUX ETUDIES

I – METHODES EXPERIMENTALES.....	49
II – DIFFRACTION DES RAYONS X	49
II – 1 – Préparation des échantillons des kaolins DD1 et KT2 pour la diffraction X.....	49
II – 2 – Enregistrement des données de diffraction.....	50
III – L'ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)	50
III – 1– Schéma d'un calorimètre différentiel.....	51
III – 2 – Principe de la méthode.....	51

CHAPITRE IV : ETUDES MICROSTRUCTURALES DE QUELQUES KAOLINS LOCAUX KT_2 ET DD_1 PAR LA METHODE DE WARREN – AVERBACH

I – RAPPEL SUR LES METHODES D’ANALYSES MICROSTRUCTURALES.....	53
I – 1 – Evaluation de la taille.....	53
I – 1 – 1 – <u>La relation de Scherrer</u>	53
I – 1 – 2 – <u>La méthode de Williamson-Hall</u>	53
I – 1 – 3 – <u>Méthode de Warren-Averbach</u>	54
I – 2 – Méthode d’évaluation des contraintes	55
I – 2 – 1 – <u>Méthode de Williamson-Hall</u>	55
I – 2 – 2 – <u>Méthode de Warren-Averbach</u>	55
II – OBTENTION DU PROFIL INSTRUMENTAL.....	56
II – 1 – Standard utilisé.....	56
II – 2 – Décomposition du diagramme du quartz	56
II – 3 – Correction de Lorentz-polarisation des profils de raie.....	57
III – MICROSTRUCTURE DU KAOLIN DD_1.....	59
III – 1 – Obtention des données de diffraction.....	59
III – 2 – Les différents plans de diffraction des phases existantes dans le kaolin DD_1.....	59
III – 3 – Diffractogramme des kaolins étudiés.....	60
III – 4 – Traitement des données de diffraction du kaolin DD_1.....	60
III – 4 – 1 – <u>Calcul du profil vrai des pics de diffraction</u>	60
III – 4 – 2 – <u>Représentation du diagramme Williamson-Hall de DD_1</u>	63
III – 4 – 3 – <u>Evaluation de la taille des cristallites dans le Kaolins DD_1</u>	64
III – 4 – 3 – 1 – <i>Utilisation de la Méthode de Warren et Averbach</i>	64
III – 4 – 3 – 2 – <i>Utilisation de la relation de Scherrer</i>	68
III – 4 – 3 – 3 – <i>Utilisation du diagramme de Williamson & Hall</i>	69
III – 4 – 4 – <u>Distribution des tailles dans la kaolinite présente dans DD_1</u>	69

IV – ANALYSE MICROSTRUCTURALE DU KAOLIN KT2.....	70
IV –1 – Obtention des données de diffraction.....	70
IV –2 – Les différents plans de diffraction des phases existantes dans le kaolin KT2.....	70
IV –3 – Diffractogramme des kaolins étudiés.....	71
IV – 4 – 1 – <u>Calcul du profil vrai des pics de diffraction</u>	71
IV – 4 – 2 – <u>Représentation du diagramme Williamson-Hall de KT2</u>	74
IV – 4 – 3 – <u>Evaluation de la taille et des contraintes cristallites dans le Kaolin KT2</u>	75
IV – 4 – 3 – 1 – <i>Evaluation des contraintes</i>	75
IV – 4 – 3 – 1 – 1 – Par la méthode de Warren et Averbach.....	75
IV – 4 – 3 – 1 – 2 – A partir du diagramme de Williamson & Hall..	79
IV – 4 – 3 – 2 – <i>Evaluation de la taille des cristallites du Kaolin KT2</i>	79
IV – 4 – 3 – 2 – 1 – Par la méthode de Warren et Averbach.....	79
IV – 4 – 3 – 2 – 2 – A partir du diagramme de Williamson&Hall..	80
IV – 4 – 3 – 3 – <u>Distribution des tailles de la kaolinite présente dans KT2</u>	80
III – 4 – 5 – <u>La taille dominante</u>	81
 CHAPITRE V : <u>INFLUENCE DE LA DISPERSION ET DE LA CONCENTRATION SUR LA CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE(DSC) DU FLUOROPLASTIQUE CONTENANT DU GRAPHITE THERMIQUEMENT DILATE (GTD)</u>	
I – INTRODUCTION.....	82
II – ETUDE CALORIMETRIQUE (DSC)	83
II – 1 – Les paramètres cinétiques.....	83
II – 2 – Détermination de l'énergie d'activation.....	88
CONCLUSION.....	95
BIBLIOGRAPHIE.....	97

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

L'étude de matériaux par l'analyse des spectres de diffraction des rayons X et des positions des raies dans les diagrammes de poudre conduit à la détermination des structures et l'étude des caractéristiques physiques nécessaires et importantes dans l'investigation de l'état solide. Un phénomène d'élargissement des raies de diffraction des RX peut se produire avec une intensité variable. Les différentes raies des spectres de diffraction obtenus sont en fonction de l'échantillon. Il en résulte une distribution particulière de la fonction $I(2\theta)$. La forme de cette distribution (ou profil du pic de diffraction) peut être représentative de plusieurs facteurs physiques caractérisant la microstructure mais aussi des aberrations de l'instrument.

Les paramètres microstructuraux du matériau (tailles, forme des cristallites, contraintes externes et internes dans les cristaux) s'obtiennent généralement en commençant par l'extraction du profil vrai de l'échantillon à l'aide d'une opération de déconvolution des profils de raies de diffraction pour les composés en poudre. L'étude microstructurale a été faite par la méthode Louer, Weigel et Louboutin (LWL). La méthode de LWL conduit directement au profil de raie 'vrai' $f(x)$. Cette méthode fait appel aux coefficients de Fourier pour approcher la fonction du profil 'vrai' du pic de diffraction.

La méthode la mieux adaptée à cette étude, où il y a possibilité de la présence d'un effet double taille-contraintes, est la méthode de Warren et Averbach. C'est ainsi que cette dernière constitue la méthode que nous avons choisie pour ce travail. Cette dernière sera utilisée conjointement à la méthode de Williamson-Hall.

Dans ce présent travail, nous avons étudié la microstructure de la kaolinite présente dans les deux kaolins de Djebel Debbagh DD1 et celui de Tamazert KT2 à partir de l'analyse des profils de raies de diffraction des rayons X. Cette étude est faite dans le cadre de la collaboration avec l'entreprise nationale qui exploite les gisements des ces kaolins (SOALCA).

Le deuxième objectif de ce travail concerne une étude sur les nanotubes de carbone (NTC) qui sont vraisemblablement appelés à prendre une grande place dans la vie au quotidien et le proche futur et ceci grâce à leurs propriétés remarquables. Depuis leur observation par Iijima en 1991, les travaux de recherche concernant les nanotubes de carbone n'ont cessé d'augmenter et ceci, dans différents domaines variés, allant du transport, de médecine et de l'environnement.

L'utilisation des NTC dans les matériaux permet d'obtenir des nouveaux composites (nanocomposites) dans lesquels les charges (NTC) sont organisées à l'échelle du nanomètre. Ces composites présentent un grand intérêt dans différents domaines : renfort mécanique, application photovoltaïque, matériau conducteur,.... Néanmoins, l'utilisation des NTC dans les composites se heurte à un problème majeur à savoir l'agglomération spontanée des NTC entre eux, ce qui limite leurs propriétés potentielles au sein du matériau.

La dispersion homogène des NTC dans une matrice polymère est donc un enjeu majeur pour la fabrication de nanocomposites performants. De nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine mais il existe assez peu de procédés permettant une dispersion de qualité des NTC dans les matériaux.

Cette thèse comporte une introduction générale et une conclusion en plus des chapitres.

Dans le chapitre I, nous allons exposer des généralités d'une part sur les profils de raie de diffraction et, d'autre part, sur les méthodes de déconvolution et décrire la méthode de Warren et Averbach utilisée pour le calcul des tailles et des contraintes dans les kaolins étudiés. Des notions générales sur les céramiques et les kaolins de Djebbel-Debbagh DD1 ainsi que celui de Tamazert KT2 seront données.

Le deuxième chapitre II est consacré à l'étude des caractéristiques des NTC, leur synthèse ainsi que leur purification.

Dans le chapitre III, nous présentons les différentes techniques expérimentales et les échantillons étudiés.

Une partie de ce chapitre est consacrée à l'étude des phases cristallines présentes dans les kaolins DD1 et KT2, en particulier la kaolinite. Les résultats de l'analyse microstructurale de nos deux kaolins sont donnés dans le quatrième chapitre.

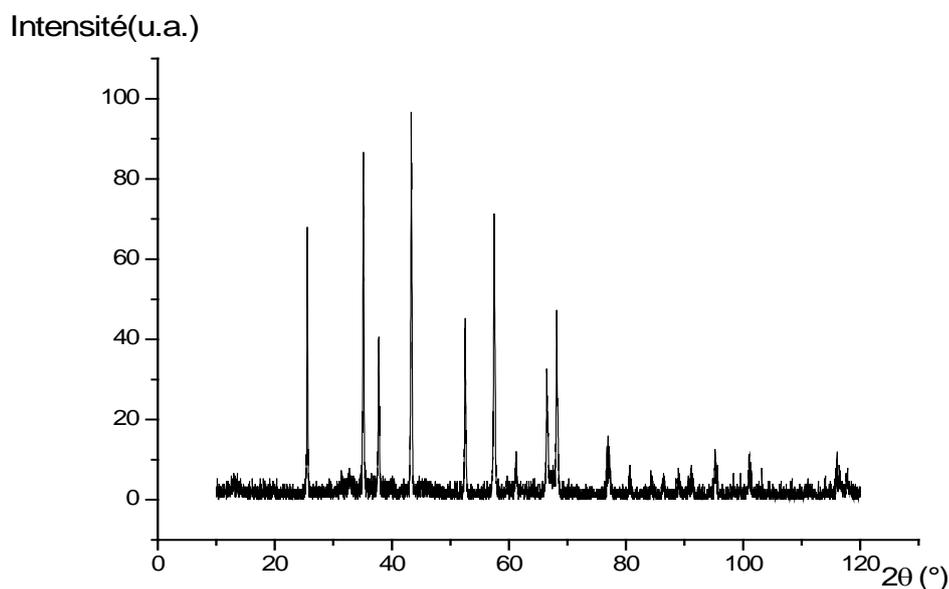
Le dernier chapitre rassemble les résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations concernant l'ajout du graphite thermiquement dilaté (GTD) à différentes concentrations et dispersions dans le fluoroplastique.

CHAPITRE I
GENERALITES

I – INTRODUCTION

Idéalement, la diffraction des rayons X par un cristal donne des pics de Dirac aux angles de diffraction. La représentation graphique de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ est appelée diagramme de diffraction, diffractogramme ou encore spectre de diffraction.

L'analyse des diagrammes de diffraction conduit à l'interprétation des structures et des propriétés microstructurales des échantillons cristallisés. Mais, il existe plusieurs facteurs influant sur la position, la largeur du pic, l'intensité diffractée dont la dispersion spectrale, le facteur d'absorption et le facteur de Lorentz.



II – LES PARAMETRES DEFINISSANT LE PROFIL DE RAIE DE DIFFRACTION

Un profil de raie de diffraction des rayons X est défini par les paramètres suivants :

II – 1 – Paramètres de position

II – 1 – 1 – Position du maximum d'intensité

Un paramètre très souvent utilisé comme paramètre de profil est l'angle 2θ où l'intensité est maximale.

II – 1 – 2 – Position du centre de gravité

La position de la raie peut aussi se définir par le centroïde ou le centre de gravité de la surface du profil de raie utilisé également pour définir la position d'une raie de diffraction. Le centroïde est défini par :

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int (2\theta)I(2\theta)d(2\theta)}{\int I(2\theta)d(2\theta)}.$$

II – 2 – Largeur d'un pic de diffraction

Une mesure de dispersion est aussi nécessaire pour qu'un pic soit défini. Trois paramètres sont employés pour fixer la dispersion du pic :

II – 2 – 1 – Largeur intégrale

La largeur intégrale β est égale au rapport de l'intensité intégrale de la distribution $I(2\theta)$ à la valeur de l'intensité maximale I_{\max} . C'est à dire égal au rapport de la surface de profil à la valeur de l'intensité [1]:

$$\beta = \frac{\int I(2\theta).d(2\theta)}{I_{\max}}.$$

Si le profil est asymétrique, on utilise β_1 et β_2 qui sont respectivement les largeurs intégrales à gauche et à droite de la position de I_{\max} .

II – 2 – 2 – Largeur à mi-hauteur

La largeur à mi-hauteur (FWHM) est une distance angulaire entre deux points. La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points. La distance entre ces deux points est connue sous le nom de largeur à mi- hauteur et elle est noté Full of With at Hall Maximum FWHM. Ce paramètre est souvent noté par 2ω [2].

$$\Delta (2\theta) = 2\omega = (2\theta_2) - (2\theta_1)$$

où $(2\theta_2)$ et $(2\theta_1)$ sont respectivement les deux angles pour lesquels l'intensité vaut la moitié de l'intensité maximale.

II – 2 – 3 – Facteur de forme

Le facteur de forme est défini par $\phi = FWHM / \beta$. Il est généralement inférieur à l'unité pour les profils de raie. Il est utilisé pour caractériser le type du profil (en particulier, ϕ est compris entre 0.63 et 0.93 pour les profils de type voigtien) [3].

Les grandes valeurs de ϕ indiquent une chute rapide des intensités en queue de courbe. Les petites valeurs de ϕ indiquent une baisse lente des intensités au delà de l'angle où l'intensité est maximale.

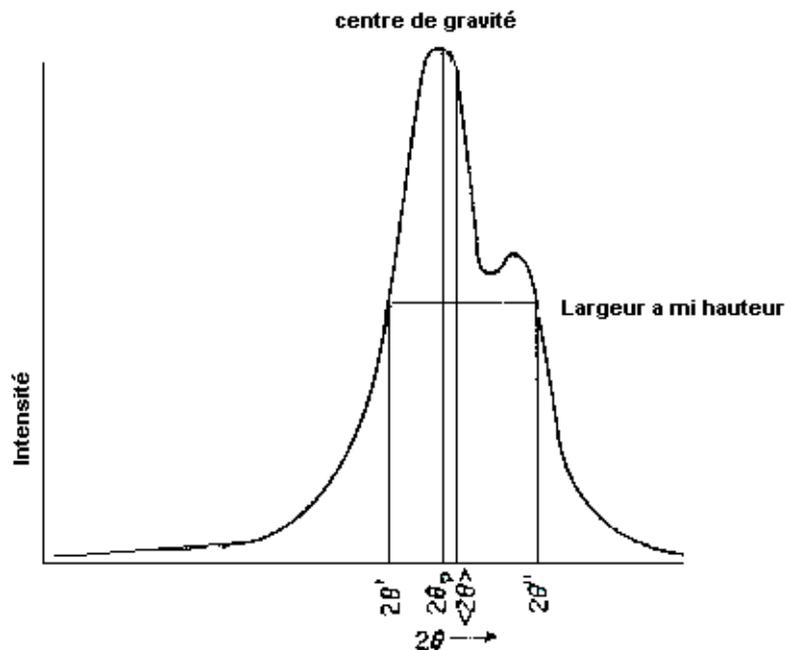


Figure 2 : Les différents paramètres définissant un profil.

II – 3 – Conditions géométriques de la diffraction des rayons X

Dans une poudre polycristalline, chaque grain est constitué d'un amas de domaines monocristallins pouvant diffracter les rayons X d'une manière cohérente. Si toute la matière diffractante se réduit à un seul domaine cohérent, c'est-à-dire un monocristallin, chaque plan réticulaire (hkl) donnerait une raie de diffraction. L'intensité de cette raie ne doit être différente de zéro que lorsque l'angle θ formé par le plan (hkl) et les conditions géométriques de la diffraction des rayons X obéissent à la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Où d_{hkl} représente la distance interréticulaire des plans (hkl). La diffraction d'un réseau cristallin est une représentation graphique de l'intensité en fonction de l'angle 2θ .

λ est la longueur d'onde du rayonnement X.

n est l'ordre de la réflexion.

Cette formulation implique en fait la réalisation de trois conditions:

* L'ordre tridimensionnel du cristal est sans défaut.

* Les dimensions du cristal sont infinies par rapport à la distance entre deux centres diffractant adjacents.

* Les dimensions de l'échantillon sont négligeables et le faisceau des rayons X est monochromatique de longueur d'onde λ .

II – 4 – Intensité d'un pic de diffraction des rayons X

L'énergie mesurée par le compteur est appelée "intensité intégrée". Elle est définie par la surface en dessous du pic c'est-à-dire limitée par celui-ci. Cette dernière est beaucoup plus intéressante que l'intensité maximale, car la première est plus influencée par le réglage de l'appareil. L'évaluation de cette intensité est aisée dans le cas des réflexions qui ne se chevauchent pas. Lorsque la superposition des raies devient importante, ce qui est la situation habituelle à l'exception des données de très haute résolution et /ou les structures les plus simples, les intensités intégrées ne peuvent être obtenues que par ajustement du profil. Il faut noter que l'équation de l'intensité diffractée dépend de la géométrie de diffraction employée.

II – 4 – 1 – Intensité du fond continu

Cette intensité est la somme d'une contribution instrumentale et d'une contribution de l'échantillon.

II – 4 – 1 – 1 – *Fond continu instrumental*

Il peut provenir du rayonnement utilisé, du diffractomètre ou de l'environnement de l'échantillon ou encore du détecteur.

II – 4 – 1 – 2 – *Fond continu d'échantillon*

Le fond continu de l'échantillon peut provenir à la fois d'interaction du faisceau incident avec l'échantillon, soit de certaines particularités structurales de l'échantillon. Les premiers processus génèrent un fond continu monotone et les derniers sont à l'origine d'un signal plus ou moins structuré.

II – 4 – 2 – Facteur d'atténuation de l'intensité diffractée

II – 4 – 2 – 1 – *Facteur de multiplicité*

Le facteur de multiplicité est le nombre de plans dans la même famille et ayant la même distance interréticulaire, car les réflexions de ces plans se superposent pour donner un seul pic de diffraction pour le même angle θ ce qui fait augmenter l'intensité du pic.

II – 4 – 2 – 2 – *Facteur de température*

Lorsque la température augmente, il en résulte:

- une expansion de la maille primaire ce qui provoque des changements dans les distances interréticulaires d , donc dans les positions des raies de diffraction 2θ .
- une diminution de l'intensité du pic de diffraction.
- une augmentation de l'intensité du bruit de fond.

II – 4 – 2 – 3 – *Orientation préférentielle*

Une condition essentielle pour l'étude de tout échantillon destiné à une expérience de diffraction est l'orientation aléatoire des cristallites les uns par rapport aux autres. Lorsqu'on s'écarte de cette règle, on parle alors de texture ou d'orientation préférentielle. La texture peut provenir soit de l'échantillon lui-même (alliage ou céramique massif texturé) soit de la méthode de préparation de l'échantillon pulvérulent.

II – 4 – 2 – 4 – *Extinction*

On peut distinguer deux types d'extinction :

II – 4 – 2 – 4 – 1 – Extinction primaire

Lors de la diffraction, le faisceau primaire subit un changement de phase de $\pi/2$. Ce faisceau diffracté peut subir une nouvelle diffraction ce qui le mettra en opposition de phase avec le faisceau primaire, avec lequel il va interférer de façon destructive, contribuant ainsi à réduire son intensité. Cet effet est surtout marqué pour les réflexions présentant un facteur de structure élevé.

II – 4 – 2 – 4 – 2 – Extinction secondaire

Elle résulte de l'atténuation progressive du faisceau incident par les plans successifs qui diffractent. Les deux effets se rencontrent surtout pour les cristaux épais et parfaits. Mais cet effet importe généralement peu dans le cas des poudres, celle-ci étant broyée le plus finement possible.

II – 4 – 2 – 5 – Facteur de polarisation

A sa sortie du tube cathodique, un faisceau de RX n'est pas polarisé. Mais lorsque ce faisceau est diffracté par un cristal, il devient partiellement polarisé. Il en résulte une atténuation que l'on peut représenter par le facteur P appelé facteur de polarisation et il est donné par:

$$P = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$$

II – 4 – 2 – 6 – Facteur de Lorentz

L'intensité du faisceau diffracté dépend de la vitesse avec laquelle le nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald, l'augmentation de cette vitesse diminuera l'intensité diffractée d'un facteur L [4]:

$$L = \frac{1}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

II – 4 – 2 – 7 – Expression du facteur Lorentz-polarisation

Les deux effets précédents sont exprimés par un terme unique appelé le facteur de Lorentz polarisation LP . Dans le cas où on utilise un monochromateur, ce facteur est donné par l'équation suivante [5]:

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

La variation de ce facteur peut être négligée surtout lorsque les profils sont peu larges et dans des angles moyens car il comprend des fonctions trigonométriques de θ qui varient lentement dans la zone des angles moyens.

II – 5 – Expression du profil de raie en fonction du profil de raie vrai et du profil instrumental

Selon le théorème de superposition, le profil de diffraction obtenu expérimentalement est l'opération mathématique dite produit de convolution donnée par :

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x-y)g(y) dy \quad (1)$$

où :

- $f(x)$ est le profil de raie vrai ($f(x)$ ne dépend que des propriétés intrinsèques du cristal).
- $g(x)$ représente la fonction instrumentale de l'appareil.

x et y définissent l'écart angulaire de chaque point à l'angle 2θ position du maximum du pic.

II – 5 – 1 – Fonction instrumentale

La fonction instrumentale $g(x)$ représente l'ensemble des aberrations dues à l'appareillage. Le nombre des aberrations instrumentales étant élevé, une bonne solution pour décrire cette fonction est de l'établir expérimentalement.

Pour cela, on choisit un échantillon, de préférence du même type que le matériau analysé, dont les différents facteurs physiques (la taille des grains, contraintes) influençant le profil de raie ont été minimisés, par un choix approprié des caractéristiques du matériau (avec des grains d'une taille suffisante) et ayant subi des traitements thermiques appropriés pour annuler ou réduire l'ensemble des contraintes.

Une autre approche est d'utiliser un échantillon standard polycristallin (par exemple le feldspath orthose, le BaF_2 , le quartz, ...) avec des tailles de grains supérieures à $10\mu m$ et sans contraintes externes et internes.

Pour obtenir la fonction vrai du pic de diffraction des rayons X à partir de la fonction observée, il faut corriger celle ci en utilisant la fonction instrumentale trouvée à partir du standard.

La figure 3 montre le pic d'un échantillon standard (pic 1 représentatif du quartz à gros grains et sans contraintes internes) et le pic de l'échantillon analysé (pic 2 représentatif de la kaolinite en développement dans le kaolin KT2).

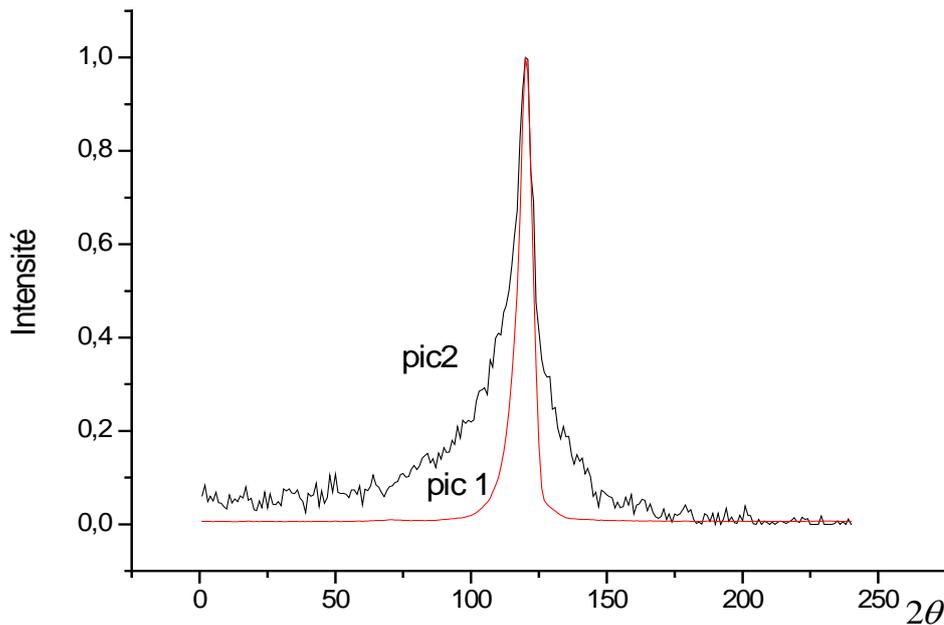


Figure 3 : Pics du standard(1) et de l'échantillon(2)

Nous remarquons, entre autre, l'élargissement du pic 2 par rapport au pic 1. Cet élargissement supplémentaire est dû essentiellement aux effets intrinsèques de l'échantillon analysé : effet de taille de grains et éventuellement l'effet des contraintes internes (si elles existent).

Il y a lieu de remarquer que le profil irrégulier du pic 2 reflète les différentes populations de grains et/ou les effets de contraintes.

II – 5 – 2 – Fonction intrinsèque ou profil vrai

Lors d'un enregistrement d'un diagramme de diffraction par les poudres, il est courant d'observer que les formes ou les largeurs des raies ne correspondent pas à la fonction de résolution instrumentale qui serait mesurée par exemple à l'aide d'un échantillon standard. L'élargissement intrinsèque supplémentaire est dû à la microstructure de l'échantillon et provient essentiellement de deux effets : l'effet de taille de grains et l'effet de contraintes.

Pour trouver le profil vrai de l'échantillon ($f(x)$), on utilise ce qui est appelé une opération de déconvolution que nous allons décrire dans le prochain paragraphe.

II – 6 – Types de fonctions représentant le profil de raie

Dans les méthodes utilisant la largeur intégrale β pour l'analyse des profils, des fonctions symétriques sont très souvent utilisées pour modéliser les profils. Les premières fonctions proposées ont été des fonctions de Gauss et de Cauchy-Lorentz. Plusieurs fonctions, combinaisons des deux formes limites Gaussienne et Lorentzienne, décrivent souvent mieux les profils de raies. Ces fonctions sont répertoriées dans le (tableau 1). La fonction de Voigt est la convolution de deux distributions limites: une lorentzienne de largeur intégrale β_L et une gaussienne de largeur intégrale β_G . La fonction de Pseudo-Voigt est la sommation de composantes lorentzienne et gaussienne avec une proportion de mélange qui varie entre deux valeurs limites 0 et 1. La fonction de Pearson VII est dérivée d'une lorentzienne avec le facteur de forme m . Elle devient une lorentzienne quand m est égal à 1 et une gaussienne quand m tend vers l'infini. Dans notre étude, nous avons utilisé les fonctions de Voigt et Pseudo-Voigt.

Expression de la fonction	Type de fonction	Symbole	Paramètres
$I_0 \exp(-\pi x^2 / B_G^2)$	<i>Gauss</i>	G	2θ et B_G
$I_0 (1 + (\pi x / B_c)^2)^{-1}$	<i>Cauchy Lorentz</i>	C	2θ et B_C
$I_0 \int C(z)G(x-z)dz$	<i>Voigt</i>	V	$2\theta, B_C$ et B_G
$I_0 (\eta C(x) + (1-\eta)G(x))$	<i>Pseudo Voigt</i>	PV	$2\theta, B_C$ et B_G
$I_0 (1 + x^2 / ma^2)^{-m}$ $1 \leq m \leq \infty$ $a = \frac{B\Gamma(m)}{((m\pi)^{\frac{1}{2}} \Gamma(m-\frac{1}{2}))}$	<i>Pearson VII</i>	PVII	$2\theta, B, m$ et Γ (Γ est la largeur à mi hauteur)

Tableau 1 : Fonctions généralement utilisées pour modéliser les profils de diffraction [3].

II – 7 – Méthodes de deconvolution des profils de raie

Comme nous l'avons dit avant, le profil observé $h(2\theta)$ d'une raie de diffraction est la convolution de deux fonctions : une fonction $f(2\theta)$ due à la microstructure de l'échantillon et une fonction $g(2\theta)$ qui caractérise l'élargissement instrumental :

$$h(2\theta) = g(2\theta) * f(2\theta).$$

La déconvolution est une opération qui permet de corriger les profils de raies observés $h(2\theta)$ de l'élargissement instrumental. A partir des valeurs de $h(2\theta)$ et $g(2\theta)$, la déconvolution fournit la fonction $f(2\theta)$. Nous décrivons brièvement, ci-dessous, certaines méthodes de déconvolution.

II – 7 – 1 – Méthode (Louër, Weigel et Louboutin) L.W.L

Dans cette méthode, on définit un domaine d'intégration en dehors duquel la fonction $g(x)$ sera considérée comme nulle. Pratiquement, les expériences de diffraction des rayons X satisfont généralement, en première approximation, à cette définition. La fonction $g(x)$ a alors pour valeurs celles du fond continu expérimental. Nous considérons donc la fonction $g(x - y)$ de l'équation (1), nulle [6]:

$$x - y < -a \quad \text{et} \quad x - y > +a,$$

C'est à dire pour:

$$y > x + a \quad \text{et} \quad y < x - a,$$

Le problème revient donc à résoudre l'équation suivante :

$$h(x) = \int_{x-a}^{x+a} f(y)g(x-y)dy \quad (2)$$

où $h(x)$ et $g(x)$ sont des fonctions discrètes connues, c'est à dire des fonctions qui sont définies point par point à l'aide d'un pas de préférence constant. Il s'agit de déterminer $f(x)$. On arrive ainsi à remplacer l'équation (2) par un système d'équations linéaires comme nous allons le voir juste après.

Dans la relation (2), si on suppose que $f(x)$ est connue en chaque point y_i , ce qui n'est pas le cas bien sûr, on peut utiliser une des méthodes numériques d'intégration pour calculer le membre de droite. Dans ce membre, le terme $g(x-y)$ est connu et le résultat de l'intégration va être une forme linéaire de $f(y_i)$. Par exemple, si la méthode d'intégration utilisée est la méthode du trapèze, le second membre de l'équation (2) est :

$$h(x) = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{F(x_i) + F(x_{i+1})}{2} \right) \cdot pas \quad \text{Avec } F(x) = f(x) \cdot g(x - y) \cdot pas$$

où le pas est la valeur de la discrétion angulaire de la mesure de l'intensité diffractée.

On voit bien, puisque $h(x)$ est connue, que l'équation (2) revient à un système d'équations linéaires dans lequel les inconnues sont les $f(y_i)$. On peut écrire :

$$h = Af \quad (3)$$

Dans la relation (3) :

- A: est un opérateur linéaire qui dépend de g . Cet opérateur est instable. Il s'agit de la matrice qui exprime la relation (3) à l'aide d'une formule de quadrature.

- f : est le vecteur colonne des valeurs $f(y_i)$.

-h: est le vecteur formé par des valeurs $f(y_i)$.

La matrice A est donnée par :

$$A_{ij} = \int_{x_i-a}^{x_i+a} \frac{\sin(y_i - y) \frac{\pi}{\theta}}{(y_i - y) \frac{\pi}{\theta}} g(x - y) dy.$$

II – 8 –Autres Méthodes

II – 8 – 1 – Méthodes Simplifiées

Parallèlement aux méthodes d'analyse faisant appel aux déconvolutions rigoureuses précédentes, des méthodes simples sont souvent employées pour séparer les largeurs des fonctions convoluées. L'erreur intrinsèque de ces méthodes a été traitée notamment par des chercheurs [7 - 9]. Pour être fiable, la qualité de l'enregistrement, avec des temps suffisamment longs, est requise. Ceci rend difficile l'étude de composés de basse symétrie où le chevauchement des raies est plus important. En outre, dans ces méthodes la déconvolution s'effectue toujours à partir d'hypothèses sur les profils des composantes mises en jeu. Les résultats microstructuraux qui en découlent peuvent différer notablement d'une hypothèse à l'autre.

Grâce à des méthodes de Fourier proposées par Gangulee [10] et Mignot & Rondot [11], qui s'appliquent à des raies individuelles, l'exploitation des diagrammes de basse symétrie devient possible. Néanmoins, des restrictions sont introduites dans ces méthodes. Elles

concernent les transformées de Fourier dues à l'effet de taille et aux contraintes $\langle e^{-t^2} \rangle$ qui doivent être respectivement de la forme $1-t/\langle D \rangle$ et $a+b/t$ [12].

II – 8 – 2 – Méthode de Stokes

La méthode de Stokes [13] s'appuie sur une propriété de la transformée de Fourier, à savoir que la transformée de Fourier d'un produit de convolution de deux fonctions est égal au produit des transformées de Fourier des deux fonctions.

On peut tirer la transformée de Fourier de la fonction f :

$$F = H/G$$

où :

- F est la transformée de Fourier de f ;
- H est la transformée de Fourier de h ;
- G est la transformée de Fourier de g .

II – 8 – 3 – Méthode itérative

La méthode de déconvolution d'Ergun est fondée sur des convolutions successives. Le produit de convolution s'écrit :

$$h = f * g.$$

Ergun définit un incrément u_n de la manière suivante :

$$u_n = h - (f * g).$$

L'itération est réalisée par

$$f_{n+1} = f_n + u_n.$$

On choisit h comme valeur initiale de f . Le calcul se poursuit jusqu'à ce que le résultat satisfasse à un critère de convergence. Pour appliquer cette méthode, le critère de convergence choisi est la somme des valeurs absolues de u , c'est à dire $S = \sum |u(x)|$.

L'étude mathématique de la convergence de ce procédé itératif n'a pas été faite par Ergun. Le calcul du produit de convolution peut se faire à l'aide de la formule de Simpson. Nous devons noter que la fonction $g(y)$ est normalisée, c'est à dire :

$$\int_{-a}^a g(y) dy = 1$$

Pour utiliser cette méthode, on doit choisir entre deux options :

La première consiste en une application rigoureuse. Dans ce cas, on peut constater qu'à chaque convolution effectuée, le domaine de définition de $f(x)$ est diminué de la valeur de a de chaque côté du profil. Donc, après quelques itérations, si $g(x)$ est large par rapport à $h(x)$, la réduction de l'intervalle de définition de $f(x)$ peut devenir importante.

La deuxième option que propose Ergun permet d'éviter cette réduction à chaque convolution à l'aide de l'approximation suivante: il suppose que $f(x) = h(x)$ dans les intervalles $x = x_1$ à $x_1 + a$ et $x = x_n - a$ à x_n , x_1 et x_n étant les bornes de l'intervalle de définition de $h(x)$.

II – 8 – 4 – Méthode de Williamson et Hall.

Cette méthode, classée parmi les méthodes simplifiées de déconvolution, s'applique à des types de profils voightiens ou pseudo-voightiens (voir tableau des types de profils).

Si les profils sont purement gaussiens ou purement voightiens, cette méthode fournit un moyen très simple pour évaluer les effets de contrainte et de taille. Pour les autres profils pseudo-voightiens, des approximations sont nécessaires pour la séparation de ces deux effets [15, 16,17].

II – 8 – 5 – Analyse de voigt

Langford [14, 16] a introduit la fonction de Voigt dans l'analyse de l'élargissement des raies. La fonction de voigt est une fonction ayant la propriété de pouvoir épouser une forme variable entre une gaussienne et une lorentzienne. La largeur intégrale de la fonction vraie en fonction des largeurs de ses composantes gaussienne et lorentzienne β_{fG} et β_{fL} (voir organigramme 1) s'exprime par la relation générale suivante :

$$\beta_f = \beta_G \exp(-y^2) / [1 - \text{erf}(y)]$$

où $y = \beta_L / (\pi^{1/2} \beta_G)$ et $\text{erf}(y)$ est la fonction erreur ou par l'approximation de Keijser [18]:

$$\beta_f = \beta_G / [0.5(\pi)^{1/2} + 0.5 (\pi y^2 + 4)^{1/2} - 0.234.y.\exp(2.176y)].$$

Quant aux largeurs β_{fG} et β_{fL} , elles s'obtiennent à l'aide des formules [5] :

$$\beta_{fL} = \beta_{hL} + \beta_{gL},$$

$$\beta_{fG}^2 = \beta_{hG}^2 - \beta_{gG}^2.$$

Les largeurs β_{hL} , β_{hG} , β_{gL} et β_{gG} sont données en fonction du facteur de forme $\varphi = 2\omega/\beta$ des profils de g et h par les relations de Keijsers [18] :

$$\beta_L = \beta [2.0207 - 0.4803 (2\omega / \beta) - 1.7756 (2\omega / \beta)^2].$$

$$\beta_G = \beta [0.6420 + 1.4187 (2\omega / \beta - 2/\pi)^{1/2} - 2.2043 (2\omega / \beta) + 1.8706 (2\omega / \beta)^2].$$

Le facteur de forme φ est calculé par la formule empirique suivante [18] :

$$\varphi = [(1+y^2)/\pi]^{1/2} [-y\pi^{1/2} + (\pi y^2 + 4)^{1/2} - 0.1889 \exp. (-3.5y)].$$

où par la relation (Ahtee et al 1984)

$$\varphi = 2(\text{Log } 2/\pi)^{1/2} (1+ay+by^2) / (1+cy+dy^2),$$

avec $a = 0.9039645$, $b = 0.7699548$, $c = 1.364216$ et $d = 1.136195$.

Si une seule réflexion est disponible, une hypothèse sur la forme du profil des composantes " tailles " et " contraintes " est nécessaire. C'est une approximation assez grossière qui suppose que β_{fL} représente la composante de taille et β_{fG} l'effet de contraintes. Dès lors, la dimension apparente des cristallites dans la direction normale aux plans diffractants, de distance interréticulaire d , est déterminée comme mentionné ci-dessous, par la relation de Scherrer :

$$\varepsilon_\beta = 1/\beta_{fL}^*$$

et les contraintes, dans la même direction, sont exprimées par la grandeur ξ

$$\xi = \beta_{fG} / 2d$$

Par contre, le problème se simplifie si l'effet de distorsion est négligeable. Dans ce cas, dans la relation de Scherrer, β_{fL}^* est remplacée par β_f^* . Cette équation devient alors exacte. Seule subsiste une éventuelle imprécision lors de la déconvolution par la méthode de Voigt.

II – 8 – 6 – Cas de fonctions avec des valeurs discrètes

Signalons que différentes techniques numériques sont également utilisées pour effectuer la déconvolution des profils présentés sous la forme de valeurs discrétisées :

$$g * f(i) = \sum_{j=-n}^{+n} g(i-j)F(j)$$

III – METHODE DE WARREN - AVERBACH

Dans le cas des cristaux contenant des défauts, des distributions d'intensité naissent au voisinage des nœuds du réseau réciproque qui correspondent aux réflexions de Bragg vraies.

La nature de cet élargissement est déterminée en partie par les déplacements des diverses mailles du cristal et en général par les déformations, celles-ci étant caractérisées par les probabilités de déplacement.

Il est très intéressant de voir comment à partir des expériences aux rayons X, on pourra obtenir des informations relatives à la distribution de ces défauts et aux dimensions des cristallites, sans faire d'hypothèse supplémentaire sur les imperfections du cristal, par exemple sur le type de défauts dans le cristal.

En principe, la meilleure méthode d'analyse de la distribution des altérations dans les cristallites, de leurs dimensions par l'étude de la diffraction des rayons X sur les polycristaux est la méthode de l'analyse de Fourier des profils de diffraction X adoptée par Warren et Averbach [19]. En effet, le profil peut être décomposé en série de Fourier dont les coefficients sont en relation étroite avec la microstructure de l'échantillon étudié.

Warren et Averbach ont proposé une méthode générale pour traiter le problème d'une poudre pour laquelle l'élargissement est simultanément dû à la taille des particules et à la présence des déformations. En considérant chaque domaine cohérent de diffraction comme un ensemble de colonnes de mailles orthorhombiques, fictives, de longueur L et perpendiculaires aux plans de réflexion, le profil d'une raie de diffraction peut être représenté sous la forme d'une série de Fourier :

$$f(s) = k \sum_{l=-\infty}^{\infty} (A(l, s_n) \cos(2\pi l \Delta s) + B(l, s_n) \sin(2\pi l \Delta s)) \quad (2)$$

où K est une constante, $\Delta s = s - s_n = 2(\sin \theta - \sin \theta_n)/\lambda$ (s_n est le centre du pic).

La moyenne des longueurs L des colonnes perpendiculaires au plan diffractant est la taille moyenne D des domaines cohérents de diffraction ($\langle L \rangle = D$). Dans le cas où les pics de diffraction sont symétriques (métaux cubiques centrés et matériaux à énergie de défauts d'empilement élevée), la partie imaginaire $\beta(l, s_n)$ de l'équation (2) est supposée nulle.

Si on considère les domaines cohérents comme un ensemble de colonnes de mailles orthorhombiques, fictives, de longueur L , on peut montrer que le coefficient $A(l, s)$ est le

produit d'un coefficient $A^s(l)$ lié à l'effet de taille et d'un coefficient $A^D(l,s)$ relatif à la distorsion (déformation) de ces domaines.

$$A(l,s) = A^s(l)A^D(l,s) \quad (3)$$

Le coefficient de taille est réel et indépendant de l'ordre de la réflexion, contrairement au coefficient de distorsion. En particulier, $A^s(l)$ est déterminé par la distribution des longueurs des colonnes $p(L)$

$$A^s(l) = \frac{1}{\langle L \rangle} \int (L - |l|) p(L) dL \quad (4)$$

Le coefficient de distorsion est déterminé par

$$A^D(l,s) = \int_{-\infty}^{\infty} p(e_i) \cos(2\pi l s e_i) de_i \quad (5)$$

où $p(e_i)$ est la distribution des déformations des colonnes.

Pour l et s petits, le développement limité des cosinus des coefficients $A^D(l,s)$ de l'équation (5) conduit à la relation :

$$\cos(2\pi l s e_i) = 1 - \frac{(2\pi l s e_i)^2}{2}.$$

En remplaçant cette expression du cosinus dans la relation (5), on a :

$$\begin{aligned} A^D(l,s) &= \int_{-\infty}^{+\infty} p(e_i) \left(1 - \frac{(2\pi l s e_i)^2}{2} \right) de_i \\ \Leftrightarrow A^D(l,s) &= \int_{-\infty}^{+\infty} p(e_i) de_i - 2(\pi l s)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e_i^2 p(e_i) de_i \\ &= 1 - 2(\pi l s)^2 \langle e_i^2 \rangle \\ \Rightarrow \ln[A^D(l,s)] &\approx -2\pi^2 l^2 s^2 \langle e_i^2 \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

L'équation (3) conduit à l'équation suivante :

:

$$\ln \left[\frac{A^D(l,s)}{A^s(l)} \right] = -2\pi^2 l^2 s^2 \langle e_i^2 \rangle \quad (7)$$

où $\langle e_i^2 \rangle$ est la moyenne quadratique de la distorsion.

La représentation graphique des logarithmes des coefficients $A(l, s_n)$ en fonction de $2\pi^2 l^2 s^2$ permet d'évaluer A^S et $\langle e_l^2 \rangle$, si toutefois, deux ordres au moins de la même réflexion sont disponibles [20].

III – 1 – Effet des hétérogénéités des déformations élastiques

Comme il a été décrit plus haut, l'analyse de Warren et Averbach permet de quantifier séparément les effets de taille et de distorsion des domaines cohérents de diffraction (DCD). Cette méthode ne tient pas compte de l'effet des hétérogénéités des déformations élastiques (HDE) entre les DCD. Ces hétérogénéités des déformations sont principalement dues à une hétérogénéité des caractéristiques mécaniques des cristallites (anisotropie de comportement élastique) et à l'incompatibilité des déformations plastiques qui peut exister entre des cristallites d'orientations différentes.

L'influence des HDE entre les cristaux d'un polycristal sur l'élargissement des pics de diffraction des rayons X a été étudiée par Marbely [21] et Spruel [22]. Pour traduire l'état d'hétérogénéité des déformations élastiques internes au volume diffractant, de nouveaux termes sont introduits dans le modèle de type Warren-Averbach. En supposant que le profil de diffraction $f(x)$ a une forme de Voigt, on peut obtenir une expression de ces paramètres en fonction des trois paramètres d'analyse microstructurale $\langle D \rangle$, ε_0 et ε_1 :

$$B_c = \frac{1}{2\langle L \rangle} + \pi^2 S_n^2 \langle \varepsilon_1^2 \rangle \quad (8)$$

$$B_G = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\langle l \rangle} + s_n \sqrt{2\pi\langle \varepsilon_0^2 \rangle}$$

où ε_0 est le terme des effets HDE et ε_1 est le terme de distorsion ($\langle e_l^2 \rangle = \frac{\langle \varepsilon_1^2 \rangle}{l} + \langle \varepsilon_0^2 \rangle$). Les effets de taille conduisent donc à un élargissement mixte. Les effets de distorsion n'ont que la composante de Lorentz et les effets de HDE n'ont que la composante de Gauss.

III – 2 – Méthode sur un seul pic de diffraction des rayons X

L'analyse de Warren-Averbach nécessite l'enregistrement d'au moins deux ordres de réflexion hkl . Cependant, il n'est pas toujours possible dans les conditions d'expérience de disposer de plusieurs ordres de réflexion. Dans le cas de l'analyse d'un seul profil, des hypothèses supplémentaires sont nécessaires pour séparer l'effet de taille et l'effet de

déformation. Ce type d'analyse introduit souvent d'importantes erreurs de calcul, mais néanmoins reste d'une grande importance en pratique.

Il existe deux approches proposées par Keijsers d'analyse de taille – déformation en utilisant des fonctions analytiques pour décrire les profils de diffraction.

Dans une première approche, la taille des domaines cohérents de diffraction et la microdéformation sont estimées à partir des coefficients de Fourier. Dans le cas où les profils $h(x)$ et $g(x)$ sont approximés avec les fonctions de Voigt (fonction V du tableau 1 du chapitre I) et dans l'hypothèse que l'élargissement dû à l'effet de taille est approximé par la fonction de Cauchy, la taille des domaines cohérents de diffraction D et la microdéformation $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ sont données par les formules suivantes :

$$D = \lambda / (2B_c^f \cos \theta) \quad (9)$$

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \text{Erreur ! Signet non défini.} \frac{\beta_G^f}{2(2\pi)^{1/2} \tan \theta} \quad (10).$$

Si une fonction de pseudo-Voigt est utilisée pour décrire les profils $h(x)$ et $g(x)$, D et $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ sont donnés par les formules suivantes :

$$D = \lambda / (2C_1 \cos \theta) \quad (11)$$

avec $c_1 = (1 - \eta) \frac{\beta_C^2}{\beta}$, β étant la largeur intégrale de pseudo-Voigt.

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{(c_3 - \frac{2}{\pi} c_2)^{1/2}}{2(2\pi)^{1/2} \tan \theta} \quad (12)$$

avec $c_2 = (1 - \eta) \frac{\beta_G^3}{\beta}$, $c_3 = \eta \frac{\beta_G^3}{\beta}$.

Dans une deuxième approche, toujours proposée par Keijsers, les profils de diffraction sont décrits par des fonctions de Voigt et les élargissements dus à la taille des domaines et à la distorsion sont décrits respectivement par les fonctions de Cauchy et de Gauss. Avec ces hypothèses, on a les relations suivantes entre les composantes :

$$\beta_c^f = \beta^s \text{ et } \beta_G^f = \beta^D ,$$

où β^s et β^D sont les deux composantes de la largeur intégrale du profil qui dépendent des effets de taille et de déformation. Dans ce cas :

$$\langle D \rangle_v = \lambda / (B_s \cos \theta) \text{ et } \tilde{\varepsilon} = \frac{1}{4} \beta_D \cot \theta$$

(dans l'hypothèse que la fonction de distribution de $\langle e_l \rangle$ est gaussienne et indépendante de l) :

$$\tilde{\varepsilon} = \frac{1}{2} (2\pi)^2 \langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$$

Il est important de remarquer que dans cette approche, le paramètre de taille $\langle D \rangle_v$ qu'on obtient est moyenné sur un volume, contrairement aux paramètres obtenus précédemment qui sont moyennés sur des surfaces (dans les deux approches de Keijser: $\langle D \rangle_v = 2D$).

Si une autre fonction est adoptée pour décrire les profils de diffraction, il est nécessaire de trouver « le profil de Voigt correspondant ».

En conclusion les méthodes pour la détermination des paramètres microstructuraux à partir de l'analyse des pics de diffraction, illustrées dans les paragraphes précédents, ont été essentiellement développées pour la diffraction des rayons X. La méthode de Warren-Averbach ne nécessite aucune hypothèse sur la forme des pics de diffraction et elle reste la plus rigoureuse. Cependant, elle est très sensible au phénomène de troncature de profil et à une surévaluation du bruit de fond qui peut conduire à une erreur de 20-30% sur la détermination des coefficients de Fourier.

Dans la méthode de Sprael, les coefficients de Fourier sont déterminés en lissant chaque profil de diffraction par une fonction mathématique (en général de Voigt), ajustée aux valeurs expérimentales par une optimisation par moindres carrés. De plus, cette méthode, permet de prendre en compte les effets dus à l'hétérogénéité des déformations élastiques.

L'analyse est encore effectuée sur deux ordres de la même réflexion. Les méthodes basées sur l'analyse d'un seul pic de diffraction reposent sur des hypothèses assez restrictives quant à la forme des pics et à la contribution des effets de taille et de déformation. Elles sont plutôt des méthodes d'analyse qualitative, facile et rapide d'application. Les résultats obtenus dans les cas les plus simples (matériaux isotropes cubiques) sont en accord avec ceux qu'on peut obtenir avec les méthodes basées sur l'analyse de deux ordres de réflexion.

IV – KAOLIN DE DJEBBEL DEBBAGH ET KAOLIN DE TAMAZERT

A l'origine, les matériaux céramiques étaient généralement constitués à partir des oxydes des métaux ou semi métaux ($Al_2O_3, SiO_2, MgO, CaO, \dots$) ou des composés d'oxydes (argile, kaolin, mica, bauxite...). C'étaient surtout des terres cuites, poteries, faïences, porcelaines, élaborées à partir des argiles, matières premières très abondantes dans la nature. Celles-ci étaient pétries et moulées pour obtenir finalement des produits finis solides.

Le terme céramique, dont la racine grec signifie cuire, caractérise donc cette opération fondamentale qu'est la cuisson et qui transforme des matières premières minérales en matériaux solides. Mais la définition du mot a évolué pour désigner aujourd'hui une variété considérable de matériaux solides [23] a proposé la définition suivante d'une céramique : « Une céramique est un produit solide composé essentiellement de matériaux non métalliques et non organiques obtenus par cuisson, frittage ou calcination tels les poteries, porcelaines, réfractaires, abrasifs, émaux, verres, matériaux magnétiques non métalliques, matériaux ferroélectriques ».

D'après la "British Céramique [24], les céramiques sont des matériaux ni métalliques ni organiques et qui font appel à des traitements thermiques pour les élaborer. Les céramiques se trouvent sous plusieurs formes composées ou simples : des oxydes, nitrures, carbures et borures. Le tableau 2 montre quelques types de céramiques.

Carbures	B_4C et SiC
Nitrures	Si_3N_4, AlN, TiN et BN
Oxydes simples	$Al_2O_3, SiO_2, MgO, ZrO_2,$ et TiO_2
Gordiérite	$2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$
Mullite	$3Al_2O_3.2SiO_2$
Anorthite	$CaO. Al_2O_3.2SiO_2$

Tableau 2 : *Quelques types de céramiques.*

IV – 1 – Rappel sur les céramiques

IV – 1 – 1 – Nature des céramiques

IV – 1 – 1 – 1 – *Notion de composant*

La structure des céramiques peut aller de la forme la plus simple c'est à dire celle d'un solide constitué d'une seule phase (cristallisée ou vitreuse) jusqu'à celle d'un composite constitué par la juxtaposition de plusieurs phases, théoriquement incompatibles, mais dont la

réaction à haute température n'a été que partielle et donc qui coexistent après refroidissement [25].

Entre ces deux types extrêmes se situe les céramiques constituées de plusieurs phases cristallines ou vitreuses théoriquement compatibles à haute température.

IV – 1 – 1 – 2 – *Nature chimique des composants*

D'après la définition ci-dessus, ces composants sont donc avant tout des minéraux, c'est à dire des corps solides à température ambiante, cristallisés ou non, dont la composition n'est ni métallique ni organique [26].

Cela revient à dire que, du point de vue de leur composition chimique, ces matériaux ne peuvent être constitués que de métalloïdes libres et de leurs combinaisons d'un ou plusieurs métalloïdes et d'un ou plusieurs métaux. Les liaisons chimiques entre ces atomes ne peuvent être que de nature ionique et/ou covalente [27].

IV – 2 – Microstructure

La plupart des matériaux céramiques sont multi-phasés avec une phase vitreuse comme constituant très commun.

La microstructure des céramiques provient de l'assemblage de petits cristaux ou de grains d'une taille de quelque centième de millimètre, différemment orientés les uns par rapport aux autres. La jonction entre grains voisins est assurée par une interphase : le joint de grains.

Cette microstructure dépend, dans une large mesure, de la pureté des matières premières utilisées et des méthodes d'élaboration. La taille des grains et surtout la structure (amorphe ou cristalline) des joints de grains influent considérablement sur les comportements mécanique et thermique de ces matériaux.

Nature chimique des composants	Exemples
- Métalloïdes libres.	Carbone (graphite)
- Combinaison de métalloïdes.	Carbure de bore (B_4C)
- Combinaison d'un métalloïde et d'un métal.	Nitride d'aluminium (AlN).
- Combinaison d'un métalloïde et de plusieurs métaux.	Combinaisons d'oxydes telles que $MgO.Al_2O_3$ (<i>spinelle</i>)
- Combinaison de plusieurs métalloïdes et d'un métal.	$Ca_5(PO_4)_3F$ (<i>apatite</i>)
- Combinaison de plusieurs métalloïdes et de plusieurs métaux.	Silicate mixte tels que $4SiO_2.Al_2O_3.K_2O$ (<i>leucite</i>).

Tableau 3 : Exemples de céramiques réelles et de composants de céramiques [28].

Toutes les céramiques ne sont pas complètement denses et la porosité affecte également leur tenue mécanique.

IV – 3 – Les kaolins

Les kaolins font partie de la famille des argiles avec les montmorillonites, les vermiculites, les palygostites,....

La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite $Al_2O_3.SiO_2.2H_2O$ ou l'halloysite $Al_2O_3.2SiO_2.nH_2O$ avec $n \geq 4$.

Souvent se sont les roches anciennes, initialement riches en feldspath, qui se décomposent sous l'influence d'agents réducteurs tell l'anhydride carbonique, en kaolins et en argiles.

Tout kaolin formé en gisement primaire contient à côté de l'hydrosilicate d'alumine, de la kaolinite ou de l'halloysite, des débris importants de la roche non décomposée et les résidus non enlevés de la décomposition qui sont essentiellement du quartz libre, du mica, de la magnétite, des minerais de titane et d'autres impuretés difficilement destructibles.

La qualité d'un kaolin dépend beaucoup des composés autres que la kaolinite qu'il contient ainsi que de la nature et de la concentration des impuretés.

Souvent, les kaolins bruts sont directement utilisables en l'état (cas du kaolin de Djebbel-Debbagh, Est algérien) mais ils peuvent être également enrichis en kaolinite par élimination de tout ou une partie par des méthodes granulométriques (cas du kaolin de Tamazert, Est algérien).

IV – 3 – 1 – La Halloysite

La halloysite est une phase principale constitutive des kaolins. Elle ne diffère de la kaolinite que par la quantité d'eau zéolitique plus élevée qu'elle renferme et sa formule chimique est $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ (avec $n \geq 4$). Morphologiquement, elle se présente sous la forme de tubes enroulés. Cette morphologie la distingue des grains hexagonaux de la kaolinite. Elle est réputée pour ses propriétés réfractaires.

Cependant elle est rarement présente seule dans un kaolin mais le plus souvent elle est accompagnée de kaolinite.

IV – 4 – Propriétés du kaolin

Résumons les propriétés du kaolin dans le tableau 4.

Propriété	Valeur
Masse volumique (g/cm^3)	2.60 - 2.63
Dureté (mohs)	2 - 2.5
Coefficient de dilatation linéaire (20-700°)	$5 - 7 \cdot 10^{-3}$
Conductivité thermique ($cal/cm \cdot s \cdot ^\circ C$)	$4 - 5 \cdot 10^{-3}$
Température d'utilisation ($^\circ C$)	1400
Résistance de flexion (kg/cm^2)	50 – 210

Tableau 4 : Propriétés générales du kaolin [27- 29].

IV – 5 – Composition chimique

La formule chimique du kaolin est $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ ce qui correspond aux teneurs massiques suivantes: 39.53% d' Al_2O_3 , 46.51% de SiO_2 et 13.96% de H_2O . La masse molaire est de 258 g. Ces rapports changent selon le degré de pureté du kaolin. On considère le meilleur type du kaolin celui qui contient 45.5% en pourcentage massique d'alumine, ce qui est rare dans la nature.

IV – 6 – Structure cristalline

La kaolinite, de formule chimique $Si_2Al_2O_5(OH)_4$, constitue un exemple représentatif de ce type de minéraux. En l'absence de défauts, sa maille cristalline élémentaire, qui contient deux motifs, appartient au système triclinique et son groupe spatial est P1. Les paramètres cristallographiques sont :

$$\begin{aligned} a &= 5.155 \text{ \AA} & b &= 8.945 \text{ \AA} & c &= 7.405 \text{ \AA}. \\ \alpha &= 91.70^\circ & \beta &= 104.86^\circ & \gamma &= 89.82^\circ \end{aligned}$$

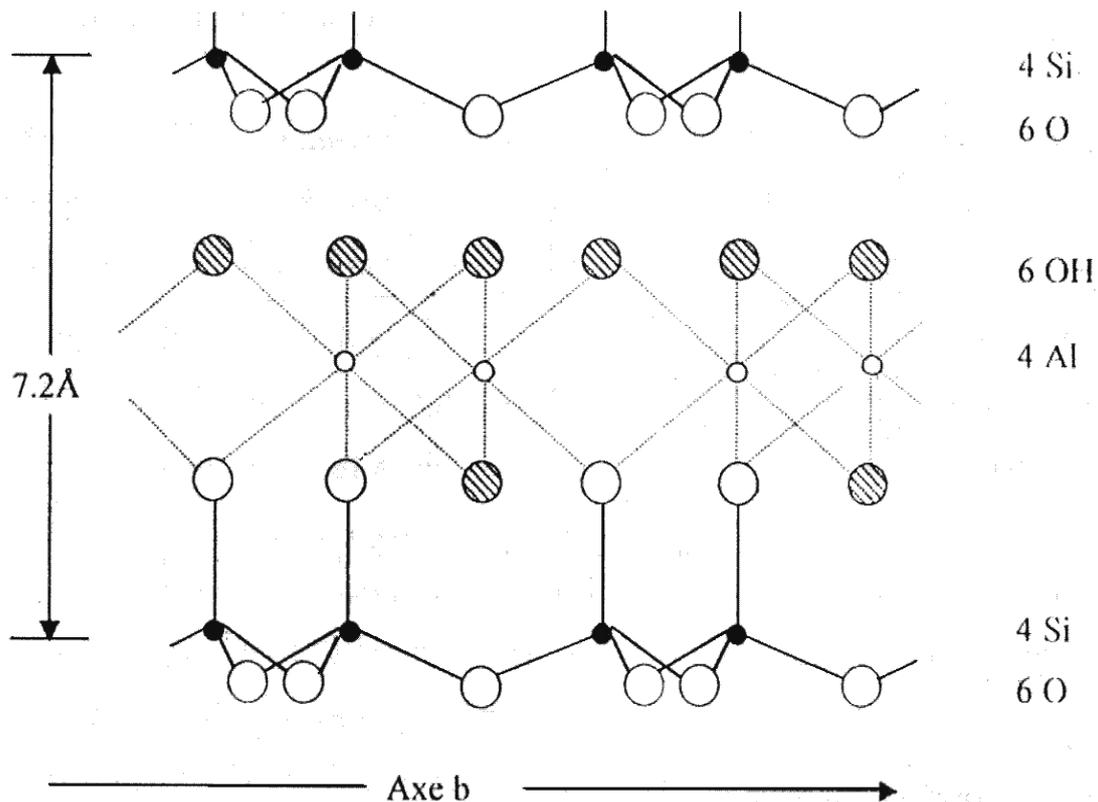


Figure 4 : Structure cristalline de la kaolinite $((OH)_8Al_4Si_4O_{10})$ [30].

IV – 7 – Kaolin de Djebbel Debbagh (Kaolin DD)

Le kaolin de Djebbel Debbagh (Guelma) ou kaolin DD est un kaolin naturel connu et exploité depuis presque un siècle. Il est extrait d'un gisement situé à Djebbel Debbagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouvent des sources thermales réputées.

Certains filons donnent un kaolin très pur (kaolin DD 1^{ère} nuance), mais tous les filons ne donnent pas la même qualité de kaolin.

D'une manière générale, les différentes qualités du kaolin DD sont classifiées en quatre catégories ou nuances selon la concentration des impuretés d'oxydes métalliques (voir tableau 3).

Le kaolin DD est un mélange de deux phases: la kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ et l'halloysite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ par référence au diffractogramme de RX représenté sur la figure 5 sur lequel on voit la distribution des pics de diffraction des deux constituants de ce kaolin.

Le premier pic est attribué à une variété de kaolinite plus riche en eau appelée la halloysite: il est large et est compris entre $2\theta_{min} = 7.6$ ($^\circ 2\theta$) et $2\theta_{max} = 14$ ($^\circ 2\theta$). Le maximum du pic est centré sur $2\theta_{moy} = 9.3$ ($^\circ 2\theta$). La largeur totale à la base du pic est de $\Delta\theta = 6.4$ ($^\circ 2\theta$).

Les d_{hkl} correspondants sont: $d_{hkl(max)} = 9.83$ Å, $d_{hkl(moy)} = 7.38$ Å, $d_{hkl(min)} = 5.54$ Å. La valeur $d_{hkl(moy)} = 7.38$ Å peut représenter la distance inter-feuillets et elle s'écarte légèrement de la valeur communément admise de 7 Å pour la kaolinite (7.2 Å donnée par Pask) [26].

Les spectres de DRX sont indexés par des méthodes conventionnelles de recherches des distances interréticulaires des plans (d_{hkl}) diffractant et correspondants à chaque raie de diffraction. Les angles de diffraction des différents plans réticulaires de chaque phase sont comparés avec les fichiers A.S.T.M (*American Society for Setting Matériaux*).

Le Dépouillement du diffractogramme de RX est un peu difficile, car le kaolin brut contient des phases minérales, des matières organiques et des impuretés.

Le spectre représente les phases essentielles qui apparaissent dans la matière première. Elles sont composées de kaolinite et d'halloysite :

* kaolinite (fichier A.S.T.M 14-0164)

* halloysite (fichier A.S.T.M 13-0375)

Le tableau 5 représente les positions des phases majeures qui apparaissent dans la matière première et leurs intensités relatives. Il y a des pics de faibles intensités qui ne sont pas identifiés (exemple le pic situé à $2\theta = 30$ ($^\circ 2\theta$)).

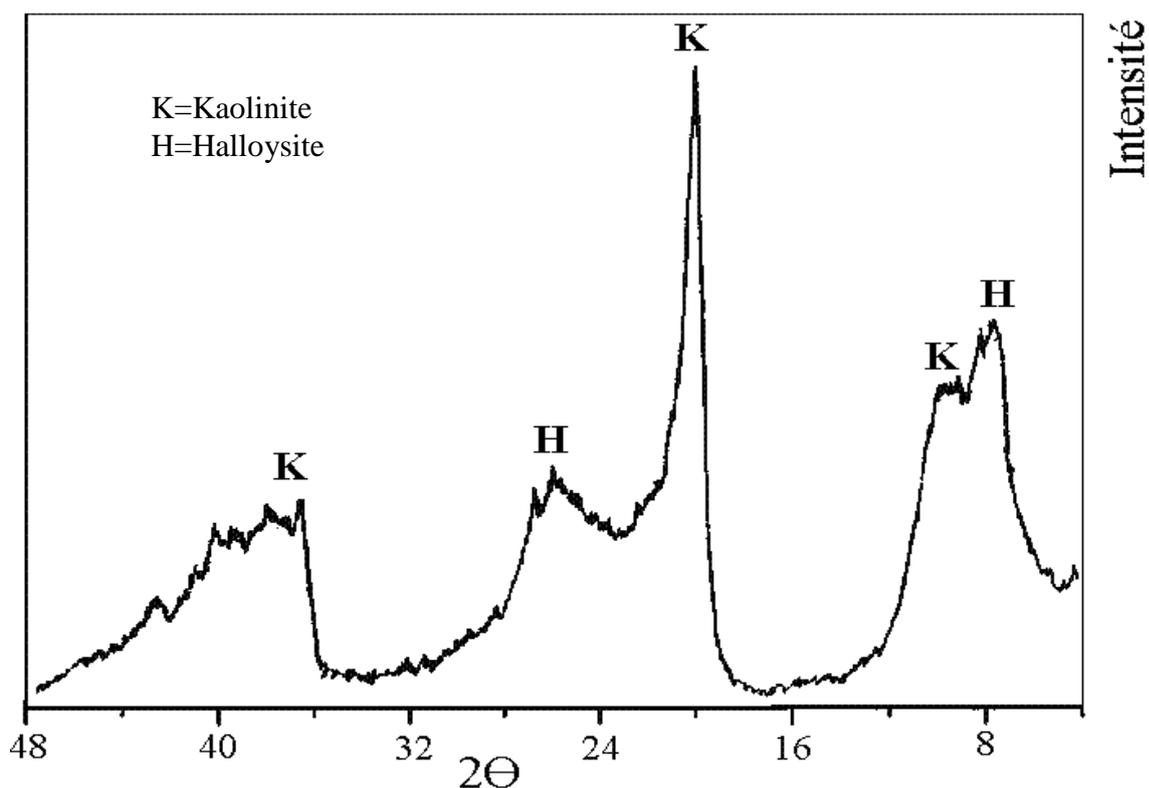


Figure 5 : Diffractogramme des RX du kaolin DD [31].

Les raies(%)	2θ (°).	d _{hkl} (Å)	plans	phases	I/I ₀
1	12.00	7.38	(001)	K	67
2	20.00	4.44	(110)	H	100
3	20.20	4.40	(-110)	K	91
4	21.00	4.23	(-1-11)	K	65
5	25.00	3.56	(002)	H+K	81
6	30.00	2.98	-	-	21
7	35.00	2.56	(200)	H	51
8	35.40	2.54	(122)	H	53
9	36.00	2.49	(200)	K	53
10	38.4	2.34	(1-31)	K	77
11	39.30	2.29	(131)	K	37

Tableau 5 : Dépouillement du diffractogramme de RX de DD1 (K = kaolinite, H = halloysite) [31].

Pour expliquer cet écart, on admet généralement la présence, entre les feuillets de kaolinite, de molécules d'eau supplémentaires qui élargissent les distances inter-feuillets, ce qui transforme la kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ en halloysite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$.

Une mesure possible du nombre de molécules d'eau supplémentaires dans la kaolinite est possible à partir de la mesure de la perte au feu de l'échantillon : c'est l'écart en poids entre l'échantillon déshydraté à 1110°C pendant 24h et l'échantillon calciné au-delà de la

transformation de la kaolinite en métakaolinite. Cette mesure permet d'établir le rapport halloysite/kaolinite.

Mais si la présence des molécules d'eau entre les feuillets, ou éventuellement des cations métalliques, augmente effectivement la distance inter-feuillets, elle n'explique pas les valeurs de d_{hkl} comprises entre 5.54 Å et 7.38 Å.

Une autre cause importante est responsable de la répartition des impulsions représentant les RX diffractés : la taille des cristallites de kaolinite et d'halloysite.

Comme nous l'avons annoncé plus haut, la qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extraction. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métalliques inférieurs à 1% en poids et parfois des concentrations inférieures à 0.5% en poids (tableau 5).

Ce type de kaolin a une apparence très blanche et il « happe » à la langue. Les tailles des grains sont inférieures à 2µm. Cette grande dispersion des grains lui donne un grand pouvoir de liaison à froid. Il est considéré comme un produit de qualité.

D'autres filons, par contre, donnent des kaolins de puretés inégales, avec des concentrations d'impuretés de 2 à 5% selon la catégorie (tableau 3). La dernière catégorie, qui peut renfermer jusqu'à 5% d'impuretés, perd totalement l'aspect d'un kaolin. Elle est d'apparence noirâtre et les grains sont gros et friables. La principale impureté qui donne cette couleur noirâtre est le dioxyde de manganèse (MnO_2).

Categories	P.F	SiO ₂	AlO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	SO ₃
Kaolin DD 1 ^{ère} nuance	15,36	45,31	38,85	0,01	0,00	0,15	0,23	0,02			
	15,78	41,19	38,44	0,04	0,00	0,15	0,11				
		43,12	39,01	0,13							0,24
	15,00	44,82	37,74	0,09		0,10	0,30				
Kaolin DD 2 ^{ème} nuance	15,89	43,40	38,89	0,11	0,02	0,21	0,31	0,04	0,16	0,57	0,34
	15,83	43,62	38,78	0,10	0,01	0,20	0,28	0,05	0,07	0,02	
		43,32	35,14	0,16		0,01	0,8				0,19
	15,04	45,31	38,10	0,82		0,20	0,60				
Kaolin DD 3 ^{ème} nuance	16,50	42,96	37,70	0,32	0,03	0,74	0,23	0,94		0,47	0,56
		42,82	34,55	0,17		0,04	0,8				0,14
	13,42	42,49	37,26	LOO		0,48	0,50				4,40
Kaolin DD 4 ^{ème} nuance	16,01	40,99	38,71	0,32	0,06	0,24	0,18	0,08	0,16	2,68	0,43
	16,25	42,23	37,31	0,17	0,01	2,20	0,55	0,07	0,06	0,92	

(P. F : perte au feu).

Tableau 5: Composition chimique de plusieurs échantillons de kaolin DD selon les catégories [31].

IV – 8 – Kaolin de Tamazert (Kaolin KT2)

Situé dans la région d'El-Milia (Est algérien), le gisement de kaolin de Tamazert, découvert en 1925, est exploité depuis 1932. La taille du gisement est considérable, mais la roche brute est si pauvre en kaolinite que certains n'hésitent pas à l'appeler sable de Tamazert, précisément à cause de la concentration très élevés en quartz.

La roche primaire, du feldspath orthose, s'est décomposée en donnant différents minéraux, principalement de la silice libre, du mica, de la kaolinite et des impuretés d'oxydes métalliques, avec une proportion appréciable d'oxyde de fer, ce qui contrarie son utilisation par l'industrie locale. La qualité de ce kaolin, à l'état brut, est donc très médiocre.

IV – 8 – 1 – Le Kaolin brut KT2

Le kaolin brut est un mélange de plusieurs minéraux. Dans les spectres de diffraction des RX, les minéraux suivants apparaissent, par ordre de décroissance de l'intensité des raies : d'abord le Quartz SiO_2 ($\approx 50\%$ en poids), dont les raies sont de loin les plus intenses, puis la Muscovite $\text{K}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\approx 28\%$ en poids), de la famille des Micas, ensuite la Kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\approx 18\%$ poids), avec des raies larges mais peu intenses, enfin le Feldspath orthose (quelque pourcentage assez variable) avec des raies de faible intensité.

L'analyse chimique révèle, en plus, la concentration des impuretés d'oxydes métalliques qui varie de 3 à 5% en poids, et dont la principale impureté est l'oxyde de fer qui peut dépasser 2% en poids (tableau 6).

P.F	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
5,32	71,57	18,48	0,58	0,15	0,22	0,26	3,15	0,10
5,09	70,72	18,66	0,86	0,32	0,27	0,19	3,83	0,21
4,45	71,5	18,19	1,03	0,34	0,29	0,36	0,36	0,23
4,00	70,22	19,10	1,50	—	0,40	0,33	3,10	—
4,90	70,90	18,70	0,88	0,32	0,01	0,34	3,44	0,12

P.F : perte au feu à 1000°C

Tableau 6: *Compositions chimiques du kaolin de Tamazert brut (% en poids)* [31].

IV – 8 – 2 – Les Différentes phases du kaolin brut de Tamazert

Le kaolin de Tamazert brut ne peut être analysé en l'état car les diffractogrammes des RX comportent alors l'ensemble des raies des différentes phases présentes ce qui entraînent des chevauchements et des interférences entre les différentes raies.

Il est possible d'utiliser des méthodes simples de traitement du minéral brut, qui fournissent des phases plus enrichies en minéraux principaux et des spectres de diffraction des RX plus exploitables.

Les méthodes utilisées consistent en un tamisage mécanique et une lévigation. Ces méthodes ayant une efficacité limitée, on aboutit non pas à une séparation complète des phases mais plutôt à un enrichissement qui est une étape intermédiaire. La séparation totale nécessite les méthodes physiques de flottaison à l'aide d'un liquide lourd de densité voulue, le triage électrolytique ou le triage électromagnétique.

La méthode de lévigation, utilisée sur une quantité assez importante de kaolin brut (= 100 kg) donne, après étuvage à 100°C (perte de l'eau de gâchage) une phase enrichie en kaolinite(29,6% en kaolinite avec un résidu de 70,4%) [31].

La deuxième méthode utilisée est un simple tamisage (0,5mm) appliqué au résidu. Cette méthode donne les résultats suivants [32]:

- Gros matériaux (> 0,5 mm): 45%.
- Matériaux fins (< 0,5 mm): 25,4%.

IV – 8 – 3 – Angle de diffraction et intensité des pics des différents composants du kaolin brut KT2

Le tableau suivant (tableau7) donne les angles de diffraction des différents plans réticulaires de chaque phase ainsi que les distances interréticulaires d_{hkl} (Å) et les intensités relatives exprimées en pourcentage de la plus forte d'entre elles [31].

Le minéral prépondérant est le quartz qui est surtout présent dans le résidu sous la forme de grains moyens et gros. Le mica muscovite et la kaolinite constituent les fractions les plus faibles du matériau.

Raie	Angle de diffraction (2θ)	d_{hkl} (Å)	Spectre1 Phase1	Spectre2 Résidu fin1	Spectre3 Résidu gros 1	Minéral
1	9.20	9.90	100	85	24	Mica
2	12.60	7.15	40	17	10	Kaolinite
3	18.00	4.95	55	36	13	Mica
4	20.10	4.44	20	14	10	Kaolinite
5	21	4.24	26	28	45	Quartz
6	22.60	3.93	BF	BF	11	Mica 2 M_1
7	23	3.80	BF	10	BF	Mica 3T
8	23.60	3.70	BF	BF	9	Mica 2 M_1
9	25.20	3.48	33	15	BF	Kaolinite
10	26.60	3.34	100	100	100	Quartz+Mica
11	27.40	3.23	BF	10	27	Feldspath
12	28.00	3.18	3	5	BF	Mica 2 M_1
13	30.00	2.29	5	5	5	Mica 2 M_1
14	31.00	2.87	2	2	2	Mica
15	31.40	2.85	3	3	3	Mica 2 M_1
16	32.00	2.79	BF	3	BF	Mica 2 M_1
17	34.40	2.60	BF	BF	3	-
18	35.20	2.55	10	8	5	Mica +Kaolinite
19	36.20	2.48	15	10	BF	-
20	36.60	2.45	3	16	30	Quartz
21	38.60	2.34	10	3	BF	Kaolinite
22	39.50	2.28	3	7	15	Quartz

BF est l'intensité du bruit de fond. Le nombre 100 est affecté à l'intensité maximale du spectre.

Tableau 7 : Dépouillement des diffractogrammes des RX pour les trois phases [31].

Ci dessous, nous donnons quelques précisions sur les phases indiquées dans le tableau précédent [32] :

- la kaolinite est de type 1T (fichier ASTM 14-164) de formule brute : $Al_2 \cdot (OH)_4 \cdot Si_2O_5$;

- le mica est de type muscovite dont la formule brute est $K.Al_2.Si_3.Al \cdot O_{10} \cdot (OH)_2$. En fait, on est en présence de deux micas de la famille de la muscovite :

* le premier est une solution solide où les atomes de *Fe* ou *Mg* sont en substitution dans l'*Al*, alors que le *Na* substitue le *K* : la formule serait alors : $(K.Na) (Al, Mg, Fe) (Si_3.Al) \cdot O_{10} \cdot (OH)_2$ (muscovite 3T fichier ASTM 7-042).

* le second est une muscovite pure avec cependant certains radicaux *OH* remplacés par l'ion *F*: $K.Al_2 \cdot (Si_3 \cdot Al) \cdot O_{10} \cdot (OH, F)_2$ (muscovite 2M₁ fichier ASTM 6-0263a).

Il apparaît très aisé d'enrichir, relativement, le kaolin de Tamazert en extrayant une grande partie du quartz qui constitue les fractions les plus grosses du matériau par un simple tamisage de 0,5mm d'ouverture. La séparation du mica, qui semble contenir en solutions solides les éléments nuisibles (essentiellement l'oxyde de fer) à la qualité de la céramique, nécessiterait par contre des techniques plus compliquées.

IV – 8 – 4 – Enrichissement du kaolin KT2 par un procédé industriel

La nécessité de l'enrichissement en kaolinite du kaolin de Tamazert s'est vite fait sentir et une unité de traitement, de construction récente, implantée à proximité du gisement, réalise actuellement cette opération.

Le minerai brut est lévigné dans des cyclones puis filtré et décanté (figure 3), pour porter la concentration de la kaolinite à 73 % en poids (kaolin F2) et 76 % en poids (kaolin F3). (Diffractogrammes des kaolins F2 et F3; figures 7 et 8). Des résidus de quartz et de mica y persistent en proportion appréciable (entre 15 et 20 % en poids), ainsi que des impuretés difficiles à éliminer, en particulier l'oxyde de fer trivalent (tableau 6), qui provoquent, lors de la cuisson, des effets de couleur (coloration grisâtre), indésirable pour certaines applications, mais qui peuvent dégrader aussi la réflectivité des matériaux élaborés avec ce kaolin.

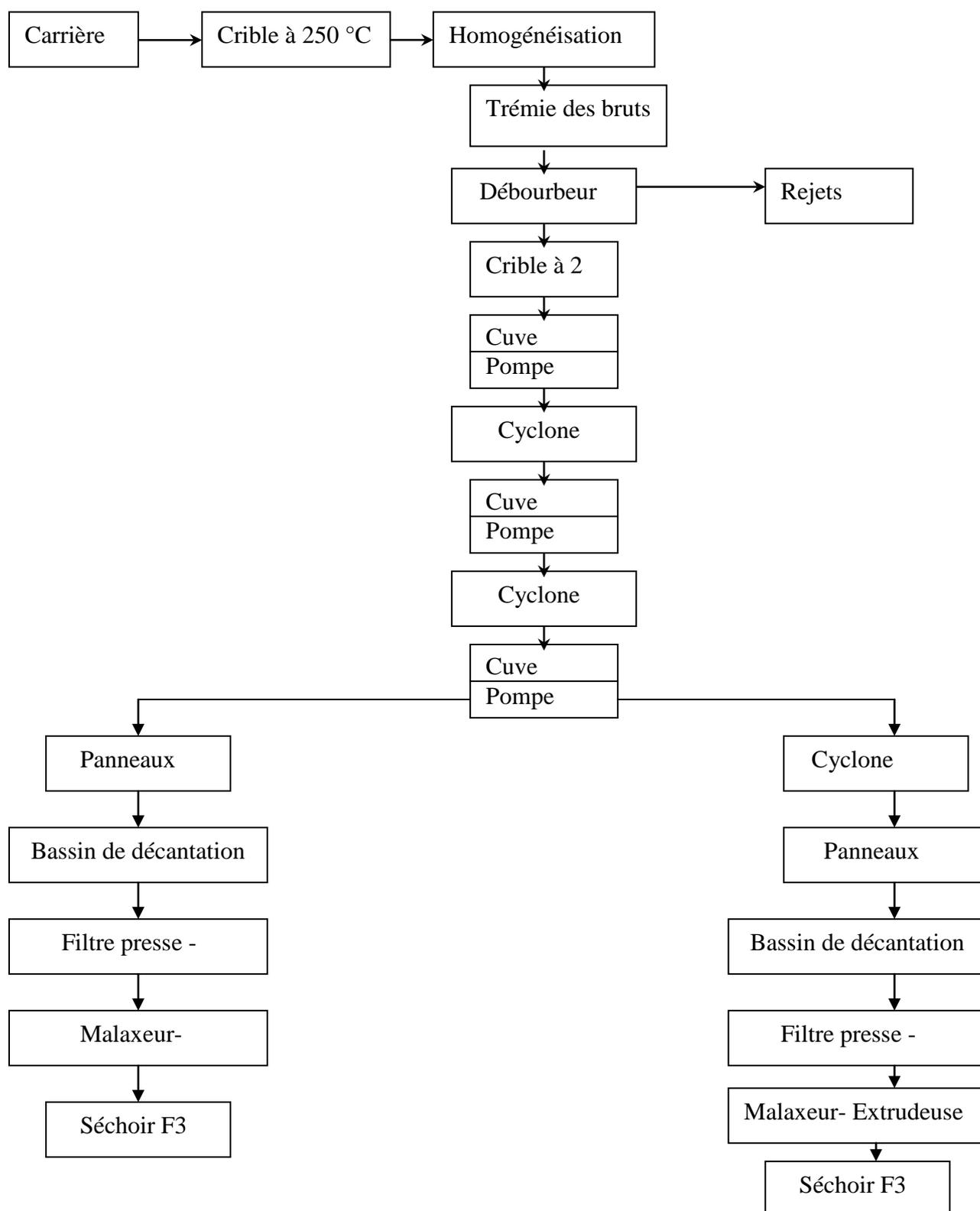


Figure 6 : Enrichissement du kaolin brut : lévigation par cyclone, filtration et séchage

(Source ENOF, EL-Milia).

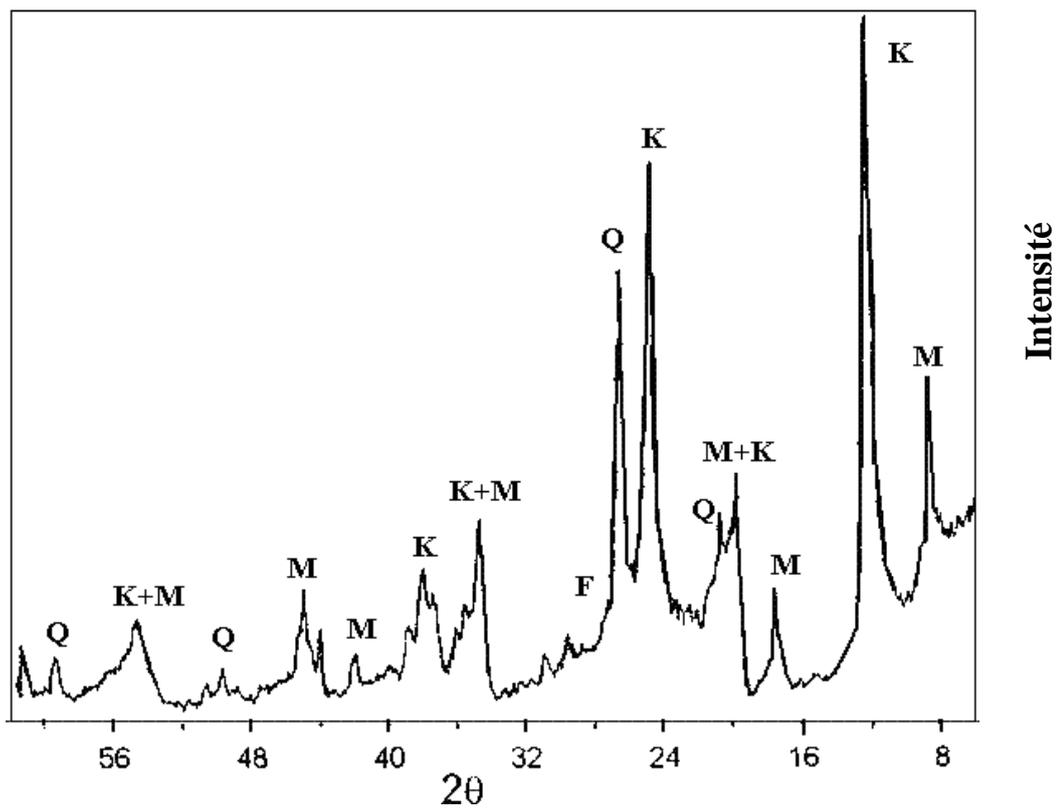


Figure 7 : Kaolin F2 [31].

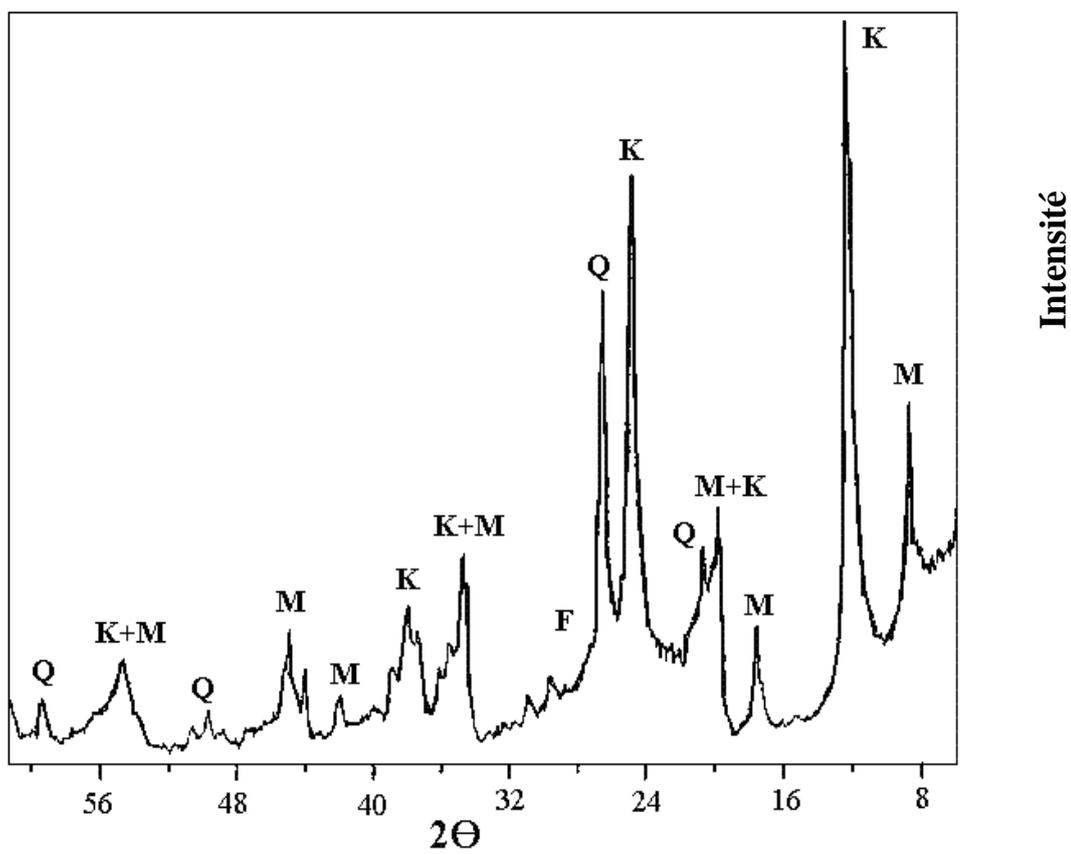


Figure 8: Kaolin F3 [31].

CHAPITRE II

Généralités sur les nanotubes de carbone

Les exigences actuelles dans les divers domaines de la vie au quotidien ne cessent d'augmenter. Les développements des techniques et l'apparition de nouvelles technologies ont donné naissance à de nouvelles associations de matériaux qui ont simplifiés et rendus le ratio technico-commercial favorable dans de multiples industries. La substitution de produits qui exigent de longs procédés, une industrie lourde et coûteuse pour leurs utilisations est devenue possible grâce à la maîtrise et l'obtention de produits relativement bon marché ayant des caractéristiques physico-chimiques très intéressantes. Un des sujets qui préoccupent la communauté internationale et interpellent le monde scientifique est la protection de l'environnement. Actuellement, ce problème devenu crucial ne concerne pas uniquement les industriels qui rejette des gaz toxiques et polluent l'eau, mais il est devenu l'affaire de tous. Donc, de nos jours le remplacement de matériaux polluants et ceux dont les quantités s'épuisent quotidiennement est devenu incontournable. Mais au préalable, l'apport de cette substitution doit répondre à plusieurs critères entre autre la préservation de la faune et de la flore.

Aujourd'hui, le travail sans relâche de la communauté scientifique a donné des résultats très intéressants publiés dans les divers journaux et colloques. Les chercheurs ont prêté et réservé une grande attention aux différentes formes allotropiques du carbone. Il ne cesse d'étonner les scientifiques avec ses multiples transitions qui lui confèrent des propriétés inégalables. On connaissait le diamant et le graphite. En 1985 Kroto et al. [32], on découvre une nouvelle forme allotropique du carbone appelée les fullerènes.

I – LE DIAMANT

La structure de la forme allotropique diamant est montrée sur la Figure 2. La distance de la liaison carbone-carbone C-C est de 1.514 Å. Le diamant peut se transformer en graphite mais la réaction est extrêmement lente en conditions standards. Le diamant peut se trouver à l'état naturel, synthétisé ou fabriqué par CVD (Chemical Vapor Deposition).

Le diamant possède également une autre forme cristalline métastable. Cette forme est de structure hexagonale et elle est dénommée lonsdaléite. Sa densité est de 3.51, alors que celle du graphite n'est que de 2.22. Le diamant est d'une dureté très élevée d'où son utilisation en tant qu'abrasif à haute performance. Il est inséré dans des disques de coupe de matériaux particulièrement durs. Il possède aussi la plus haute conductivité thermique connue parmi les solides. Il a enfin un haut indice de réfraction et transmet la lumière depuis l'infrarouge lointain jusqu'à l'ultraviolet.

II – LE GRAPHITE

La forme graphite du carbone se trouve sous forme de solide noir de structure cristallographique hexagonale (Figure 9). Il peut se trouver aussi sous la forme cristallographique rhomboédrique avec un empilement ABCABC (Figure 10). Dans ce cas, il est plus instable que la forme hexagonale et se trouve généralement mélangé à celle-ci, mais jamais seul.

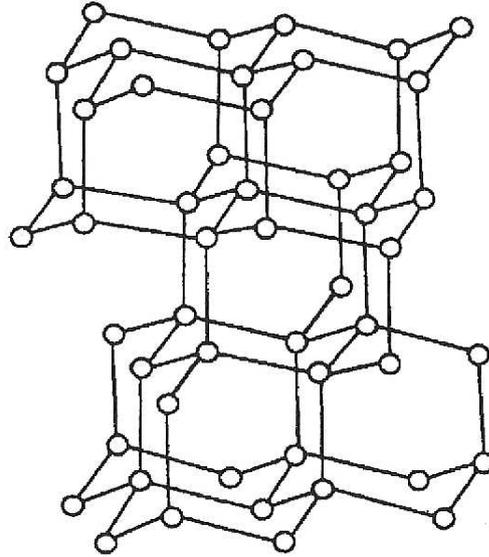


Figure 9 : *Structure du diamant.*

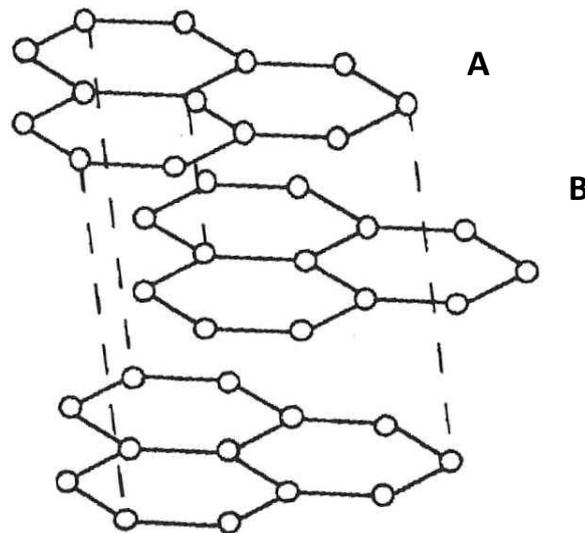


Figure 10 : *Structure du graphite.*

Le graphite peut être obtenu synthétiquement et nécessite un traitement thermique à très haute température (2500°C environ) pour sa graphitisation. C'est un conducteur électrique non-métallique. Le graphite naturel est utilisé dans de nombreuses applications industrielles à cause de ses propriétés physico-chimiques spécifiques. En effet, le graphite possède une haute température de fusion, ainsi qu'une conductivité thermique et électrique élevées. De plus, il est résistant aux chocs thermiques, à l'usure et il a un faible coefficient d'absorption des rayons X et des électrons.

La production mondiale annuelle de graphite est estimée à 750 000 tonnes. Il est employé pour 80% dans la fabrication de produits réfractaires, dans les fonderies, la fabrication de lubrifiants, de garnitures de freins, de creusets, de crayons. Les 20% restants, servent à la fabrication de balais en carbone, de piles et de graphite exfolié pour la production de feuillets de graphite. Le graphite en paillette exfolié et laminé en feuilles sert surtout à la fabrication de joints d'étanchéité destinés à l'industrie automobile et des échangeurs de chaleur.

Dans les perspectives d'avenir, le graphite naturel possédant d'excellentes propriétés physiques et chimiques, son coût relativement bas et surtout les nouveaux domaines d'applications d'avenir prometteurs (nanomatériaux, élément absorbant, ...) font que le graphite sera encore de plus en plus utilisé et la demande sur le produit continuera d'être croissante.

Les plans, dits plans graphènes, sont empilés suivant le mode ABAB, avec une distance entre les plans de 3,35 Å. Les liaisons dans les plans sont covalentes tandis que les liaisons interplanaires sont du type Van der Waals donc faibles. A l'intérieur d'un plan, la longueur de la liaison C–C est de 1,415 Å.

II – 1 – Production de graphite

Parmi les matières qui sont largement utilisées dans la production industrielle, les matériaux carbonés occupent une place de choix. Il y a des matières synthétiques de carbone qui sont produites par pyrolyse d'hydrocarbures et des matériaux qui sont fabriqués à partir de graphite naturel. Le graphite naturel se trouve dans la croûte terrestre sous la forme de dépôts seul ou mélangé à d'autres minéraux comme le quartz, le feldspath, le mica, la pyrite, de minéraux carbonatés de calcium, silicates et aluminosilicates complexes. La teneur de ces minéraux varie de quelques fractions jusqu'à 10 à 20% en poids. Le graphite est extrait du

procédé de flottation de minerais [33]. Généralement, la production de masse donne un concentré de flottation avec une teneur en carbone de 94 à 97% en poids. Le graphite avec des teneurs en cendres et en impuretés de 4-15% en poids représente plus de 90% de la production. Il est largement utilisé, en particulier dans l'industrie de l'acier, de pétrole et de gaz ainsi que dans la production de matériaux réfractaires, ...etc. Il est à noter que l'industrie des matériaux réfractaires utilise de plus en plus de matériaux avec un contenu en carbone non inférieur à 97% en poids.

II – 2 – Purification du graphite

Les méthodes les plus répandues de purification du graphite sont des méthodes chimiques dont le protocole est le suivant :

- décomposition des impuretés silicates avec de l'acide fluorhydrique.
- frittage concentré de flottation avec de la soude ou de la soude caustique (expansion de l'acide sulfurique).

Considéré comme le moyen le plus raisonnable pour la purification du minerai enrichi, le frittage du graphite est fait avec de la soude caustique à des températures de 300-500°C suivi d'un traitement dans des conditions normales avec l'acide sulfurique à 5%. Lorsqu'il s'agit de purification plus profonde (jusqu'à 0,2 % en poids de cendres), la troisième étape consiste à mettre en œuvre un nettoyage avec une solution à 5% de celui-ci et une solution d'acide fluorhydrique ou d'acide sulfurique ou encore du bifluorure d'ammonium. Sur cette base, nous avons résumé les systèmes de purification de graphite :

- standards graphites régime de purification de différents fabricants.
- nettoyage alcalin en mode "soft" avec un mélange de frittage réduit à la température alcaline .
- nettoyage du graphite au bifluorure d'ammonium, à l'exclusion des processus de traitement alcalin, de la main-d'œuvre et la forte intensité énergétique.
- nettoyage du graphite après son oxydation chimique;
- nettoyage du graphite après l'oxydation anodique et l'oxydation avec l'inversion de polarité.

III – LES FULLERENES

Les plans graphènes du graphite sont composés d'une infinité d'atomes de carbone. Imaginons que l'on puisse beaucoup réduire ce nombre d'atomes, du point de vue énergie, la structure doit se refermer sur elle-même. 12 pentagones sont nécessaires pour fermer la structure et donner la courbure pour former des fullerènes qui ont la formule générale C_{2n} . Le fullerène ressemble à la manière dont est fermé un ballon de football dont les points de rencontres des différentes coutures sont les atomes de carbone (Figure 11). Avec 12 pentagones et 20 hexagones, on forme le C_{60} . Ce fullerène représenté sur la Figure 11 a deux types de liaisons C–C, celles qui sont communes à deux hexagones sont appelées liaisons 6 – 6, alors que celles qui sont communes à un hexagone et un pentagone sont nommées liaisons 5-6.

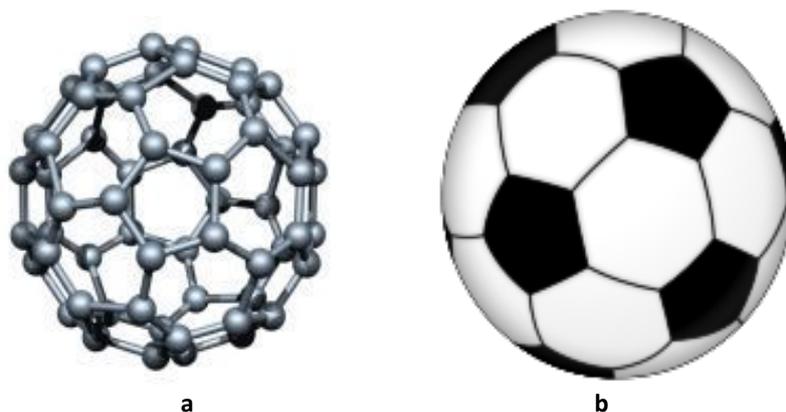


Figure 11 : Structure du C_{60} . Les plans de graphène en se refermant forment une sphère (a). Les atomes de carbone sont disposés en hexagones et en pentagones (60 atomes de carbone sont nécessaires pour former la sphère) – La structure du ballon de football est identique à celle du C_{60} (b) [34].

En insérant des carbones au C_{60} , on peut construire le C_{70} (25 hexagones, 12 pentagones) et le C_{80} (30 hexagones, 12 pentagones) (Figure 12).

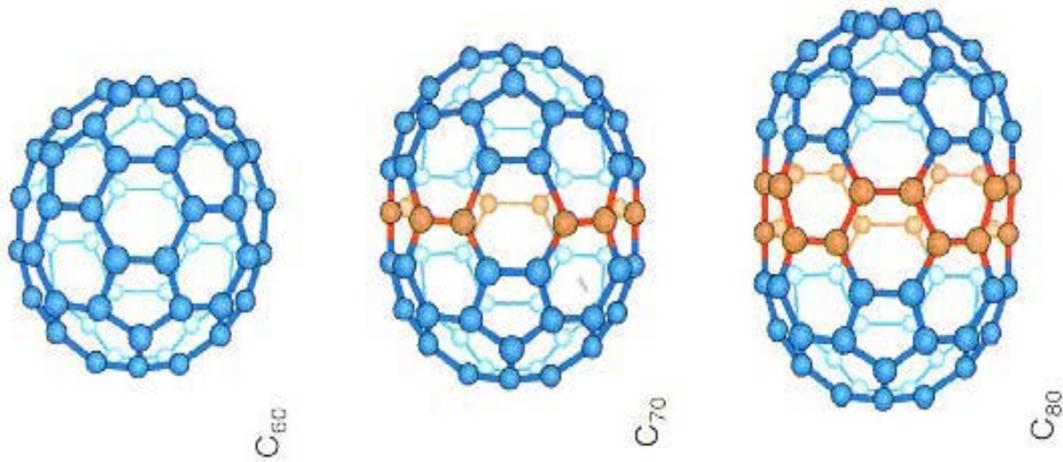


Figure 12 : L'ajout d'atomes au C_{60} donne le C_{70} puis le C_{80} [35].

Si on continue dans l'opération de rajout de carbone, on obtient un fullerène allongé en forme de tube de dimension nanométrique qu'on appelle **nanotube de carbone monocouche SWCNT** (Single Wall Carbon NanoTube) (Figure 13). Lorsqu'il s'agit de plusieurs nanotubes imbriqués l'un dans l'autre, on parle de **nanotube de carbone multicouches MWCNT** (Multi Wall Carbon NanoTubes) (Figure 14).

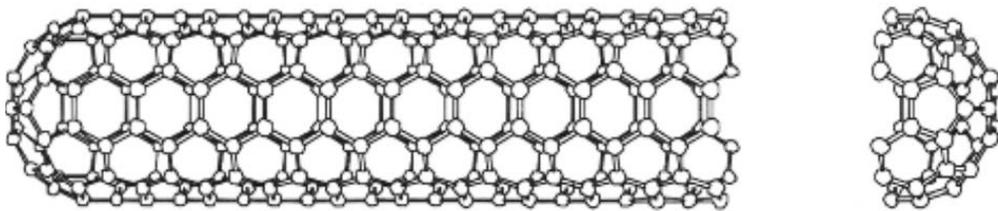


Figure 13 : Nanotube de carbone monocouche – Single Wall Carbon NanoTube – SWCNT [35].

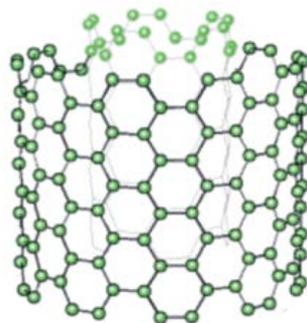


Figure 14 : Nanotube de carbone multicouches – Multi Wall Carbon NanoTube – MWCNT [35].

La mondialisation, le changement climatique entraînant d'énormes problèmes (crues sécheresse) rendant difficiles les situations économiques de différents pays et états sont des paramètres indispensables à ne plus négliger. Leurs prises en considération deviennent incontournables et obligent le monde vers la recherche de nouvelles idées pour mener de nouvelles politiques afin de résoudre certains problèmes de l'humanité et surtout de trouver de nouvelles sources d'énergie moins polluantes et de nouveaux matériaux possédant un ratio technico-commercial accessible à plus de pays. Pour la sauvegarde de l'humanité, les scientifiques sont toujours à la recherche de méthodes moins polluantes dans les différents domaines de l'industrie et d'autres sources d'énergie propres. Outre, les rejets de gaz toxiques et ayant des effets de serre, la pollution des mers par les fréquentes marées noires provoque d'énormes dégâts au niveau de la planète. Le graphite thermiquement dilaté est bien connu pour ses propriétés absorbantes exceptionnelles. En effet, ce matériau absorbe 50 fois son poids, en (1 gr de graphite thermiquement dilaté absorbe 50 gr de pétrole ou d'autres liquides polluants. Le Graphite Thermiquement Dilaté (GTD) peut être produit d'une manière industrielle et dans le cas de marées noires, il peut être utilisé pour éponger le pétrole dans les mers mais son utilisation est restreinte à cause du problème de transport dans le site à traiter. La fabrication de GTD sur place est d'un intérêt certain et présente plusieurs avantages tels que la rapidité et la facilité d'exécution de l'opération d'absorption des polluants.

Dans le domaine médical les propriétés exceptionnelles d'absorption du GTD ainsi que son inertie au niveau de la flore intestinale des humains font de ce matériau un élément de choix en l'utilisant comme absorbant de produits toxiques ingérés par l'être humain par exemple. Dans la nanotechnologie, le Graphite Thermiquement Dilaté trouve un intérêt certain. En effet, son insertion dans des matrices telles que les polymères leur confère des propriétés accrues telles que l'amélioration des propriétés mécaniques et surtout tribologiques, électriques et thermodynamiques. Cette nouvelle classe de matériau est l'objet de plusieurs thèmes de recherche à l'échelle mondiale, car la substitution de pièces métalliques lourdes et coûteuses par des nanocomposites légers, maniables et inoxydables et ayant des durées de vie plus longue est devenue possible.

IV – 1 – Le Graphite Expandé

Le graphite brut destiné à l'expansion est obtenu en utilisant les techniques d'intercalation de différents composites ou d'une ou plusieurs couches d'atomes. Ce graphite intercalé peut donner un volume d'expansion élevé lors du traitement thermique [36]. Le graphite brut est ensuite soumis à un traitement thermique dans un four à une température donnée et durant un certain temps. Cette condition de traitement thermique a été trouvée appropriée pour l'expansion totale du graphite [37]. Lors de l'expansion, le graphite conserve la même couche structurale que des flocons de graphite naturel, mais produit différentes tailles de pores de très grande surface spécifique [38], qui peuvent être observés avec un microscope électronique à balayage à différents grossissements. Les pores formés dans le graphite expansé peuvent être classés en trois catégories (Figure 15):

- (i) de grands espaces entre des particules de GTD semblables à des vers volubiles,
- (ii) des pores en crevasse sur la surface de particules du graphite expansé,
- (iii) des pores nets à l'intérieur ou sur la surface de particules de graphite expansé

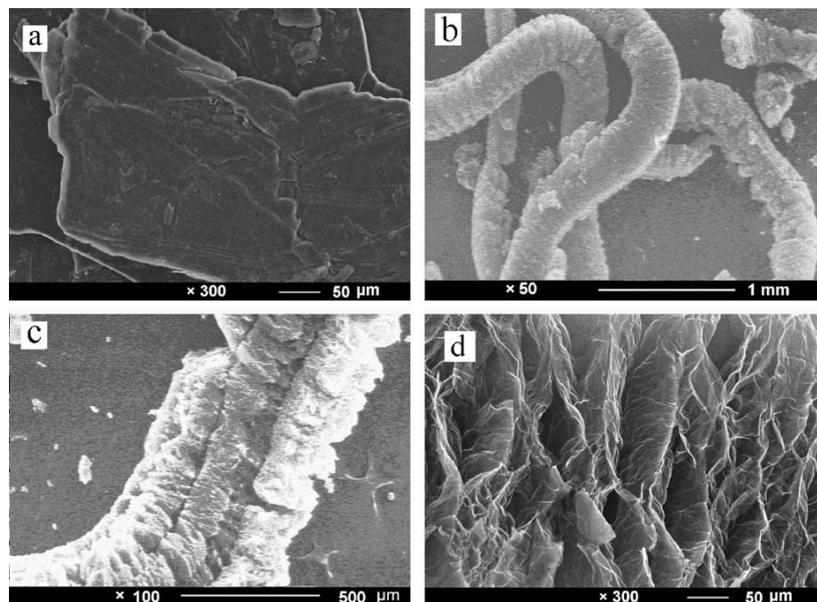


Figure 15 : SEM images. (a) Graphite expansible brut(x300); (b) Grands espaces entre des particules GTD de vers volubiles-(x50); (c) Pores en crevasse sur la surface de particules de GTD (x100); Pores nets à l'intérieur ou sur la surface de particules de GTD (x300). [39]

Dans une expérience d'absorption de paraffine par le graphite expansé [40], on obtient la plus forte absorption quand les particules de GTD (Graphite Thermiquement Dilaté) forment de grands espaces (Cas (i)). La densité apparente du graphite expansé totalement est

d'environ 10 kg/m^3 . Elle est donc 100 fois plus petite que celle de l'eau. La surface spécifique mesurée par la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller) est estimée à $30.403 \text{ m}^2/\text{g}$. Cette grandeur est importante à connaître dans la mesure où elle permet d'estimer l'absorbance et les seuils de percolation électrique et thermique qui dépendent de ce paramètre [40].

IV – 2 – Le graphite dans les polymères

Le but de l'ajout d'éléments à des polymères est d'avoir des matériaux composites qui ont des propriétés améliorées. Cela peut être la rigidité, la résistance à l'usure, la conductivité électrique, etc. Notamment, pour assurer une conductivité électrique du nanocomposite, on peut ajouter dans la matrice de polymère une charge conductrice de l'électricité, en particulier le graphite. Toutefois, le seuil de percolation pour le graphite pur est d'environ 34 vol. %. Pour les formes nanométriques, la valeur du seuil de percolation de carbone est inférieure à 5 vol. %. C'est pour cela que les nanotubes de carbone multiparois (MWCNT) et le graphite thermiquement expansé (GTD) sont utilisés comme des formes nanométriques de carbone pour créer des matériaux nanocomposites avec des polymères. Comme les propriétés des nanocomposites sont largement déterminées par les caractéristiques et les composants initiaux à partir desquels ils sont élaborés ainsi que l'état à la réception, l'intérêt d'étudier le rôle de l'ajout de ces éléments dans des matrices polymères est fort intéressant.

Les nanocomposites en polymère peuvent être utilisés dans de nombreux domaines de la technologie, la médecine, l'agriculture, etc. Les éléments pouvant être fabriqués à base de nanocomposites sont des dispositifs de chauffage électrique, des écrans de l'équipement électronique, des jauges de contrainte et d'autres produits. Les avantages des produits nanocomposites par rapport aux produits usuels, par exemple, de métal ou de céramiques conductrices de l'électricité ont une résistance élevée à la corrosion, le faible poids spécifique, l'aptitude à un traitement facile, la flexibilité et la résistance à la fatigue. Ces matériaux ont un faible coût, en grande disponibilité et dans certains cas, peuvent remplacer les métaux non ferreux. En outre, les dispositifs de chauffage de matériaux composites polymères (PCM) fournissent une distribution de surface uniforme de la chaleur, de plus un coefficient de la résistivité électrique du matériau qui leur permet d'être utilisés sans thermostats. Ainsi les objets qui sont chauffés, ne présentent pas de fluctuations indésirables de température, de chocs thermiques et d'autres phénomènes négatifs qui conduisent à leurs usures prématurées. Pourtant, il faut noter que la résistance à la corrosion élevée, le faible poids spécifique,

l'aptitude au traitement facile, la flexibilité et la résistance à la fatigue permettent d'utiliser le nanocomposite polymère avec une charge nanométrique de carbone.

Les principales méthodes pour la fabrication de nanocomposites en polymères sont donc l'insertion de produits nanométriques d'addition dont des MWCNT, des SWCNT ou encore du GTD. Ces méthodes sont énumérées dans le tableau 8 qui suit.

Méthode de préparation	Principe	Avantages	Inconvénients
Mélanges en solution	Dispersion des additifs Nano et du polymère en solution aqueuse aidée par les ultrasons et/ou la fonctionnalisation des Nano	L'utilisation de faible taux de Nano	L'utilisation et l'élimination des solvants
Mélange à l'état fondu	L'extrusion et l'injection sont les méthodes les plus utilisées afin d'obtenir de meilleures dispersions. La fonctionnalisation et la comptabilisation des Nano peuvent être utilisées	Facile à produire à l'échelle industrielle (simple, propre, sans solvant)	La viscosité élevée dans le système
Polymérisation in situ	Il existe deux types de polymérisation in situ : - Polymérisation classique en présence de Nano (dans ce cas pas de liaison covalente avec les Nano). - Le "grafting from"	Dans le cas du "grafting from", les propriétés mécaniques des composites sont améliorées.	Technique généralement longue

Tableau8 : Méthodes de préparation des nanocomposites en polymères [41].

Le seuil de percolation du nanocomposite ne dépasse pas la concentration en carbone de 5% vol. Une telle concentration et des charges de taille nanométrique n'affectent pas les changements des caractéristiques mécaniques du matériau.

Les températures et la vitesse de refroidissement sont des paramètres qui influent fortement sur le produit final. Ainsi, une répartition non uniforme des particules conductrices dans le volume de la matrice et la détermination précise de la fraction volumique du composant peuvent conduire à des différences importantes au niveau du seuil de percolation. Par conséquent, la mise en place des lois qui régissent la formation des conducteurs dans les

mélanges de polymères composites doit être maîtrisée ainsi que le mélange et le compactage de graphite noir, de nanotubes de carbone ou de graphite thermiquement expansé (GTD).

Au cours de ces dernières années, l'élaboration de composites de polymères contenant des matériaux en carbone tels que le carbone noir, les fibres de carbone, le graphite et les nanotubes de carbone ont été largement étudiés [42- 48]. De ces études, il a été remarqué que les propriétés thermiques, mécaniques et électriques sont fortement influencées par le type, la taille, la forme, la distribution et le contenu de l'additif ainsi que les méthodes de traitement de ces composites [49-56]. La plupart du temps, la méthode conventionnelle utilisée pour la préparation de polymères nanocomposites conducteurs de l'électricité se fait par l'addition et le mélange de l'additif solide conducteur tel que le graphite ou les nanotubes de carbone dans le polymère à l'état fondu.

Plus récemment, les nanocomposites à base de polymères renforcés avec du graphite expansé ont montré qu'ils apportent de grandes améliorations au niveau des propriétés mécaniques, de la conductivité électrique et d'autres propriétés thermodynamiques par rapport au polymère pur c.a.d non dopé. La raison à cela est la structure du graphite naturel où les atomes sont en forme de feuillets fortement liés sur le plan hexagonal mais faiblement liés perpendiculairement à celui-ci. Si ces couches de feuillets peuvent être séparées jusqu'à une épaisseur nanométrique, ils formeraient des nanofeuillets avec un rapport d'aspect élevé (200 - 1500). En outre, les nanofeuillets de graphite pourraient avoir une très grande surface spécifique (jusqu'à 2630 m²/g) en tenant compte que les deux côtés des feuillets sont accessibles. Par conséquent, la dispersion de ces nanofeuillets dans une matrice jouera un rôle essentiel dans l'amélioration à la fois physique et mécanique des propriétés du nanocomposite résultant et particulièrement le seuil de percolation. D'autres chercheurs ont menés des études comparatives sur les effets de l'ajout de carbone noir (CB) sous forme de particules sphériques, de nanotubes de carbone multicouches MWCNT comme additif en fibre et le graphite expansé en lamelles [57-61]. Les résultats sur les propriétés thermiques et conductrices montrent que le graphite expansé a des avantages sur le carbone noir ou les nanotubes de carbone et en considérant son coût moindre, on peut conclure qu'il représente un matériau prometteur pour être utilisé comme additif dans les nanocomposites en polymères.

IV – 3 – Le graphite élément absorbant

Une des propriétés les plus importantes du graphite et particulièrement, le graphite dilaté est sa grande capacité à absorber les liquides. En effet, 1 g de GTD peut absorber jusqu'à 50 g de liquide sous forme de pétrole ou de produits chimiques. Etant donné que sa densité spécifique n'est que de 10 kg/m^3 , on peut déduire qu'un volume de 1 litre (1000 cm^3) de GTD ne pèserait que 10 g seulement et que cette quantité est capable d'absorber 500 g de liquide. Vu les propriétés physico-chimiques exceptionnelles du GTD et particulièrement sa forte absorbance ainsi que son prix de revient, ce produit est utilisé comme agent nettoyant des produits chimiques dans les domaines de l'industrie et autres... Dans le domaine de la pollution par les produits pétroliers et les marées noires plus particulièrement, ce produit apparaît idéal pour le nettoyage.

Dans le domaine médical, le charbon végétal est déjà utilisé comme absorbant. Il est prescrit pour les malades souffrant de ballonnements et il s'avère être efficace pour absorber les gaz qui s'accumulent au niveau de l'estomac. Le GTD se trouve être plus absorbant 2 à 3 fois plus que les produits déjà utilisés en médecine pour absorber des gaz ou des liquides. De plus vu sa rapidité d'action, et le fait de ne pas être métabolisable dans le système digestif humain, il peut être utilisé en médecine, surtout pour l'absorption d'éléments toxiques ingérés par une personne.

Le GTD en médecine doit être fabriqué à base d'un graphite de très grande pureté, d'où la nécessité d'utiliser un graphite de qualité nucléaire qui ne contient que très peu de cendres et dont la teneur en graphite est supérieure à 99%. Le GTD ainsi obtenu, sera le matériau de base pour les pharmaciens pour la fabrication selon les normes d'hygiène et de sécurité d'un médicament utilisé comme élément absorbant chez les humains.

CHAPITRE III

Techniques expérimentales et **Matériaux étudiés**

I – METHODES EXPERIMENTALES

Les méthodes d'analyses utilisées dans ce travail sont :

- La diffraction des rayons x.
- Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

II – DIFFRACTION DES RAYONS X

II – 1 – Préparation des échantillons des kaolins pour la diffraction des rayons X

Nous avons réalisé des enregistrements de diffraction RX sur nos kaolins à l'aide d'un diffractomètre Siemens Advanced D8 (Figure 16). Pour cela, nous avons suivi différentes étapes. En premier lieu, un broyage de la poudre a été effectué pour rendre les grains homogènes. La poudre est ensuite déposée sur le porte échantillon et pressée par une lame en verre de surface plane en évitant d'appuyer fortement sur la poudre afin d'éviter les orientations préférentielles.

Il est à noter que la préparation de l'échantillon est un paramètre essentiel à l'obtention de résultats de qualité, car les informations principales obtenues à partir des données de diffraction qui sont la position, l'intensité, la forme des raies ainsi que le fond continu dépendent des conditions dans lesquelles ont été préparés les échantillons.



Figure 16 : *Diffractomètre de type Siemens Advanced D8.*

II – 2 – Enregistrement des données de diffraction

L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement défini avec un pas de 0.02° (2θ) et un temps de comptage de trois secondes.

III – L'ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

Elle permet de mesurer les absorptions et les dégagements de quantité de chaleur qui ont lieu dans un échantillon. Ces variations de quantité de chaleur sont représentatives des modifications microstructurales.

III – 1– Schéma d'un calorimètre différentiel

Le calorimètre différentiel est de marque SETARAM DSC 131 équipé d'un processeur (Figure 17), d'une cellule de mesure et d'un traceur qui permet de suivre les séquences de précipitations et de déterminer les températures de transitions de phases.



Figure 17: L'appareil d'analyse calorimétrique différentiel de marque SETARAM (DSC) 131.

III – 2 – Principe de la méthode :

La méthode calorimétrique différentielle (DSC) est une technique précise et est utilisée pour l'étude des transformations des phases à l'état solide, la détermination des énergies d'activation et les fractions volumiques des phases qui sont proportionnelles au changement d'enthalpie. Ces dernières sont données par la mesure de l'aire de chaque pic. Toutefois, ces aires dépendent de la ligne de base de la courbe de DSC ou il n'est pas facile de la tracer de l'apparition de deux types de pics l'un endothermique lié aux processus de dissolution et l'autre exothermique lié aux processus de précipitation de ces dernières.

Les cycles thermiques appliqués pour la mesure de la DSC de notre matériau, le fluoroplastique contenant du graphite thermiquement dilaté, consistent en un chauffage de 0 à

350°C suivi d'un maintien de 1 seconde et d'un refroidissement à la même vitesse qu'au chauffage. Nous avons utilisé quatre échantillons (tableau1) ayant différents degrés de dispersion et compositions. Les mesures de la DSC ont été faites avec trois vitesses de chauffage (V=5, 10, 15°C/min).

Echantillons	20GTD60(E1)	20GTD60-100 (E2)	5GTD60-100(E3)	10GTD60 (E4)
% GTD	20	20	5	10
Dispersion	< 60 μ	60 - 100 μ	60 - 100 μ	< 60 μ

Tableau 9: Concentration et dispersion du GTD dans les échantillons.

CHAPITRE IV

**Etudes microstructurales de quelques
kaolins locaux KT_2 et DD_1 par la
methode de warren – averbach**

I – RAPPEL SUR LES METHODES D’ANALYSE MICROSTRUCTURALE

Idéalement, la diffraction des rayons X par un cristal donne des pics de diffraction aux angles correspondants. En réalité, ces pics subissent des élargissements dus aux défauts du cristal, à savoir la taille fine des cristallites, les contraintes, etc.

En étudiant les largeurs des raies, on pourrait tirer des informations sur la taille des grains, ainsi que les microdéformations induites. Il existe plusieurs méthodes permettant de les calculer. On citera la méthode de Williamson-Hall et celle de Warren-Averbach [62-65]

I – 1 – Evaluation de la taille

Pour évaluer la taille moyenne des cristallites et en cas d’absence de microcontraintes dans les échantillons, plusieurs méthodes sont utilisées.

I – 1 – 1 – La relation de Scherrer

Scherrer a montré que la taille des cristallites dans l’échantillon (lorsque ce dernier ne comporte pas de microcontraintes) varie en sens inverse de la largeur de la raie de diffraction. La relation entre ces deux grandeurs est donnée par :

$$D^f = \frac{C\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [66] \quad \text{pour des largeurs exprimées en } 2\theta$$

C est un coefficient qui peut prendre des valeurs comprises entre 0.8 et 1,39. Usuellement ce coefficient est pris égal à 1 [67] et nous avons utilisé la relation $D^f = \frac{1}{\beta^*}$ pour des largeurs exprimées en unités réciproques où :

θ : l’angle de Bragg,

D^f : la taille moyenne des grains,

λ : la longueur d’onde

β^* : est la largeur intégrale caractérisant l’élargissement, exprimé en réseau réciproque.

I – 1 – 2 – La méthode de Williamson-Hall

La méthode de Williamson-Hall consiste à tracer un diagramme donnant la variation de β^* en fonction de la variable réciproque d^* . Ce graphe, devant être une droite, donne des indications sur l’absence ou la présence des microcontraintes dans l’échantillon. La pente de la droite témoigne de la présence de ces dernières (figure 18) [68, 69].

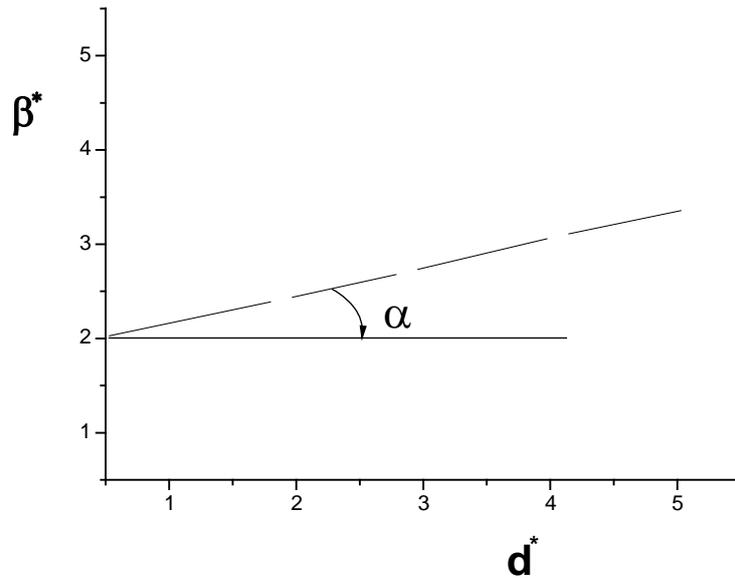


Figure 18 : *Diagramme de Williamson & Hall.*

$\beta^* = D^f + d^*$, d'où $D^f = \beta^* - d^*$ donnant la taille moyenne des grains

I - 1 - 3 - Méthode de Warren-Averbach

Si l'échantillon ne comporte pas de microcontraintes, leurs effets sur le coefficient de Fourier est nul et donc $A^D(l, s) = 1$, donc $A(l, s_n) = A^s(l)$. La pente à l'origine de la courbe donnant $A(l, s_n)$ en fonction de la longueur L des colonnes est inversement proportionnelle à la dimension apparente des cristallites suivant une direction perpendiculaire au plan (hkl) considéré (voir figure 19). Cette dimension apparente est donnée selon B. Marinkovic et al. [70 - 72] par l'équation

suivante : $\frac{1}{D_f} = \left. \frac{d A(l, s_n)}{dL} \right|_{L \rightarrow 0}$, où $L = l \Delta s$ avec $\Delta s = \lambda/2 (\sin \theta_2 - \sin \theta_1)$ et $2\theta_1$ et $2\theta_2$

sont les valeurs des angles limites qui définissent le profil.

A partir de la figure 19 ci-dessous, le point d'intersection de la pente à l'origine de la courbe avec l'axe des abscisses (L) fournit la taille D_f .

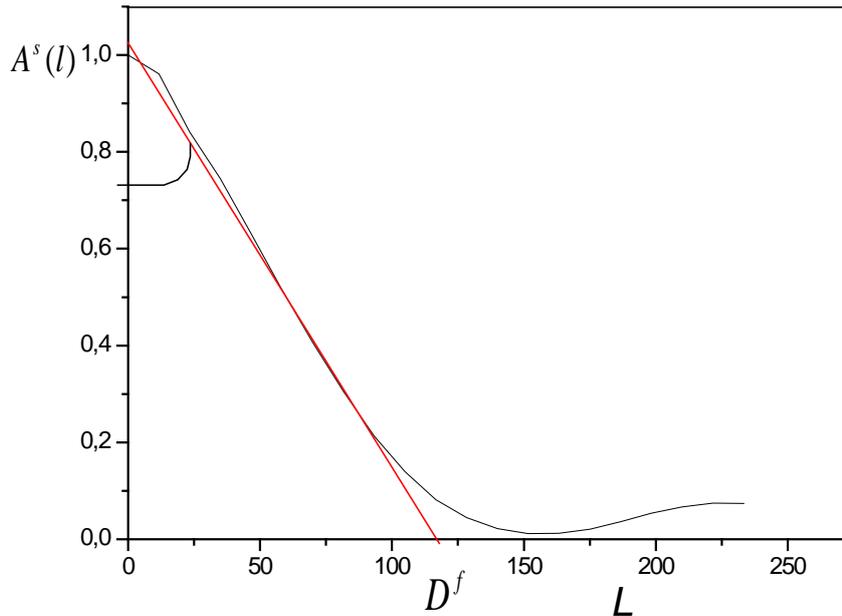


Figure 19 : Coefficients de fourier $A^s(l)$ en fonction de L .

I – 2 – Méthode d'évaluation des contraintes

Pour évaluer la contrainte des cristallites, en cas de la présence de microcontraintes et la taille dans les cristallites, deux méthodes sont utilisées.

I– 2 – 1 – Méthode de Williamson-Hall

Dans le cas de la présence de microcontraintes, la relation suivante (Williamson-Hall) est utilisée. Elle permet d'obtenir la taille moyenne des cristallites et une estimation des microcontraintes [73].

$$\beta(\cos \theta / \lambda) = (1 / D^f) + e_l (\sin \theta / \lambda) \quad e_l \text{ est la valeur associée à la contrainte.}$$

Le diagramme correspondant à cette relation (donnant β^* en fonction de d^*) est une droite dont la pente représente la valeur moyenne des microcontraintes et dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne la taille moyenne des cristallites.

I– 2 – 2 – Méthode de Warren-Averbach

La méthode la mieux adaptée pour la séparation de l'effet de taille et de l'effet de contraintes est celle de Warren-Averbach. Rappelons que cette méthode est basée sur l'utilisation des données de la forme non pas d'une seule raie, mais de plusieurs raies d'une même famille de plans correspondant à différents ordres de réflexion. Les données du profil sont exprimées en fonction des coefficients réels de Fourier $A(l, s)$ et les relations entre la valeur moyenne des microcontraintes et les différents coefficients sont :

$$\ln A(l, s) = \ln A^s(l) - 2\pi^2 l^2 s^2 \langle e_l^2 \rangle \quad \text{C'est-à-dire : } \langle e_l^2 \rangle = \frac{\ln A(l, s_2) - \ln A(l, s_1)}{2\pi^2 (s_1 - s_2)^2 l^2}$$

Les coefficients $A^s(l)$ qui s'obtiennent de cette relation, permettent d'avoir la taille moyenne des cristallites. La grandeur s est égale à la variable réciproque.

II – OBTENTION DU PROFIL INSTRUMENTAL

II – 1 – Standard utilisé

En vue d'obtenir le profil instrumental de notre diffractomètre, de marque Advanced D8, nous avons utilisé le quartz comme standard. Le spectre de diffraction des rayons X est représenté sur la figure 20.

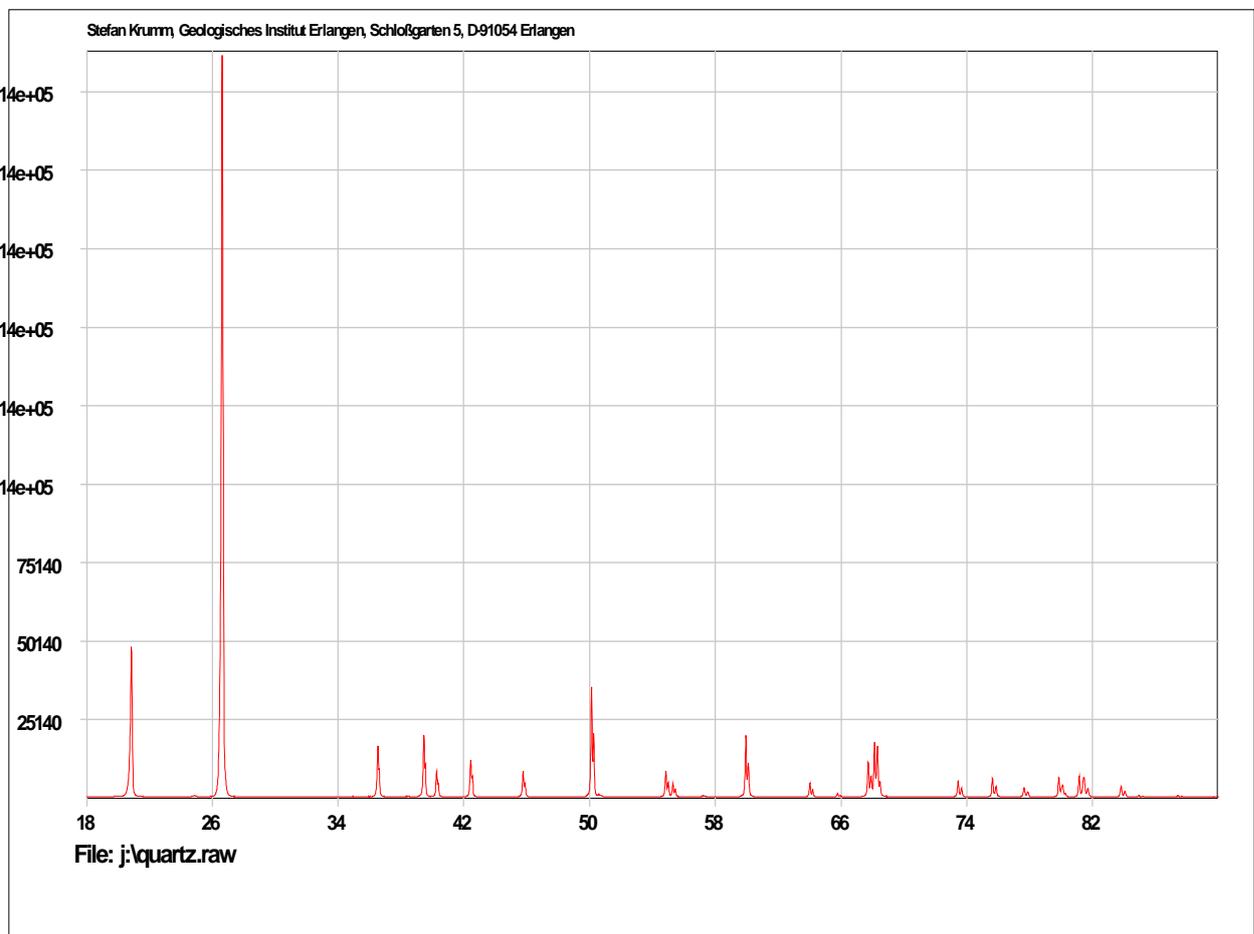


Figure 20: Diagramme de diffraction X du quartz.

II – 2 – Décomposition du diagramme du quartz

Les résultats de la décomposition du profil instrumental utilisé est un cristal de quartz dont le spectre de diffraction sont regroupés dans le tableau 10.

h	k	l	$2\theta_{g\text{ Bragg}}$	$2w_g$	β_g	Φ_g
1	0	0	20.843	0.051	0.069	0.739
1	0	1	26.631	0.055	0.066	0.833
1	1	0	36.529	0.050	0.059	0.847
1	1	1	40.276	0.059	0.070	0.843
2	0	0	42.440	0.065	0.077	0.844
1	1	2	50.126	0.070	0.085	0.823
0	0	3	54.854	0.071	0.083	0.855
2	1	1	59.947	0.072	0.088	0.818
1	1	3	64.019	0.080	0.096	0.833
2	0	3	68.133	0.079	0.095	0.831
1	0	4	73.461	0.089	0.102	0.795
2	1	3	79.884	0.097	0.119	0.815
3	1	0	81.471	0.121	0.141	0.858
3	1	1	83.803	0.123	0.149	0.825
3	1	2	90.793	0.131	0.160	0.819
1	0	5	94.633	0.121	0.146	0.829

Tableau 10 : Paramètres des différents pics du diffractogramme X du quartz.

II – 3 – Correction de Lorentz-polarisation des profils de raie

Pour exploiter les résultats, nous avons voulu voir l'effet de l'application de la correction Lorentz-polarisation, nous avons choisi de faire la correction sur une douzaine de pics des kaolins DD1 et KT2. Nous avons remarqué que les pics restent quasiment inchangés après correction Lorentz-polarisation à l'exception du premier pic de chaque diffractogramme lequel présente des différences dans une petite partie au début du pic.

La figure 21 représente le premier pic (110) du kaolin DD1 où on voit la différence au début du pic et un autre pic (200) où on voit la bonne superposition du pic corrigé et du pic non corrigé.

De même, sur la même figure on voit le premier pic du diffractogramme de KT2 (pic (002)) où la différence est visible au début du pic et un deuxième pic (101) où on voit l'effet négligeable de la correction de Lorentz-Polarisation.

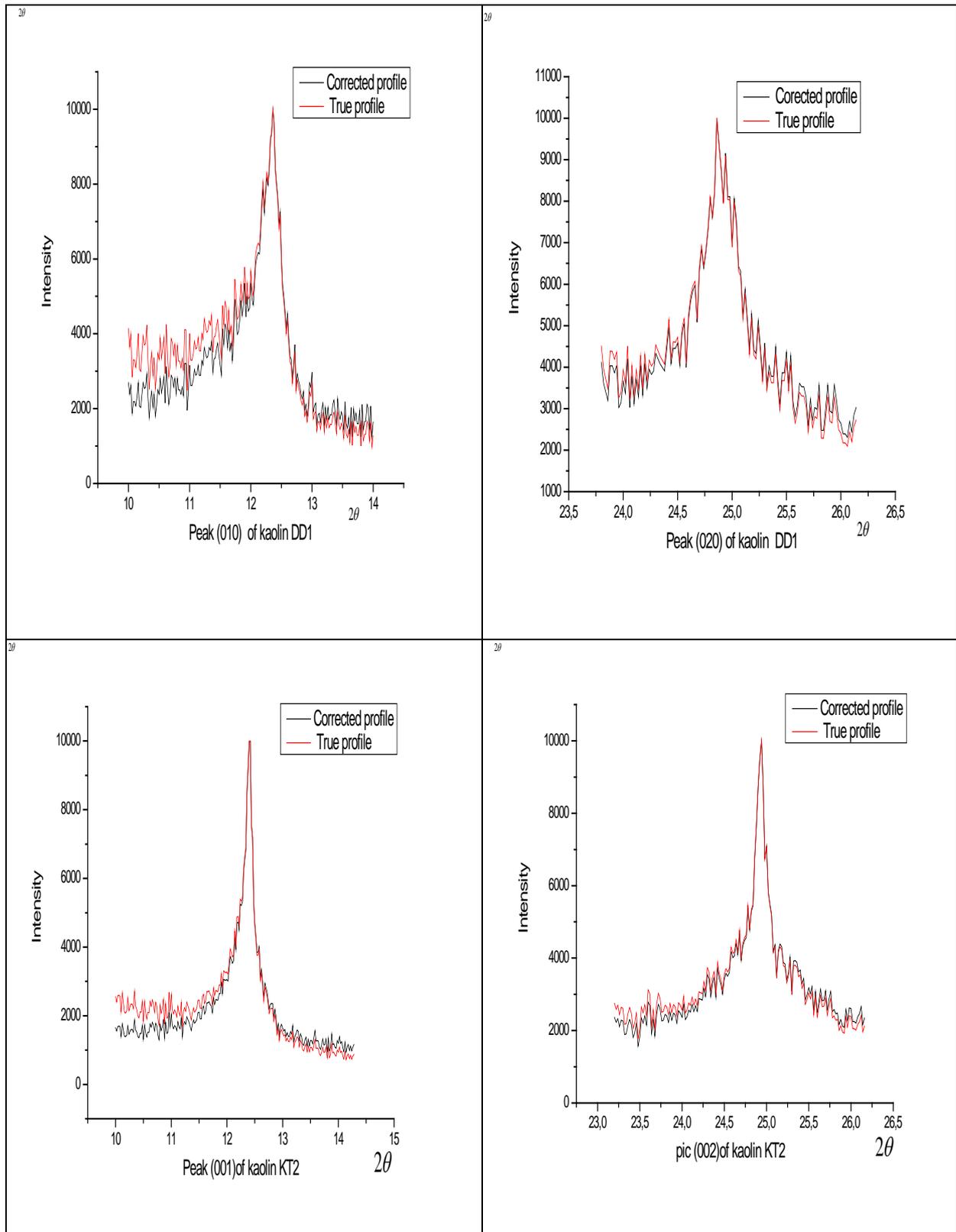


Figure 21 : Effet de la correction Lorentz-polarisation sur quelques pics des kaolins DD1 et KT2[66].

III – MICROSTRUCTURE DU KAOLIN DD1

III –1 – Obtention des données de diffraction

Le kaolin de Djebbel-Debbagh que nous appellerons kaolin DD1, dans sa forme la plus pure contient principalement la kaolinite $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ et l'halloysite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$. La composition chimique de ce kaolin est donnée dans le tableau 11.

	SiO_2	Al_2O_3	Total impuretés
Kaolin DD1	55	44,5-45	<1

Tableau 11 : Composition chimique du kaolin DD (% en poids) [31]

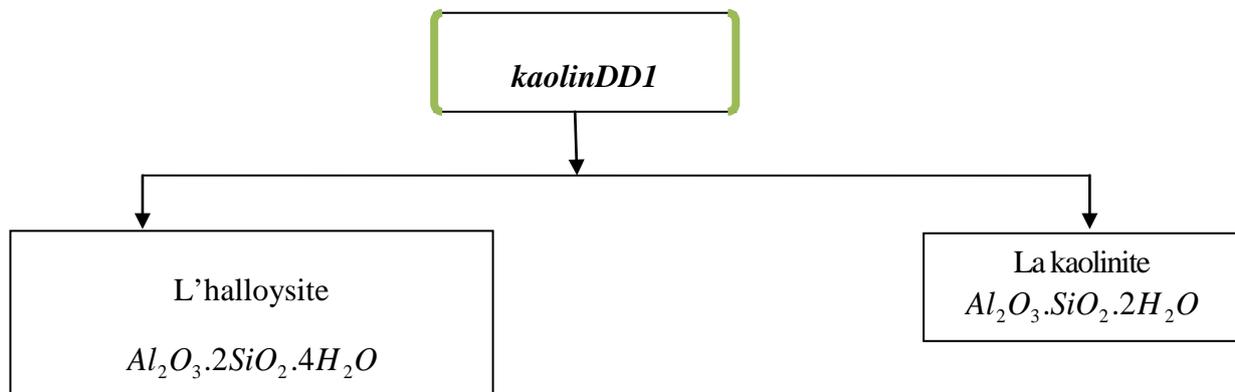


Figure 22 : Les différentes phases existantes dans le kaolin DD1.

III – 2 – Les différents plans de diffraction des phases existantes dans le kaolin DD1

L'analyse qualitative par diffraction des rayons X a permis, à partir des plans diffractants, de mettre en évidence la présence des deux phases cristallines principales suivantes :

phase	(hkl)	2θ
L'halloysite	(110)	19.90
	(200)	35.02
La kaolinite	(001)	12, 36
	(200)	36.06
	(131)	39.30
La kaolinite + L'halloysite	(002)	25 ,00

Tableau 12 : Les plans de diffraction des deux phases principales de DD1.

III –3 – Diffractogramme des kaolins étudiés

Les spectres de diffraction de RX ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre de poudre classique. Il faut signaler que les données ont été relevées point par point sur les diffractogrammes. Les diagrammes de diffraction des rayons X de DD1 sont représentés sur la figure 23.

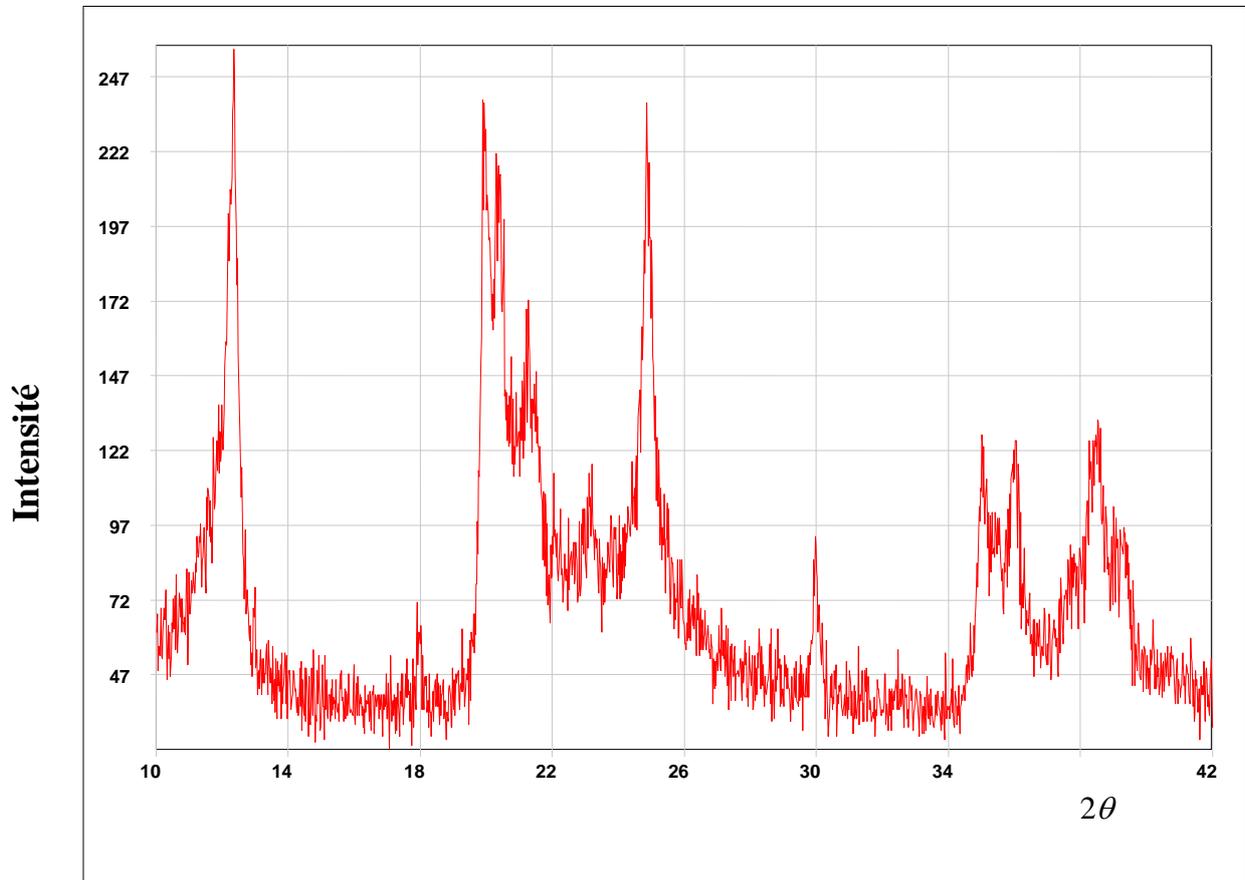


Figure 23 : *Spectre de diffraction RX du kaolin DD1* [66].

III – 4 – Traitement des données de diffraction du kaolin DD1

III – 4 – 1 – Calcul du profil vrai des pics de diffraction

Les données étant issues d'un relevé point par point. Elles ne correspondent pas au schéma utilisé par la méthode LWL.

Les largeurs intégrales des échantillons et du standard ont été extraites par les deux logiciels *WinFit* (S. Krumm, version 97[74]) et *WinPlotr* (Rodriguez-Carvajal & Roisnel, version 2006 [75]).

Les paramètres de profils obtenus pour les différents kaolins DD1 sont consignés dans le tableau 13.

$2\theta_M$	12.36	24.86	35.02	36.06	39.30
I_{\max}	104	140	53	69	123
Surface (s)	63	98	24	32	64
FWHM (2ω)	0.428	0.408	0.249	0.409	0.471
Largeur intégrale β	0.602	0.698	0.448	0.467	0.423
Exposant - gauche	0.203	0.777	0.992	0.257	0.152
Exposant - droit	0.216	0.800	0.890	0.254	0.131
FWHM -.gauche	0.212	0.202	0.123	0.203	0.229
FWHM - droite	0.216	0.206	0.126	0.206	0.242
β - gauche	0.300	0.340	0.227	0.247	0.211
β - droite	0.302	0.358	0.221	0.220	0.212

Tableaux 13 : Les paramètres de profil obtenus pour le kaolin DD1.

L'application de la méthode de LWL fournit le profil vrai de la fonction. Les figures 24, 25, 26 et 27 représentent les profils correspondant aux pics situés respectivement aux angles

$2\theta = 12,36^\circ$, $2\theta = 24,86^\circ$, $2\theta = 35,02^\circ$ et $2\theta = 39,30^\circ$.

20

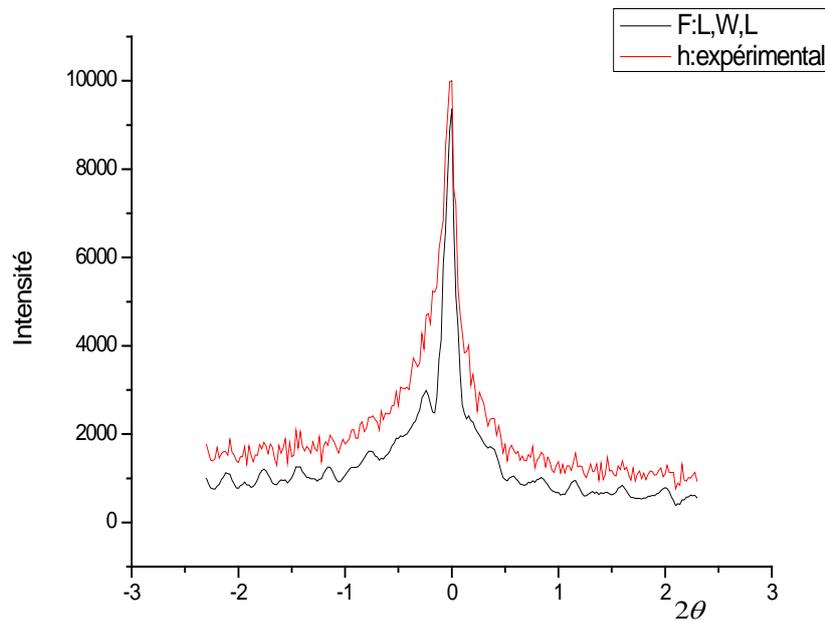
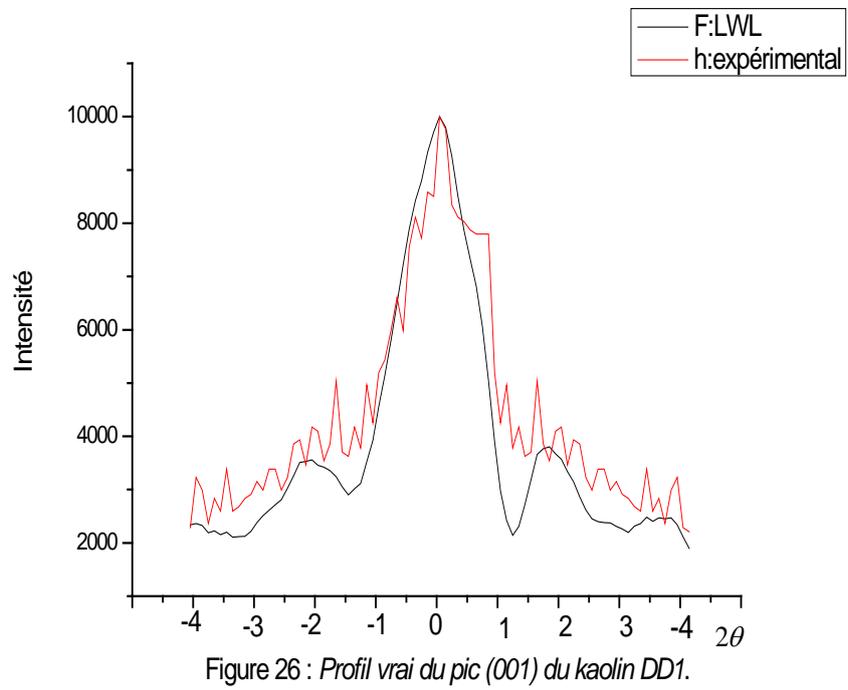
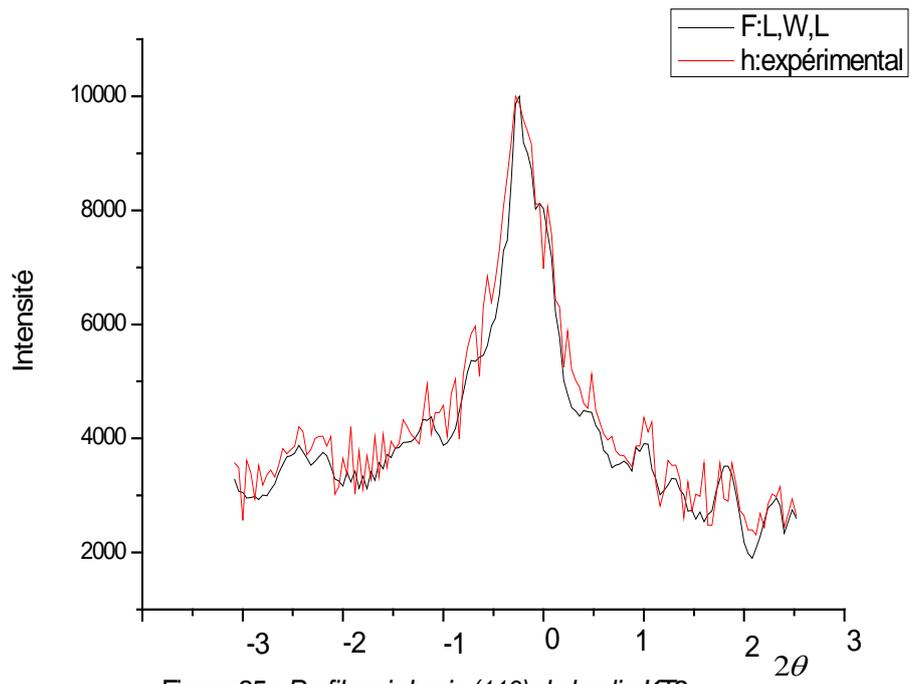
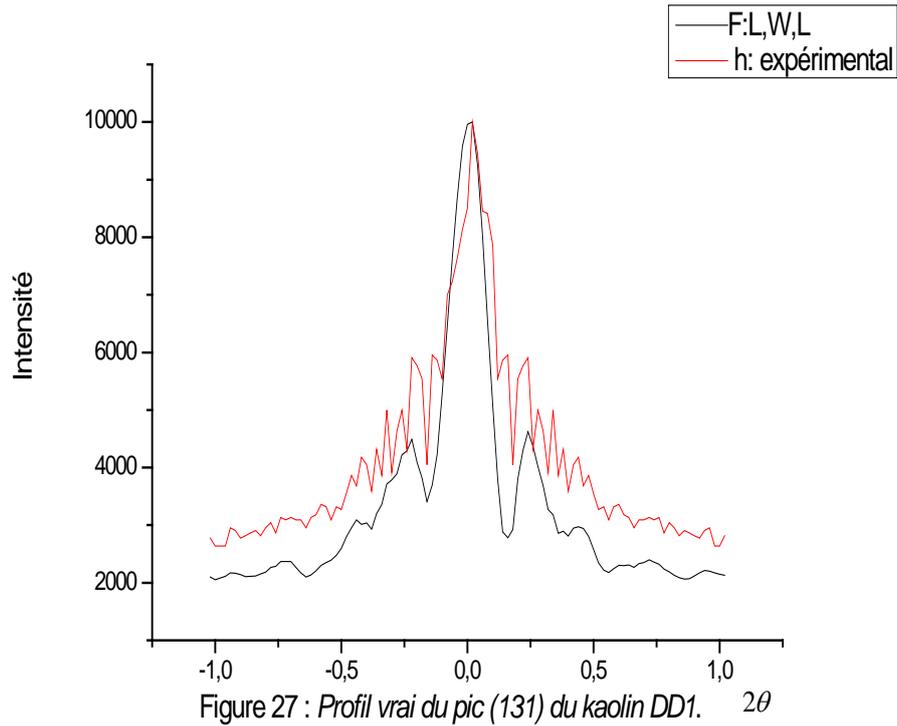


Figure 24 : Profil vrai du pic (001) du kaolin KT2.





III – 4 – 2 – Représentation du diagramme Williamson-Hall de DD1

Le diagramme de Williamson-Hall du Kaolins DD1 est donné sur la figure 28. Nous représentons les valeurs de $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda$ en fonction de $d^* = \sin \theta / \lambda$. On remarque que la courbe est une droite et que la pente présente une valeur qui est négative. La valeur négative de cette pente est vraisemblablement due à la précision des données (obtention des données de diffraction, fitting, éloignement du dernier point sur la figure,...). Nous déduisons donc qu'il n'y a pas de contraintes substantielles dans les cristaux de kaolinite dans le kaolin DD1.

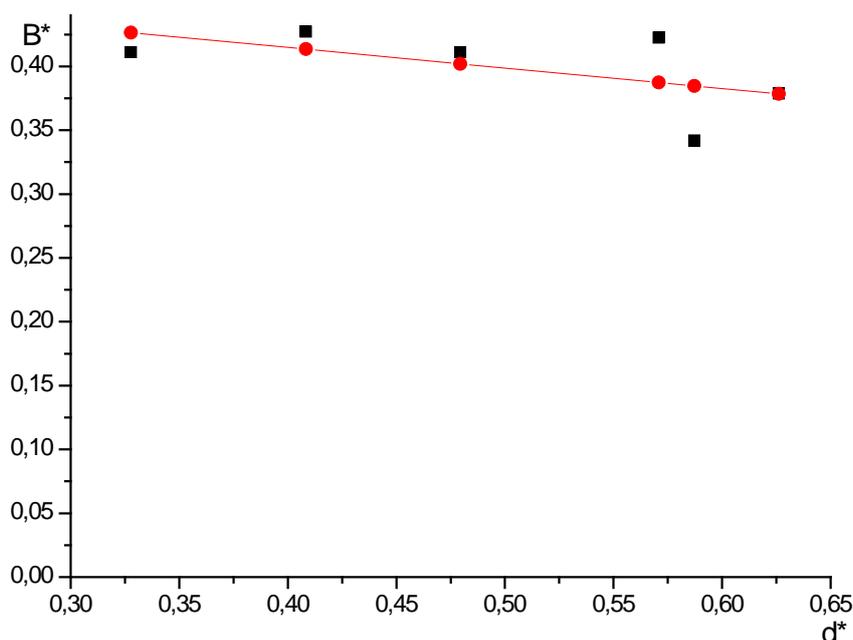


Figure 28 : *Diagramme de Williamson-Hall du kaolin DD1.*

III – 4 – 3 – Evaluation de la taille des cristallites dans le Kaolins DD1

III – 4 – 3 – 1 – *Utilisation de la Méthode de Warren et Averbach*

La taille des cristallites a été également déterminée à partir des coefficients de Fourier du profil vrai des pics de diffraction. Les tableaux 14 et 15 donnent les coefficients de Fourier (réels et imaginaires) de quelques pics de Kaolin DD1.

On remarque que les valeurs des coefficients imaginaires sont très faibles pour tous les kaolins, comparés aux valeurs des coefficients réels. Cela signifie que les pics présentent une bonne symétrie, chose qui peut être aisément observée sur les figures représentant les profils des deux pics donnés en exemple pour les kaolins DD1 sur les figures 7 et 8.

Pic (011)		Pic (200)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$	$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	0000000E+00	.1000000E+01	0000000E+00
.7213349E+01	.27765461E-02	.6657595E+01	-.65282542E-01
.4426698E+01	.50357127E-02	.3315190E+01	-.13136083E-00
.3898236E+01	.65382854E-02	.2788931E+01	-.16854689E-00
.2123441E+01	.73370588E-02	.1199883E+01	-.16958554E-00
.1888388E+01	.76197681E-02	.2402091E+01	-.14059898E-00
.7719811E+01	.75770399E-02	.5200167E+01	-.10286009E-00
.8699849E+01	.73513230E-02	.7732586E-02	-.58189917E-01
.2662729E+02	.70347289E-02	.3411984E+01	-.17125518E-01
.2669757E+02	.66821254E-02	.5225310E+01	.15287238E-01
1684425E+01	.63243662E-02	.1604483E+01	.37150034E-01
.1509802E+01	.59778366E-02	.4560167E+01	.40478417E-01
.2106154E+01	.56505336E-02	.1819469E+01	.29900067E-01
.1123915E+01	.53457214E-02	.8670044E+01	.11284199E-01
.1281365E+01	.50640688E-02	.2266450E+02	-.10220651E-01
.6821906E+01	.48048782E-02	.4911071E+01	-.26751207E-01
.3791541E+01	.45667843E-02	.5644365E+02	-.34880983E-01
.1686873E+00	.43481461E-02	.1392028E+01	-.30561054E-01
.1347159E+00	.41472616E-02	.1471790E+01	-.22374747E-01
.1121189E+00	.39624820E-02	.4941288E+02	-.13858164E-01
.1197496E+00	.37922674E-02	.1233843E+01	-.11553405E-01
.1142096E+00	.36352100E-02	.1411455E+01	-.14094014E-01
.8462162E+01	.34900393E-02	.1546560E+01	-.17683724E-01
.5831496E+01	.33556174E-02	.2903888E+01	-.20686356E-01
.3577844E+01	.32309307E-02	.8700280E+01	-.20140619E-01
.7504172E+01	.31150779E-02	.8654473E+02	-.12720158E-01
.1763884E+01	.30072593E-02	.1224985E+01	-.46825736E-02
.1163823E+01	.29067649E-02	.8984582E+02	.12294838E-02
.1533883E+01	.28129651E-02	.5769630E+01	.44654069E-02
.2308613E+01	.27253005E-02	.6249993E+02	.33760167E-02
.1222683E+01	.26432744E-02	.6723993E+02	.52552703E-03
.3937580E+02	.25664449E-02	.2436966E+02	-.87735039E-02
.1483849E+01	.24944189E-02	.4905039E+01	-.19749669E-01
.2096225E+01	.24268464E-02	.1092780E+02	-.30056666E-01
.6587378E+02	.23634159E-02	.4101229E+02	-.37860250E-01
.2517184E+02	.23038497E-02	.1290138E+02	-.31592308E-01
.4237583E+02	.22479007E-02	.3165402E+01	-.16495596E-01
.2140525E+02	.21953494E-02	.1305752E+01	-.45220467E-03
.5046648E+02	.21460008E-02	.2705994E+03	.14385686E-01
.2389130E+02	.20996824E-02	.1463735E+01	.19414703E-01
.5732070E+02	.20562419E-02		

Tableau 14 : Coefficients de Fourier réels $A(l, s_n)$ et imaginaires $B(l, s_n)$ du Kaolin DDI.

Pic (110)		Pic (131)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$	$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	0000000E+00	.1000000E+01	.0000000E+00
.2659770E+00	.2662233E-01	.77051103E+00	.68984069E-01
.8547185E+00	.1316533E+00	.54102205E+00	.35798081E+00
.6174080E-01	.7504670E-01	.32802604E+01	.37768012E+00
.1217720E+00	-.3902220E-01	.39972304E+00	.10276079E+00
.7517096E-01	-.7987119E-02	.34195058E+00	-.17050788E-01
.1306634E+00	-.1122668E+00	.27779907E+00	-.16507083E+00
.2110279E-02	-.2775192E-01	.21604808E+00	-.18127009E+00
.5121675E-02	-.9495185E-01	.10376071E+00	-.23185054E+00
.1017312E+00	-.3325284E-01	.55593006E-01	-.22272016E+00
.1000812E+00	-.8658554E-01	.74876097E-01	-.22290756E+00
.8370709E-01	-.9486152E-01	10699095E+00	-.20962308E+00
.2210084E-01	-.8754970E-01	.21401970E+00	-.15145065E+00
.6705534E-01	-.1304414E+00	.20443030E+00	-.51130665E-01
.1806474E+00	-.2007645E+00	.22663405E+00	-.12850602E-02
.1397217E-01	-.3811164E-01	.39179003E-01	-.13420006E+00
.1134218E+00	-.8586620E-01	.15668058E+00	-.10164025E+00
.1081169E+00	-.1951160E+00	.15530401E+00	-.12877002E-01
-.6127156E-01	-.6595352E-02	.16610709E+00	.50852109E-02
.2862354E-01	.1502674E-01	.1333 2 0 6E+00	.62615081E-01
.5669265E-01	-.2836338E-02	.27765461E-02	-.61123191E-01
-.4429773E-01	.1025566E-01	.50357127E-02	-.69643577E-01
.2958633E-01	.1549043E-01	.65382854E-02	-.60836014E-01
.2240149E-01	-.5372117E-01	.73370588E-02	-.51186645E-01
.1990571E-02	-.5285783E-01	.76197681E-02	-.43397857E-01
.7490782E-01	-.2177702E-01	.75770399E-02	-.37380490E-01
.2727745E-01	-.4206059E-01	.73513230E-02	-.32705280E-01
.3575089E-01	-.9202446E-01	.70347289E-02	-.29010415E-01
.7204620E-01	-.6231131E-01	.66821254E-02	-.26035546E-01
.1468902E-01	-.1790749E-01	.63243662E-02	-.23598496E-01
.7619426E-01	.3836333E-01	.59778366E-02	-.21571094E-01
-.3626508E-01	.2240520E-01	.56505336E-02	-.19861751E-01
.2306534E-01	.3255310E-01	.53457214E-02	-.18403813E-01
.2890480E-01	-.1485712E-01	.50640688E-02	-.17147893E-01
.1535148E-01	.3006694E-02	.48048782E-02	-.16056773E-01
.1665282E-01	-.1379033E-02	.45667843E-02	-.15101982E-01
.1431028E-01	-.1690281E-05	.43481461E-02	-.14261446E-01
.1665372E-01	.1382701E-02	.41472616E-02	-.13517853E-01
-.1535061E-01	-.3010823E-02	.39624820E-02	-.12857501E-01
.2890055E-01	.1486124E-01	.37922674E-02	-.12269463E-01
.2307088E-01	-.3255456E-01		
-.3626788E-01	-.2240215E-01		
.7618973E-01	-.3836791E-01		
.1469817E-01	.1791099E-01		
-.7204818E-01	-.6231362E-01		
.3574463E-01	.9201738E-01		
.2728458E-01	.4206792E-01		
.2177311E-01	-.7490740E-01		
.5285829E-01	-.1995213E-02		
.5372167E-01.	.2240133E-01		

Tableau 15 : Coefficients de Fourier réels $A(l, s_n)$ et imaginaires $B(l, s_n)$ du Kaolin DD1.

Les figures 29, 30 et 31 représentent la variation des coefficients de Fourier en fonction de L (nombre harmonique).

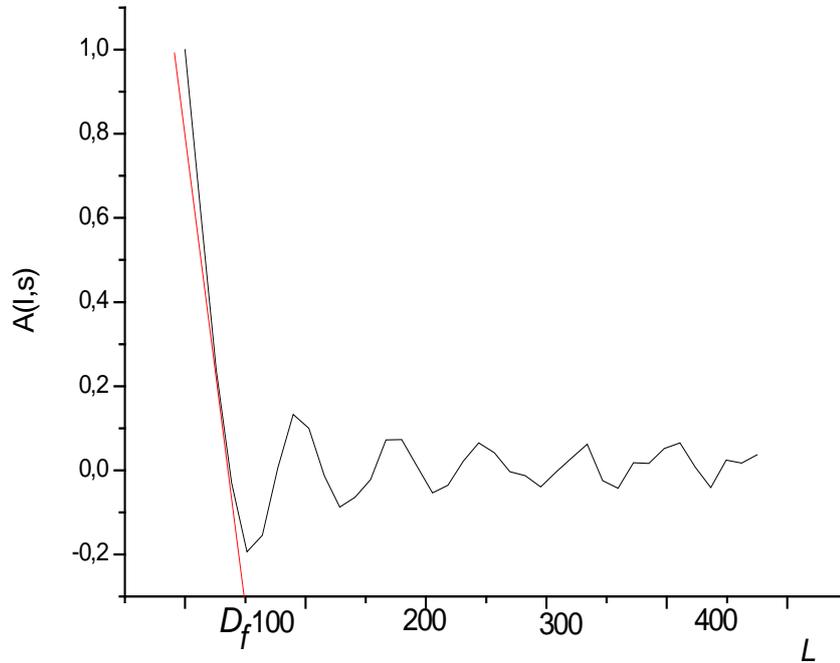


Figure 29 : Variation des coefficients réels de Fourier du pic (200) en fonction de L .

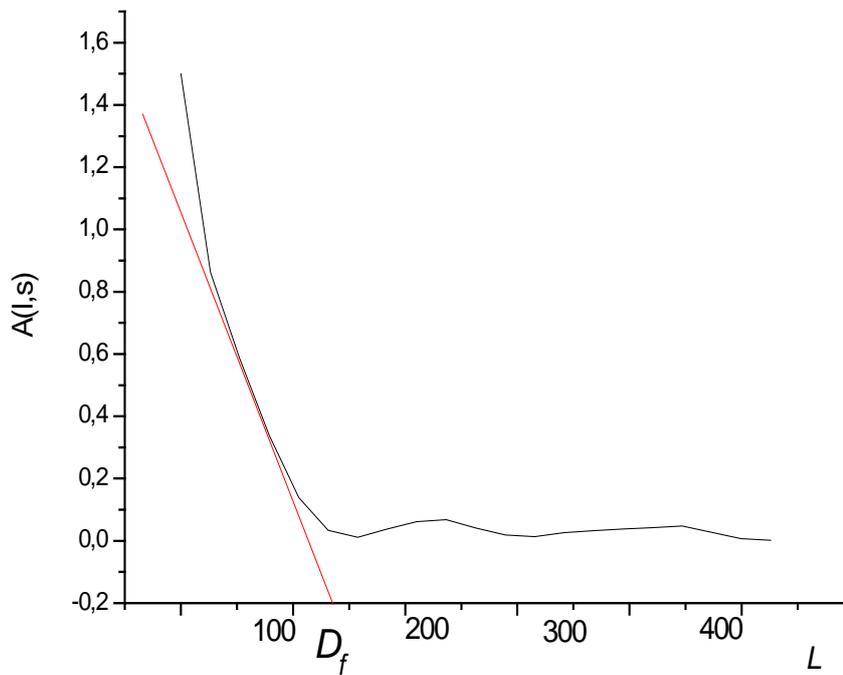


Figure 30 : Variation des coefficients réels de Fourier du pic (001) en fonction de L .

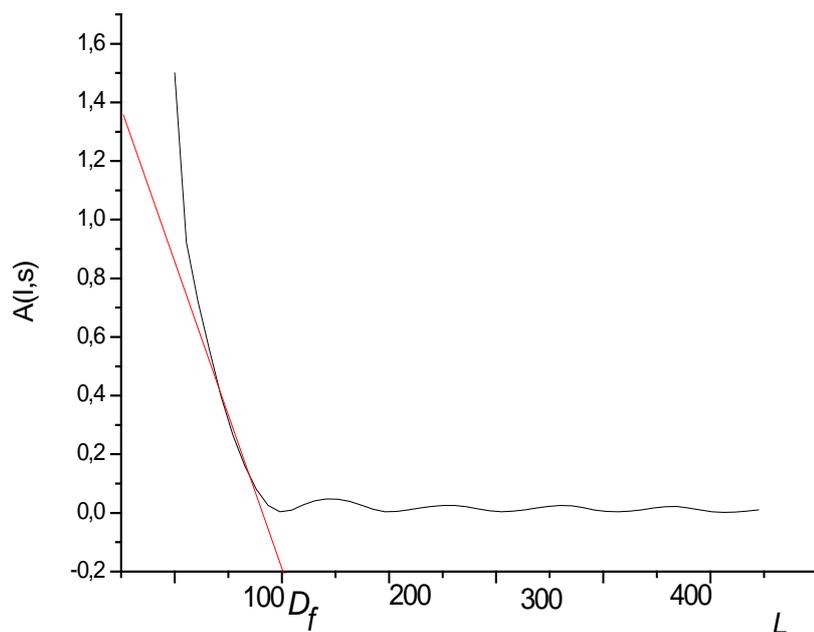


Figure 31 : Variation des coefficients de Fourier réels du pic (131) en fonction de L .

Pic	D_f (Å)
(200)	99
(001)	130
(131)	104
Taille moyenne $\langle D \rangle = 111$	

Tableau 16 : La taille des cristallites du kaolin DD1 à partir des différents pics de diffraction.

III – 4 – 3 – 2 – Utilisation de la relation de Scherrer

Rappelons la relation de Scherrer :

$$D = \frac{C\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Les valeurs obtenues pour la taille des cristallites des kaolins DD1 étudiés sont reportées dans le tableau 17.

Les Pics	D_f (Å)
(200)	144
(001)	115
(131)	116
Taille moyenne $\langle D_f \rangle = 125$ Å	

Tableau 17 : La taille des cristallites du kaolin DD à partir des différents pics de diffraction.

III – 4 – 3 – 3 – Utilisation du diagramme de Williamson & Hall

A partir du diagramme de Williamson-Hall, nous tirons la valeur moyenne de la taille des cristallites. La valeur trouvée pour cette taille est :

$$D_f = 118 \text{ (Å)}.$$

Comme on peut le remarquer, les trois résultats obtenus à partir des trois méthodes sont suffisamment proches :

- Par la relation de Scherrer : $D_f = 125$ Å.
- Par le diagramme de Williamson – Hall : $D_f = 118$ Å.
- Par la méthode de Warren & Averbach : $D_f = 111$ Å.

III – 4 – 4 – Distribution des tailles dans la kaolinite présente dans DD1

Une étude de la distribution des tailles de la phase principale du kaolin DD1 a été estimée à partir de la dérivée seconde de la courbe $A^s(l)$ en fonction du nombre harmonique L . Nous avons utilisé un polynôme de second degré pour faire les calculs. Nous donnons dans le tableau suivant uniquement les tailles les plus répandues (les tailles dominantes).

Pics	Taille dominante (Å)
(001)	32
(200)	35
(131)	40

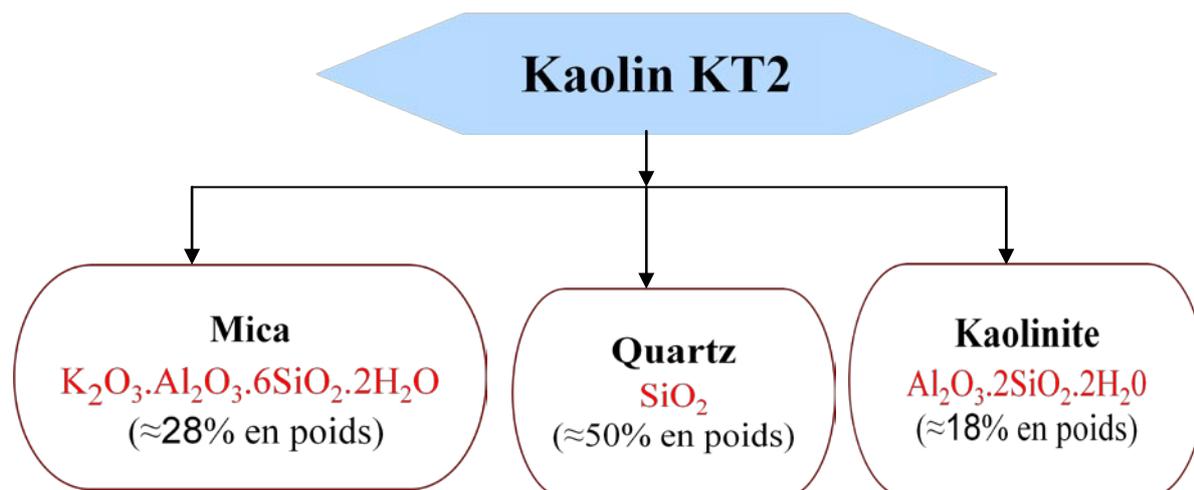
Tableau 18 : Taille dominante de la phase principale du kaolin DD1.

IV – ANALYSE MICROSTRUCTURALE DU KAOLIN KT2

IV –1 – Obtention des données de diffraction

Le kaolin de Tamazert, formé en gisement primaire à partir d'un feldspath orthose, contient, à côté de l'hydrosilicate d'alumine (kaolinite), des débris importants de roches primaires (quartz, mica, feldspath) et des impuretés d'oxydes métalliques, comme par exemple la limonite (hydroxyde de fer).

Le kaolin de Tamazert est utilisé pour l'élaboration des gazettes réfractaires et comme garnissage de protection dans les fours de cimenteries.



Figurier 32 : Différentes phases existantes dans le kaolin KT2

IV – 2 – Les différents plans de diffraction des phases existantes dans le kaolin KT2

De la même manière que pour le kaolin DD1, l'analyse qualitative par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la présence, dans le kaolin KT2, des phases cristallines suivantes regroupées dans le tableau 19.

Phase	(hkl)	2θ
Kaolinite	(001)	12.40
	(002)	24.94
	(003)	38.52
Quartz	(101)	26.66
Quartz+ kaolinite	(201)	20,88
Mica+kaolinite	(011)	35.00
Mica	(002)	19.88

Tableau 19 : Les plans de diffraction des phases présentes dans KT2

IV-3 – Diffractogramme des kaolins étudiés

Les spectres de diffraction de RX ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre de poudre classique. De la même manière, les données de diffraction ont été relevées point par point sur des diffractogrammes, les diagrammes de diffraction des rayons RX pour le kaolin KT2 sont représentés sur la figure 33.

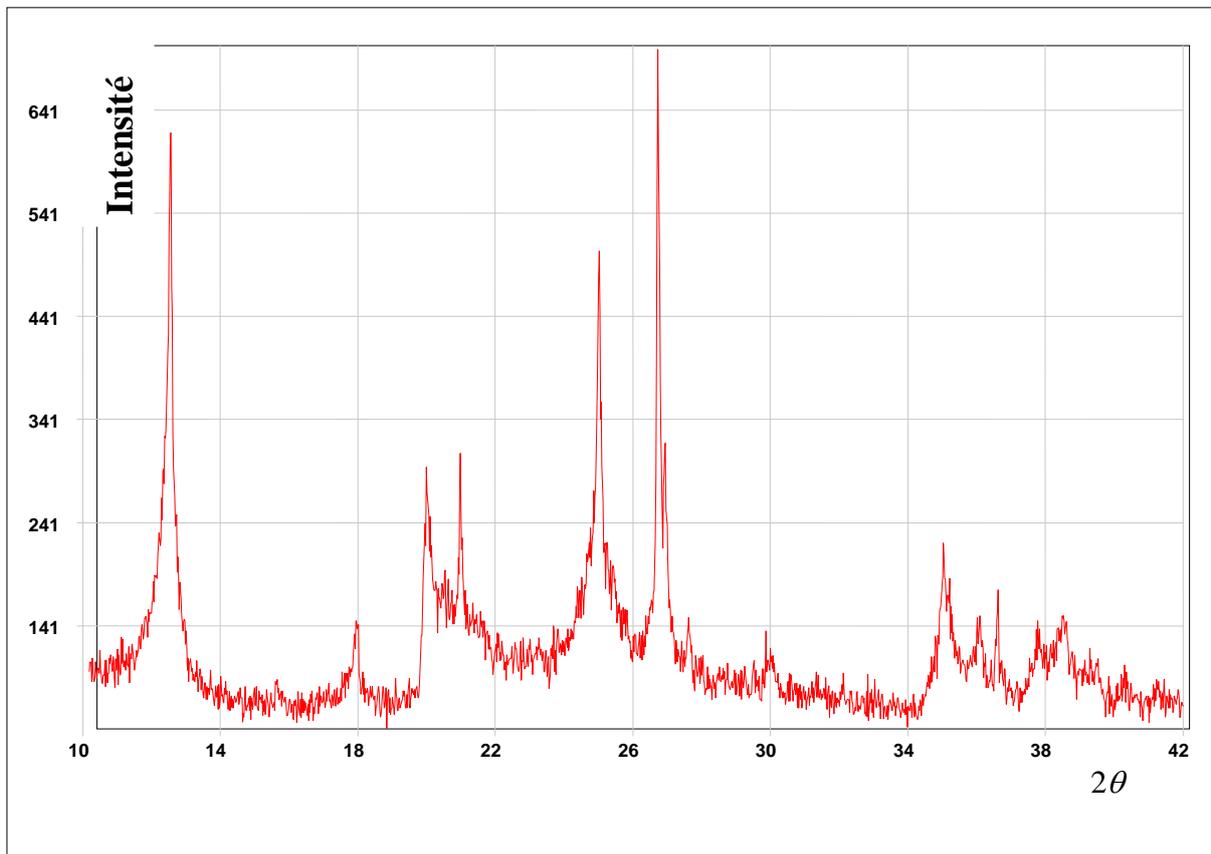


Figure 33: *Spectre de diffraction RX du kaolin KT2 [66].*

IV – 4 – 1 – Calcul du profil vrai des pics de diffraction

L'intensité maximale et la largeur intégrale de l'échantillon du kaolin KT2 et du standard ont été extraites par les deux logiciels *WinFit* et *WinPlotr*, de la même manière que pour le kaolin DD1.

Les résultats de la décomposition sont reportés dans le tableau 20.

$2\theta_M$	12.40	19.88	20.88	24.94	26.66	35.00	38.52
I_{\max}	111	115	176	175	241	69	150
Surface (u. a)	99	30	90	102	71	32	267
FWHM (2ω)	0.600	0.198	0.304	0.390	0.256	0.409	0.249
Largeur intégrale β	0.897	0.258	0.498	0.582	0.294	0.467	0.778
Exposant – gauche	0.154	0.253	0.445	0.148	0.099	0.817	0.592
Exposant – droite	1.150	1.019	0.800	0.143	0.101	0.814	0.600
FWHM - gauche	0.290	0.097	0.150	0.192	0.127	0.213	0.123
FWHM- droite	0.310	0.101	0.154	0.198	0.129	0.196	0.126
β - gauche	0.458	0.128	0.254	0.290	0.146	0.237	0.386
β - droite	0.439	0.130	0,244	0.292	0.148	0.230	0.392

Tableaux 20 : Les paramètres de profil obtenus pour les kaolins KT2.

L'application de la méthode de LWL fournit le profil de la fonction vrai. Les figures 34, 35, 36 et 37 représentent les profils correspondant aux pics situés respectivement aux angles $2\theta = 12,40^\circ$, $2\theta = 24,94^\circ$, $2\theta = 35^\circ$ et $2\theta = 38,52^\circ$.

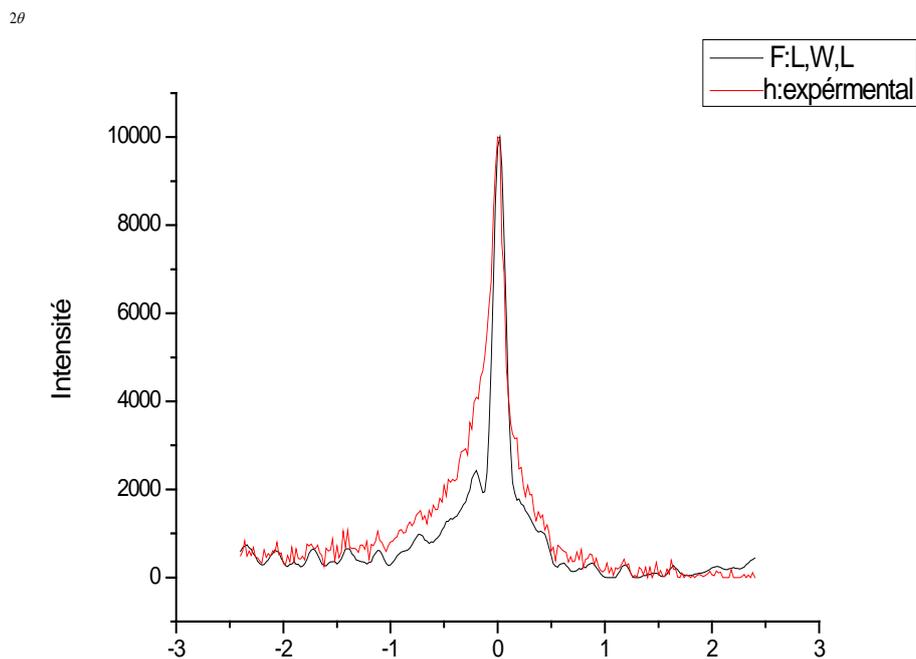


Figure 34 : Profil vrai du pic (001) du kaolin KT2.

2θ

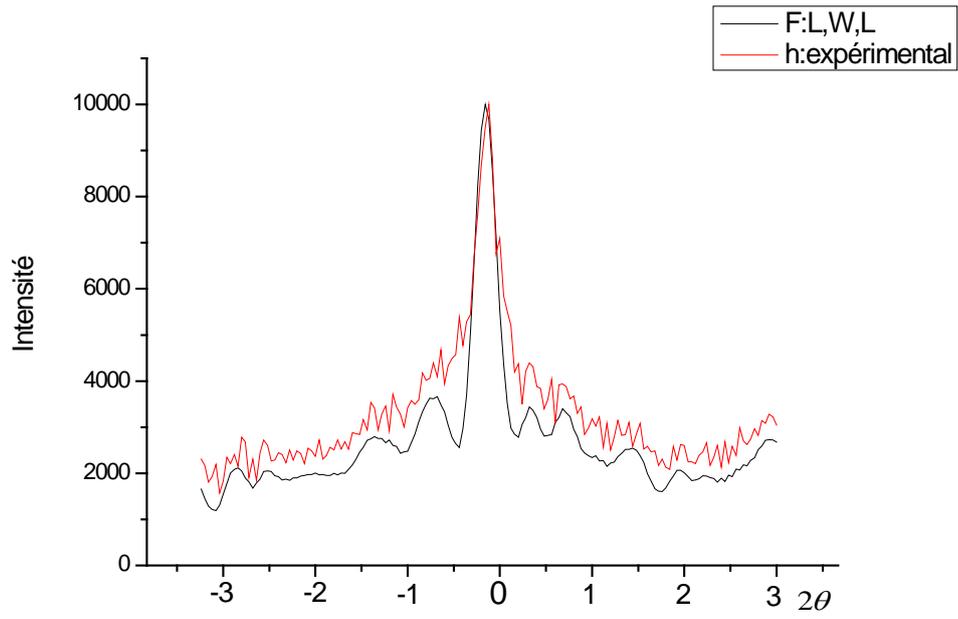


Figure 35 : Profil vrai du pic (002) du kaoliniteKT2.

2θ

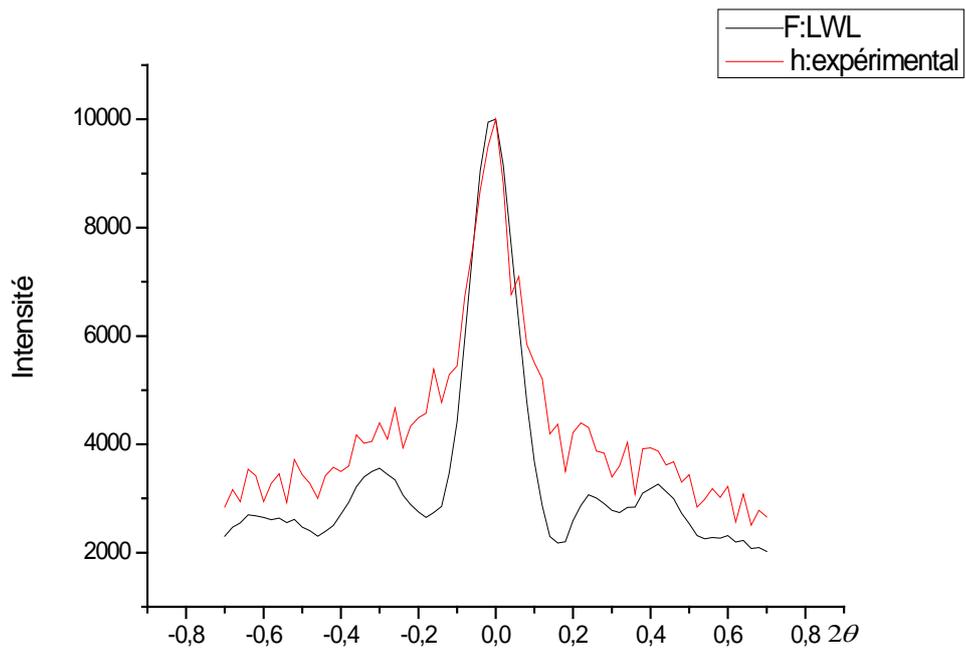


Figure 36 : Profil vrai du pic (101) du kaoliniteKT2.

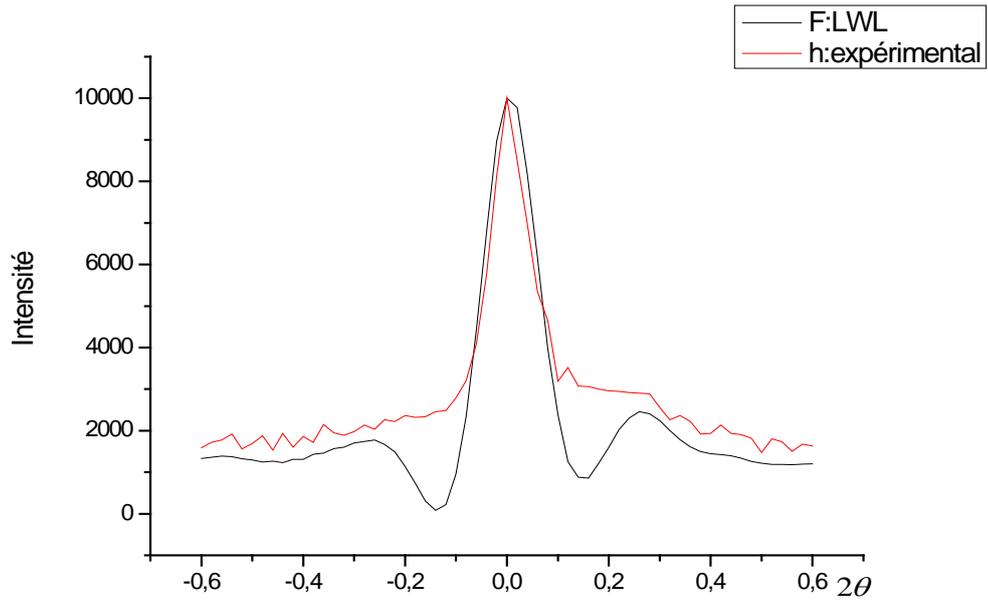


Figure 37 : Profil vrai du pic (003) du kaolin KT2.

IV – 4 – 2 – Représentation du diagramme Williamson-Hall de KT2

La figure 38 représente le diagramme de Williamson-Hall du Kaolin KT2. On observe que la courbe est une droite de pente non nulle témoignant de l'existence de microcontraintes dans l'échantillon.

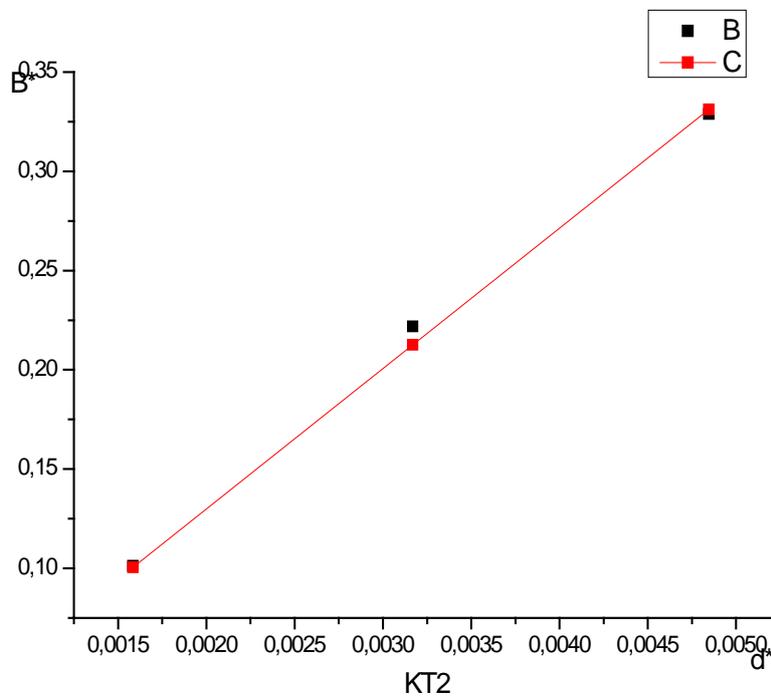


Figure 38 : Diagramme de Williamson-Hall du kaolin KT2.

IV – 4 – 3 – Evaluation de la taille des cristallites et des contraintes cristallites dans le Kaolin KT2

IV – 4 – 3 – 1 – *Evaluation des contraintes*

IV – 4 – 3 – 1 – 1 – Par la méthode de Warren et Averbach

Les valeurs des coefficients de Fourier (réels et imaginaires) du profil vrai des pics de diffraction sont reportées dans les tableaux 21 et 22.

Pic (002)		Pic (001)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$	$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00	.1000000E+01	.0000000E+00
.7705113E+00	.6898249E-01	.9904332E+00	.31712889E-01
.5410225E+00	.3579661E+00	.9808664E+00	.54660372E-02
.3280264E+01	.3776592E+00	.6574289E+00	.26498136E-01
.1027679E+01	.3997014E+00	.6567455E+00	.27449124E-01
.3419558E+00	-.1705568E-01	.4402471E+00	.55695322E-01
.2777997E+00	-.1650563E+00	.4693688E+00	.22430343E-01
.2160488E+00	-.1812489E+00	.3066130E+00	.17661060E-01
.1037671E+00	-.2318554E+00	.4426255E+00	.98451538E-02
.5559306E+01	-.2227216E+00	.1854831E+00	.53595288E-02
.2229756E+00	-.7487697E-01	.1827625E+00	.76452257E-02
.2096238E+01	-.1069995E+00	.3436303E+01	.28121338E-01
.1514565E+00	-.2140197E+00	.3557154E+01	.52427686E-01
.5113665E-01	-.2044303E+00	.1953108E+01	.72212219E-01
.1285602E-01	-.2266345E+00	.8950465E+02	.81854732E-01
.3917903E-01	-.1411061E+00	.1992086E+01	.52976202E-01
.1566858E+00	-.1342006E+00	.3346728E+01	.28386589E-01
.1553401E+00	-.1016425E+00	.9057643E+01	.34954725E-02
.1661709E+00	-.1287702E-01	.1248662E+01	-.54061885E-02
.1333206E+00	.5085219E-02	.6725188E+01	.60204735E-02
.1438632E+00	.6261581E-01	.3392851E+01	.38077410E-01
.1234627E+00	.8271287E-01	-.3055040E+01	.7907312E-01
1029753E+00	.5938829E-01	.2461970E+01	.1763081E+00
.9609693E+01	.4233279E-01	.1188280E+01	.1737177E+00
.9072274E+01	-.3379958E-01	.5951970E+01	.1628636E+00
.7976873E+01	-.4443190E-01	.1188022E+01	.8405174E-01
.4649786E+01	.4681242E-02	.2461597E+01	.2834109E-01
.2525250E+01	-.4817184E-01	.3055331E+01	-.3531647E-01
.1695569E+01	-.4259422E-01	.3392490E+01	.5932082E-02
.2466099E+01	-.5249358E-03	.3819629E+01	-.7724136E-02
.3183764E+01	-.2987206E-02		
.3210577E+01	-.2211442E-02		
.1202059E+01	-.2160255E-01		
.1215521E+02	-.2107343E-01		
.1356611E+01	-.1319828E-01		
.2288560E+02	-.1650717E-02		
.9377314E+02	.2071404E-02		
.2718280E+01	.5041110E-02		
.8442455E+02	.3325824E-02		
.4975513E+02	.2186376E-02		

Tableau 21 : Coefficients de Fourier réels $A(l, s_n)$ et imaginaires $B(l, s_n)$ du Kaolin KT2.

Pic (003)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00
.7281020E+00	.32115680E-01
.4562040E+00	.48139229E-01
.2546356E+00	.34374167E-01
.2724083E+00	.88149765E-02
.2682565E+00	-.70748603E-02
.2190182E+00	-.13582560E-01
.2237329E+00	-.86598365E-02
.2448603E+00	.10343511E-02
.2796311E+00	.96552945E-02
.1632435E+00	.77684723E-02
.1353199E+00	.66703824E-03
.8505445E+01	-.63971601E-02
.8939602E+01	-.85181655E-02
.3248530E+01	-.45803609E-02
.5766156E+01	.28509819E-02
.5568615E+01	.73908758E-02
.1727259E+01	.73083734E-02
.1481120E+01	.18183410E-03
.6816864E+02	-.89380331E-02
.2137052E+01	-.12079684E-01
.1390205E+01	-.35132136E-02
.8325625E+02	.11138757E-01
.1159169E+02	.19656843E-01
.8615781E+02	.11703112E-01
.1219532E+01	-.72635164E-02
.7437492E+02	-.22469781E-01
.2471792E+02	-.14103968E-01
.2347595E+03	.19511342E-01
.1957723E+02	.46807666E-01
.3238026E+03	.36075908E-01
.3862388E+02	.2046234E-03
.2674479E+02	-.1163940E-03
.6806705E+02	-.6725985E-02

Tableau 22 : Coefficients de Fourier réels $A(l, s_n)$ et imaginaires $B(l, s_n)$ du Kaolin KT2.

Rappelons les relations utilisées dans la méthode de Warren – Averbach :

$$\ln A^D(l, s) = -2\pi^2 s^2 l^2 \langle e_l^2 \rangle$$

$$\ln A(l, s) = \ln A^s(l) - 2\pi^2 l^2 s^2 \langle e_l^2 \rangle$$

Ces relations sont utilisées pour des raies harmoniques. Dans notre cas, nous avons seulement deux harmoniques, ce sont : (001) et (002). Nous appliquons donc la méthode des profils de ces deux raies :

- pour le pic (001) et $l = 1$:

$$\ln A(1, s_{(001)}) = \ln A^s(1) - 2\pi^2 s_{(001)}^2 \langle e_1^2 \rangle \quad (I)$$

- pour le pic(002) et $l = 1$:

$$\ln A(1, s_{(002)}) = \ln A^s(1) - 2\pi^2 s_{(002)}^2 \langle e_1^2 \rangle$$

Les deux relations précédentes donnent les valeurs moyennes de la taille des cristallites et des microcontraintes présentes dans l'échantillon :

$$\langle e_1^2 \rangle = \frac{\ln A(1, s_{(002)}) - \ln A(1, s_{(001)})}{2\pi^2 (s_{(001)}^2 - s_{(002)}^2)}$$

Les valeurs estimées pour ces contraintes sont contenues dans le tableau 23. La moyenne de l'ensemble est $\langle e_l \rangle = 0.22$.

l	e_i
1	0,256
2	0,364
3	0,494
4	0,0041
5	0,286
6	0,198
7	0,108
8	0,391
9	0,370
10	0,319
11	0,343
12	0,406
13	0,317
14	0,320
15	0,264
16	0,226
17	0,213
18	0,233
19	0,146
$\langle e_i \rangle =$	0,22

Tableau 23 : Evaluation de la contrainte s'exerçant sur les plans diffractant (hkl).

IV – 4 – 3 – 1 – 2 – A partir du diagramme de Williamson & Hall

La figure 21 représenté Le diagramme de Williamson – Hall, fournit la valeur estimée des contraintes : $\langle e_l \rangle = 0.28$.

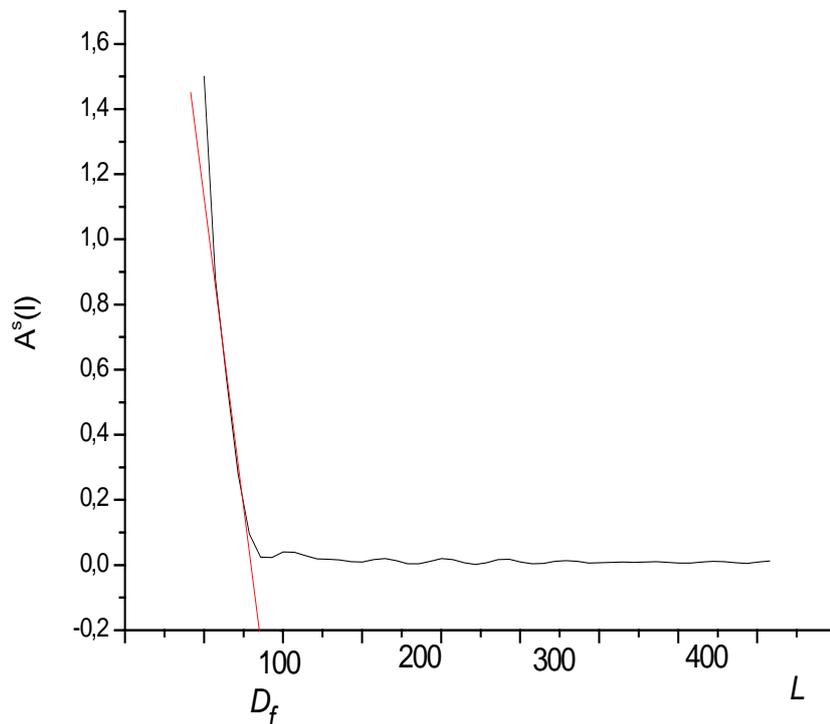
IV – 4 – 3 – 2 – *Evaluation de la taille des cristallites du Kaolin KT2*

IV – 4 – 3 – 2 – 1 – Par la méthode de Warren et Averbach

A partir de la relation 1, on calcule les valeurs de la composante $A^S(l)$ de $A(l, S)$. Elles sont regroupées dans le tableau 24.

L	$A^S(l)$
1	30062,27
2	113961,48
3	211566,87
4	34602,674
5	45809,624
6	521,14103
7	61602,043
8	77992,924
9	86551,21
10	980,58271
11	103,15978
12	1153,91856
13	12161,5665
14	1360,01514
15	141611,031
16	15181,5161
17	16302,7843
18	17747,7001
19	181,16485
20	19587,3618
21	20776,2231
22	21993,6631
23	225,81717
24	2391,41634
25	24681,9707
26	251246,054
27	26751,0913
28	27363,2889
29	28499,5897
30	29803,022
31	30133,6026
32	31302,5491
33	3259,80175
34	3322,37089
35	3486,73241
36	35361,4019
37	3683,51446
38	371,58646
39	3892,52242

Tableau 24 : Les valeurs de la composante $A^S(l)$.



Figurer 39: Variation des coefficients réels de Fourier $A^s(l)$ en fonction de L

A partir de ce graphe, nous tirons la valeur de la taille moyenne des cristallites dans le kaolin KT2. Cette valeur est : $\langle D_f \rangle = 72 \text{ \AA}$.

IV – 4 – 3 – 2 – 2 – A partir du diagramme de Williamson & Hall

Le diagramme de Williamson – Hall, représenté sur la figure 21 fournit la valeur moyenne de la taille des domaines cohérents de diffraction dans la phase principale (kaolinite) du kaolin KT2. La valeur trouvée est :

$$\langle D_f \rangle = 97 \text{ \AA}.$$

IV – 4 – 3 – 3 – Distribution des tailles de la kaolinite présente dans KT2

Le calcul et l'étude de la distribution des tailles à l'intérieur de la phase principale du kaolin KT2 ont été effectuées. Les tailles évaluées par la relation de la dérivée seconde des coefficients $A^s(l)$ en fonction du nombre harmonique L de la phase principale du Kaolin KT2 sont données dans le tableau 25.

1	$P(l)$
1	11.90
2	16.62
3	20.20
4	22.91
5	25.50
6	28.20
7	41.82
8	36.49
9	40.17
10	43.70
11	47.45
12	51.02
13	50.75
14	58.30
15	57.04
16	52.60
17	49.25
18	47.98
19	46.60
20	40.22
21	43.90
22	33.51
23	30.20
24	25.79
25	19.50
26	14.09
27	11.76

Tableau 25 : *Distribution des tailles du Kaolin KT2.*

IV – 4 – 4 – La taille dominante

Pour appliquer la méthode de Warren-Averbach pour le kaolin KT2, nous n'avons disposé que de deux pics harmoniques : (001) et (002). Ces deux pics présentant la même famille, seul le premier a servi à évaluer la taille et, par conséquent, pour déterminer la distribution de taille. Cette distribution a donné pour la taille dominante la valeur de 43 Å [76].

CHAPITRE V

INFLUENCE DU GRAHITE
THERMIQUEMENT DILATE SUR
LA CALORIMETRIE
DIFFERENTIELLE DU
FLUOROPLASTIQUE

I – INTRODUCTION

Le développement technologique a permis d'obtenir de nouveaux matériaux de grandes qualités avec des performances élevées et des durées de vie nettement plus longues. Le compromis technico-commercial ne cesse de s'améliorer. Cela est devenu possible grâce aux nouvelles associations de matériaux [77] dont l'insertion d'éléments nanométriques dans diverses matrices, notamment les polymères. Les nanocomposites ainsi obtenus et leur utilisation dans les différents domaines sont à l'origine du progrès industriel et du perfectionnement des propriétés des machines utilisées actuellement.

Depuis quelques décennies, l'obtention de composites polymères renforcés par la fibre de carbone, la mousse de carbone, le graphite ou les nanotubes de carbone ont fait l'objet de plusieurs études et la publication de nombreux travaux de recherches [78 - 83].

L'élaboration du graphite thermiquement dilaté (GTD) et son insertion dans des matrices polymères ont considérablement augmenté la durée de vie des pièces mécaniques en améliorant certaines propriétés telles que l'augmentation de la compressibilité et la diminution du coefficient de frottement. Les matériaux à base de polymères légers et peu coûteux ont donc permis de remplacer des pièces mécaniques lourdes et coûteuses par des nanocomposites renforcés avec du graphite thermiquement dilaté [84].

Il n'est pas seulement utilisé dans l'industrie mécanique mais il est devenu indispensable dans d'autres secteurs tels que l'énergétique, la protection de l'environnement, la médecine. Son large spectre d'utilisation le rend très compétitif par rapport à d'autres matériaux.

L'addition du GTD dans un nanocomposite favorise aussi la diminution de la concentration de percolation [85], élève la conductivité électrique [86 – 87], le rend stable thermiquement [88 – 96] et retarde l'apparition de la phase vitreuse. Cette caractéristique rend le matériau utilisable dans un domaine de température plus large avant sa dégradation [97 – 101].

Les différents traitements thermophysiques sont des facteurs importants et sont responsables des propriétés des nanomatériaux. Le choix du traitement qu'ils doivent subir est primordial puisqu'ils leur confèrent les caractéristiques physiques leur permettant d'être utilisés en fonction des conditions du milieu.

Ce travail a pour but d'étudier le rôle de la vitesse de chauffage et l'influence de deux paramètres essentiels la concentration en GTD et sa dispersion puisqu'elles sont

responsables des propriétés physiques et jouent un rôle fondamental dans le choix du polymère.

Nous avons pris le fluoroplastique dans lequel nous avons introduit du graphite thermiquement dilaté (GTD) à plusieurs concentrations et différents degrés de dispersion.

Nous avons choisi la calorimétrie différentielle comme technique expérimentale pour pouvoir suivre l'évolution de la température de la transition de la phase vitreuse et d'avoir ainsi des informations concernant la dégradation du nanocomposite étudié.

II – ETUDE CALORIMETRIQUE (DSC) :

II – 1 – Les paramètres cinétiques :

L'objectif de cette note est l'étude de l'influence de l'addition du graphite thermiquement dilaté (GTD) et de sa dispersion sur le fluoroplastique (en utilisant la technique calorimétrique) à l'aide de la calorimétrie. Pour cela, nous avons pris 04 échantillons contenant différentes concentrations en (GTD). La dispersion diffère d'un échantillon à un autre (Tableau 26).

Echantillons	20GTD60(E1)	20GTD60-100 (E2)	5GTD60-100(E3)	10GTD60 (E4)
% GTD	20	20	5	10
Dispersion	< 60 μ	60 - 100 μ	60 - 100 μ	< 60 μ

Tableau 26: Concentration et dispersion du GTD dans les échantillons.

Les mesures de la DSC ont été effectuées dans l'intervalle de température 0 – 350°C en utilisant une DSC Setaram 92. Trois vitesses de chauffage ont été considérées à savoir 5, 10 et 15°C/mn.

Les résultats obtenus montrent que toutes les courbes DSC ont globalement la même allure et montrent un pic endothermique vers 220°C (voir figures 40- 43). Ce pic est attribué à la dévitrification des échantillons. La forme et l'intensité de ce pic changent d'un échantillon à un autre.

En général, l'augmentation de la vitesse de chauffage provoque l'intensification de l'anomalie calorimétrique et une diminution des valeurs de la DSC quelque soit l'échantillon.

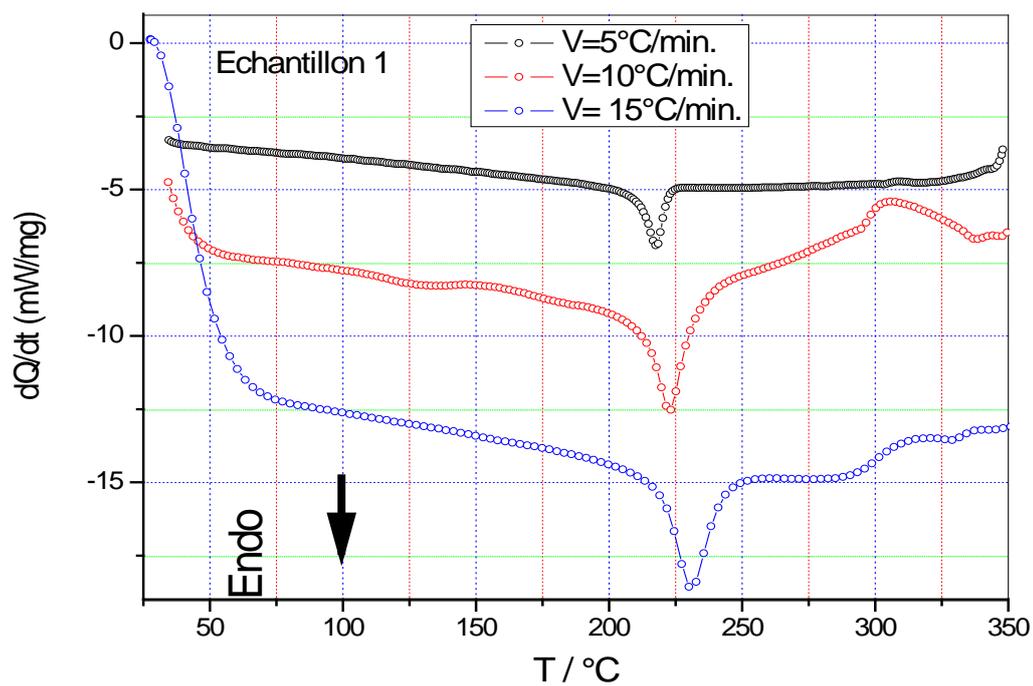


Figure 40: Courbes de DSC de l'échantillon1 obtenue avec trois vitesses de chauffage ($V=5, 10$ et 15 °C/min).

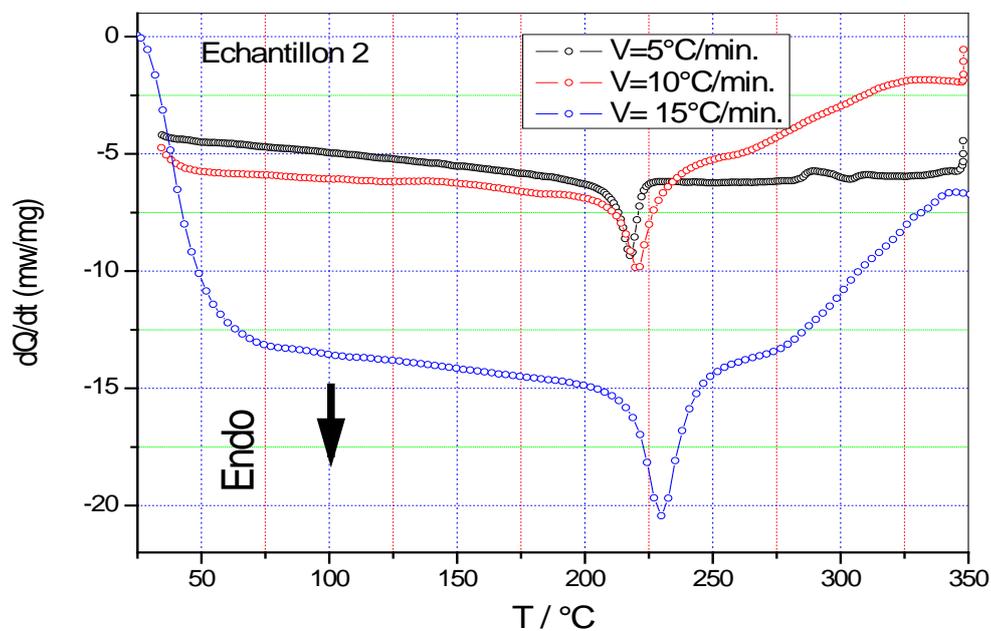


Figure 41: Courbes de DSC de l'échantillon2 obtenue avec trois vitesses de chauffage ($V=5, 10$ et 15 °C/min).

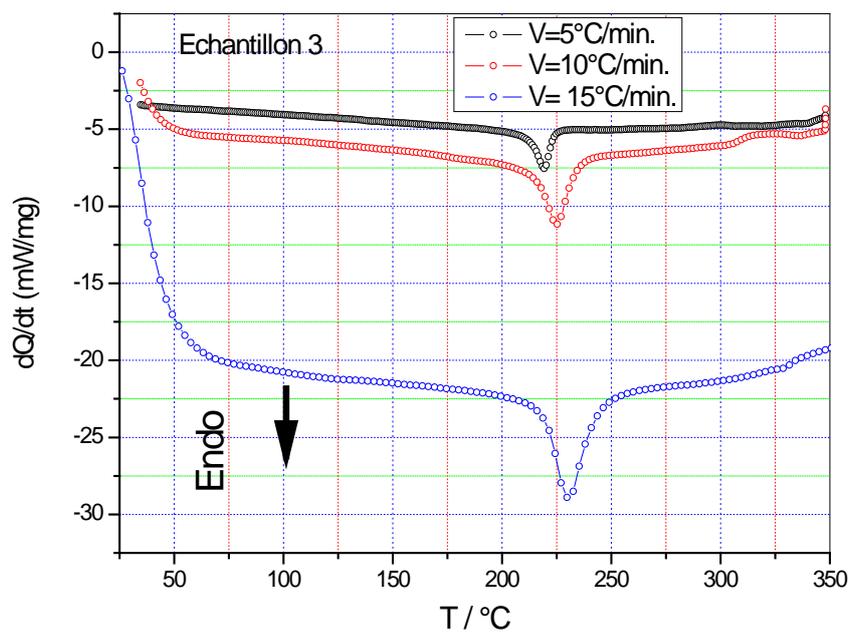


Figure 42: Courbes de DSC de l'échantillon3 obtenues avec trois vitesses de chauffage (V=5, 10 et 15°C/min).

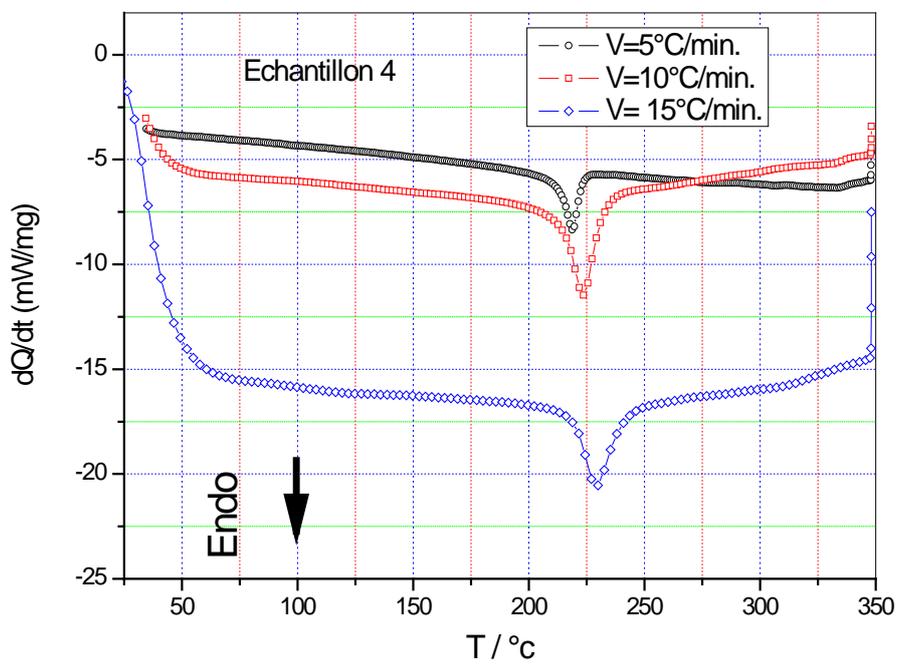


Figure 43: Courbes de DSC de l'échantillon4 obtenues avec trois vitesses de chauffage (V=5, 10 et 15°C/min).

Pour une même vitesse, le pic endothermique apparaît pratiquement à la même température avec des intensités différentes selon la concentration en GTD et la dispersion (fig. 44, 46 et 46).

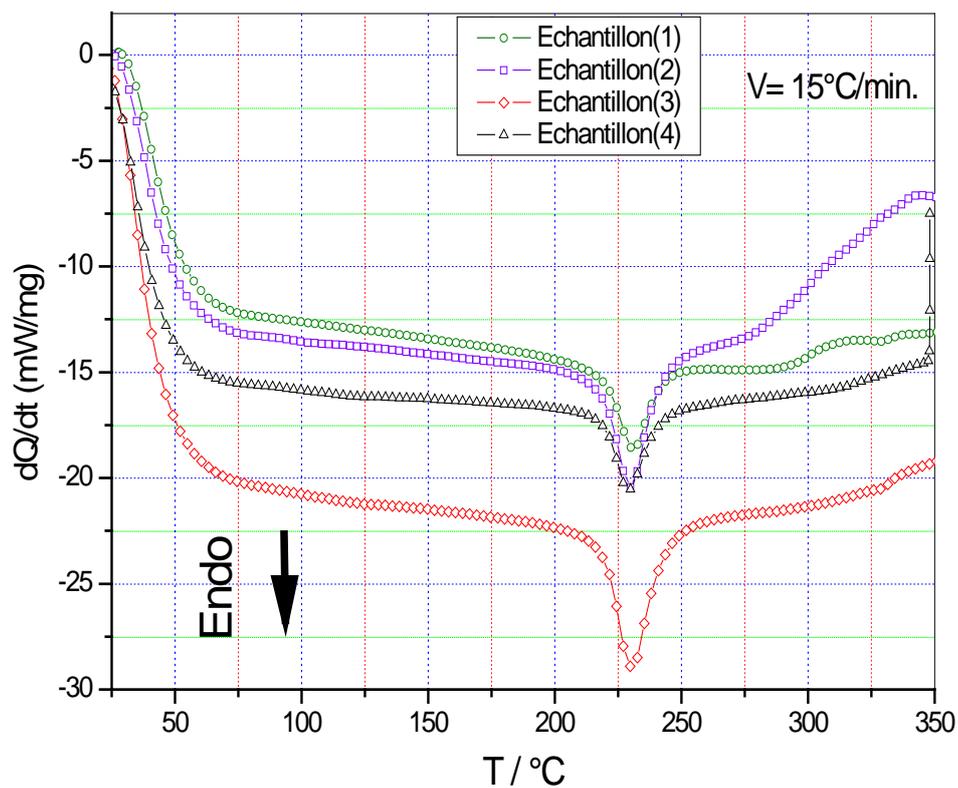


Figure 44: Courbes de DSC des quatre échantillons obtenues pour $V = 15^\circ\text{C}/\text{min}$.

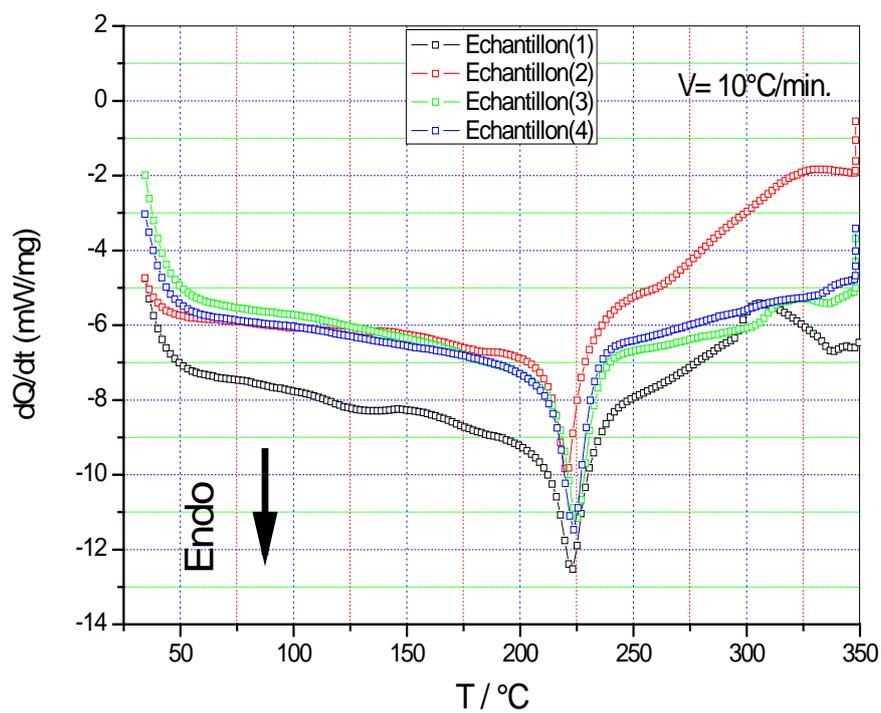


Figure 45: Courbes de DSC des quatre échantillons obtenues pour $V=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

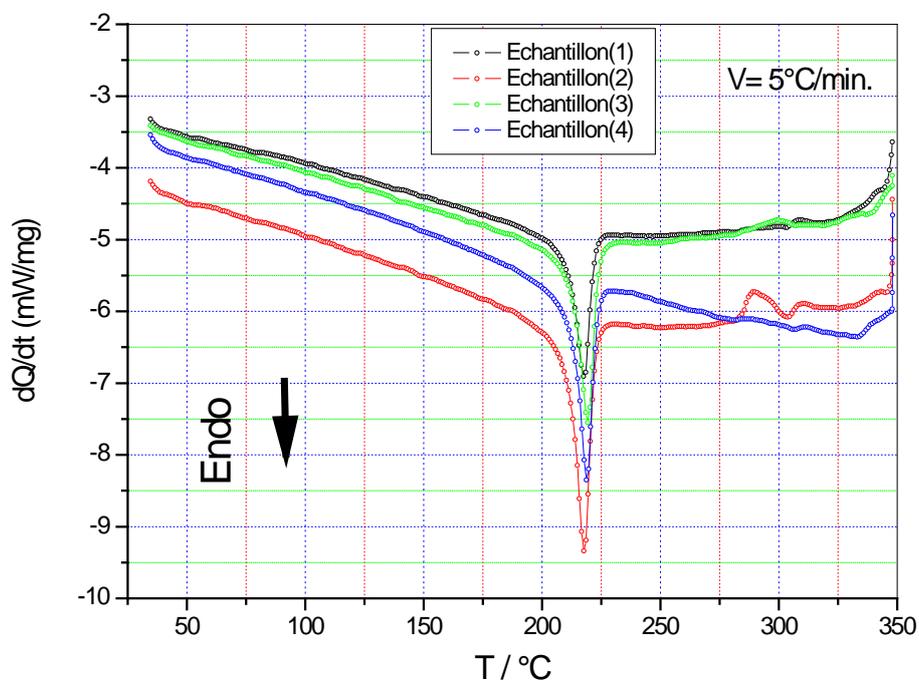


Figure 46: Courbes de DSC des quatre échantillons obtenues pour $V=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Au fur et à mesure que la vitesse de chauffage augmente, les pics sont décalés vers des températures plus élevées (5°C/mn – 218°C, 10°C/mn – 222°C, 15°C/mn – 230°C).

II – 2 – Détermination de l'énergie d'activation :

Pour calculer l'énergie d'activation (E_a) on a utilisé les trois méthodes de Kissinger (KAS), et Ozawa, et Boswell [102,103]. La détermination de l'énergie d'activation d'un système à partir de l'évolution de la température de Minimaux du pic endothermique (T_{pic}), en fonction de la vitesse V , par les relations suivantes :

$$Y = \ln (V/T_{pic}^2) = - (E /T_{pic} R) + C \text{ équation de KAS.}$$

$$Y = \ln (V) = -1,0518(E /T_{pic} R) + C_1 \text{ équation de d'Ozawa, Flynn et Wall.}$$

$$Y = \ln (V/T_{pic}) = - (E /T_{pic} R) + C_2 \text{ équation de Boswell.}$$

Où, C , C_1 et C_2 sont des constantes.

E : l'énergie d'activation (KJ/mol).

R : constante des gaz parfaits (8.314 KJ/mol. K).

L'énergie d'activation (E_a) est obtenue à partir de la pente de la droite Y en fonction de $(1/T_{pic})$ où C , C_1 et C_2 sont des constantes. La droite a été tracée à l'aide du logiciel origine par l'option de fit linéaire (Figure 47-48-49 et 50).

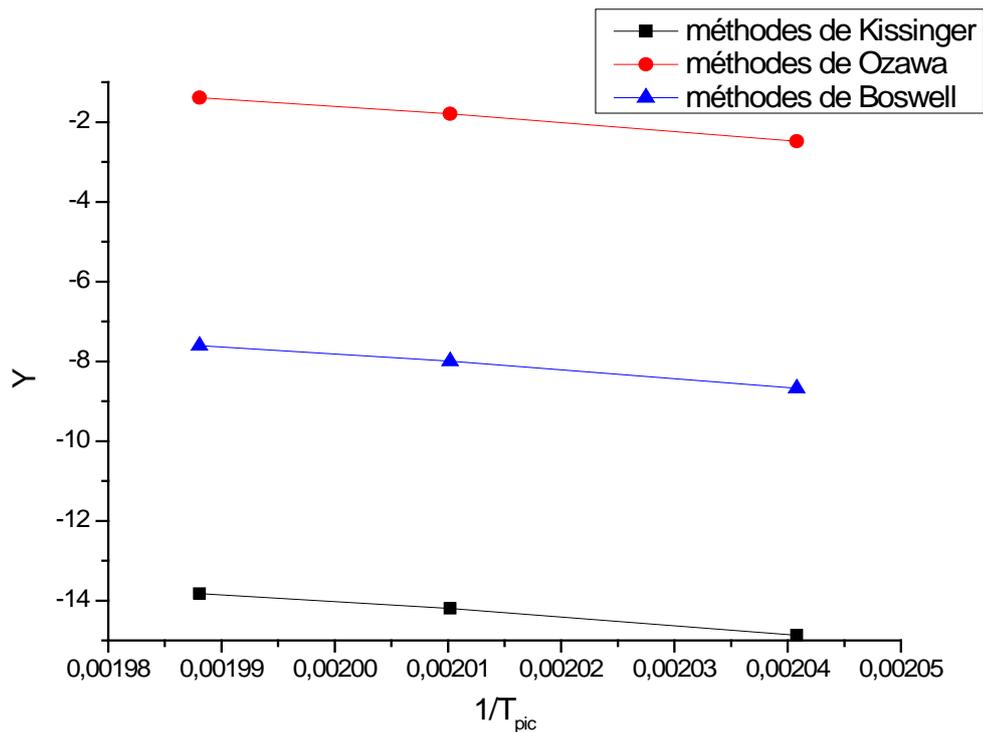


Figure 47 : Courbes $Y = f(1/T_{pic})$ du fluoroplastique contenant 20%GTD avec la dispersion ($< 60 \mu$).

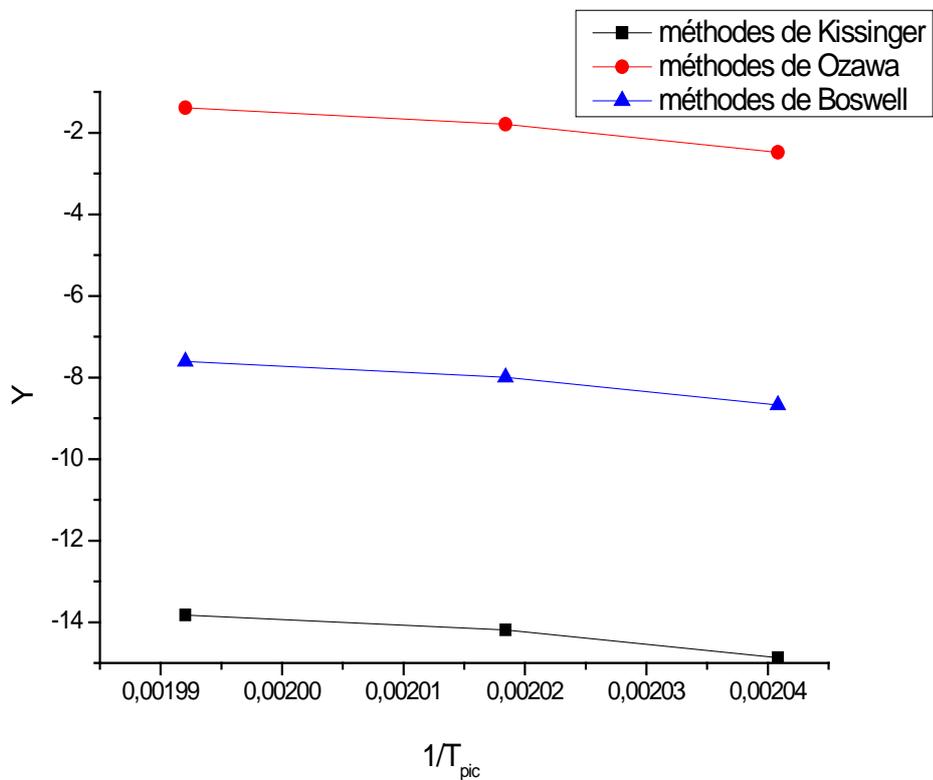


Figure 48 : Courbes $Y = f(1/T_{pic})$ du fluoroplastique contenant 20% GTD avec la dispersion (60 - 100 μ).

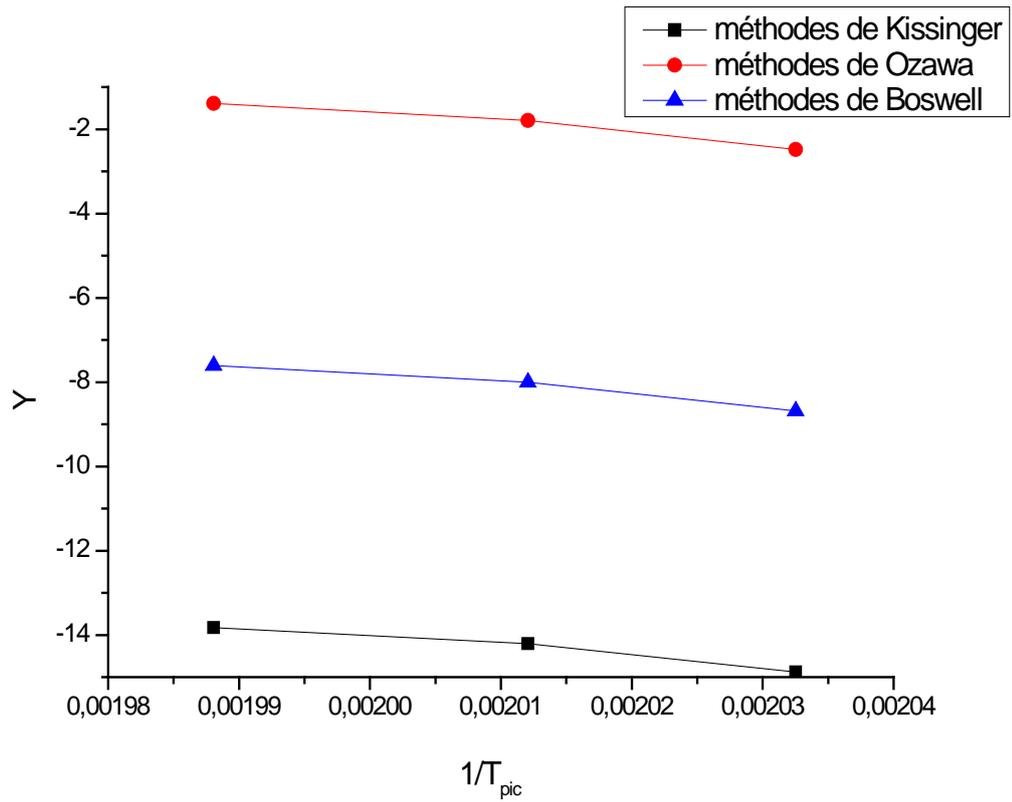


Figure 49 : Courbes $Y = f(1/T_{pic})$ du fluoroplastique contenant 5% GTD avec la dispersion (60 - 100 μ).

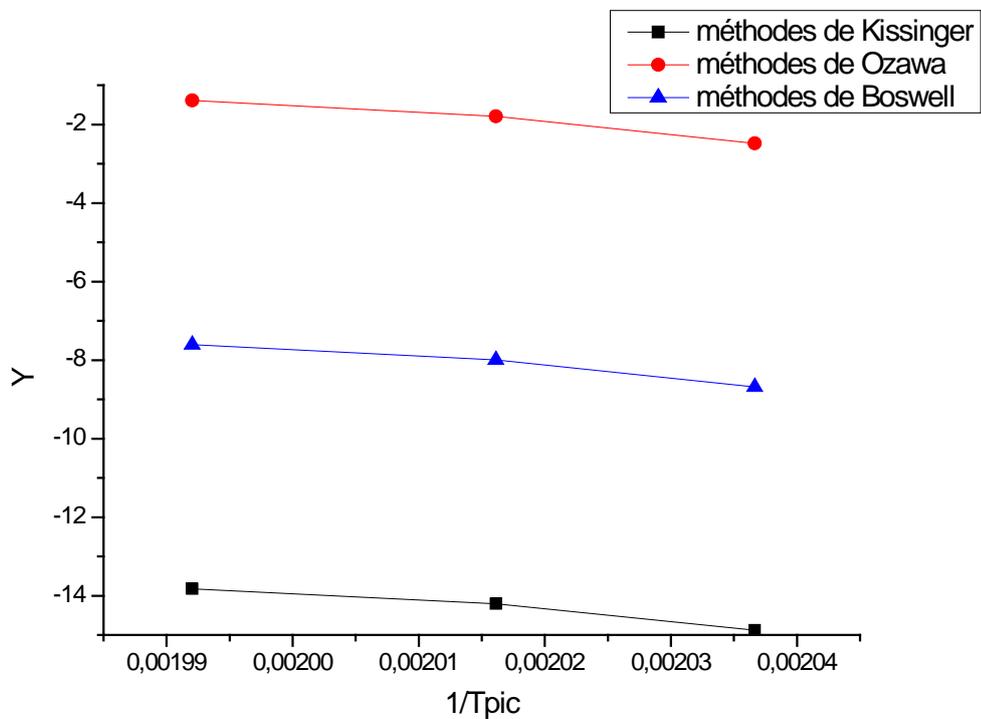


Figure 50 : Courbes $Y = f(1/T_{pic})$ du fluoroplastique contenant 10% GTD avec la dispersion (< 60 μ).

Le calcul de l'énergie d'activation de 04 échantillons pour la vitesse $V=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. On remarque bien que les valeurs des énergies calculées par les trois méthodes sont très proches. Elles sont regroupées dans le tableau 27 :

E_a (mW/mg)	Kissinger	Ozawa	Boswell
20GTD60(E1)	-3.5 ± 2.05	-7.0 ± 1.77	-5.0 ± 1.71
20GTD60-100 (E2)	-7.91 ± 5.00	-9.2 ± 4.83	-5.5 ± 4.92
5GTD60-100(E3)	-7.26 ± 1.88	-7.4 ± 2.17	-7.5 ± 7.71
10GTD60 (E4)	-4.14 ± 2.05	-8.4 ± 3.00	-6.21 ± 2.71

Tableau 27: Intensités des pics selon la concentration et la dispersion de GTD.

Le tableau 28 reporte l'énergie d'activation déterminée par trois méthodes différentes des 04 échantillons pour la vitesse $V=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

E_a (mW/mg)	Kissinger	Ozawa	Boswell
20GTD60(E1)	-11.5 ± 1.76	-12.5 ± 1.05	-10.0 ± 2.01
20GTD60-100 (E2)	-8.89 ± 2.21	-10.0 ± 3.19	-11.2 ± 2.71
5GTD60-100(E3)	-10.3 ± 2.05	-11.3 ± 2.24	-9.5 ± 1.33
10GTD60 (E4)	-11.14 ± 3.11	-11.4 ± 2.28	-8.49 ± 1.01

Tableau 28: Intensités des pics selon la concentration et la dispersion de GTD.

Le tableau 29 reporte l'énergie d'activation déterminée par les trois méthodes des 04 échantillons pour la vitesse $V = 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

E_a (mW/mg)	Kissinger	Ozawa	Boswell
20GTD60(E1)	-16.6 ± 5.02	-18.6 ± 4.05	-15.0 ± 4.71
20GTD60-100 (E2)	-19.8 ± 1.08	-20.5 ± 2.05	-19.2 ± 7.71
5GTD60-100(E3)	-25.0 ± 2.05	-29.0 ± 1.43	-30 ± 0.89
10GTD60 (E4)	-18.6 ± 6.25	-20.6 ± 4.08	-18.4 ± 5.22

Tableau 29: Intensités des pics selon la concentration en GTD et la dispersion.

Les intensités de tous les pics augmentent également avec l'augmentation des vitesses de chauffage. Les intensités les plus fortes apparaissent à la vitesse de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ alors que la valeur la plus élevée de l'intensité est observée pour l'échantillon 5GTD100 contenant 5% de GTD avec une dispersion comprise entre 60 et 100 μm . De la même

manière, les intensités les plus petites sont observées à la vitesse la moins élevée de 5°C/min et la valeur minimale de -7.0 mW/mg correspond à l'échantillon 20GTD60 contenant 20% de TEG et une dispersion inférieure à 60 µm (voir tableau 27).

D'une manière générale, on constate que pour la même concentration en GTD et une dispersion différente, les pics apparaissent à la même température pour une vitesse donnée. Cependant, les pics correspondants à la dispersion 60-100µm sont plus intenses.

On constate que pour une dispersion donnée, le pic de l'échantillon contenant la plus petite concentration est le plus intense.

Considérant les divers échantillons entre eux, on constate que pour l'échantillon 1, les écarts des valeurs de la DSC pour les différentes vitesses sont constants, tandis que pour les autres échantillons 2, 3 et 4, on observe un comportement différent. En effet, les courbes mesurées aux vitesses de 5 et 10 °C/min se chevauchent. La courbe correspondant à la vitesse de 15 °C/min se détache totalement de celles des deux précédentes. Les pics sont les plus intenses à cette vitesse. Nous avons constaté également que l'augmentation de la dispersion est à l'origine d'une forte intensification de l'anomalie calorimétrique quand la vitesse de chauffage est de 15 °C/min.

La diminution de la vitesse de chauffage fait décroître clairement l'intensité du pic de la DSC.

Lorsque les vitesses de chauffage augmentent et les concentrations en GTD diminuent, l'anomalie calorimétrique est au minimum deux fois plus importante. Les variations de la courbe DSC deviennent monotones de part et d'autre du pic.

Pour une même concentration égale à 20% en GTD, nous avons remarqué que lorsque la dispersion passe de la valeur la plus petite (< 60µ) à la valeur supérieure (60-100µ) les intensités des pics calorimétriques augmentent quelque soit la vitesse de chauffage. Du point de vue vitesse de chauffage, nous constatons que la courbe correspondant à la vitesse de 15 °C/min se détache complètement des deux autres. Pour la dispersion de 60-100µ, les courbes obtenues avec les vitesses de chauffage de 5 et 10°C/min ont la même allure jusqu'à 230°C, ensuite nous constatons une forte augmentation de la DSC pour la vitesse de 10°C/min. A 350°C, l'écart entre les deux courbes avoisine 100%. La figure suivante (Figure 51), montre que les courbes intenses sont celles obtenues à la vitesse de 15 °C/min et elles se détachent complètement des autres obtenues aux vitesses de 5 et 10°C/min.

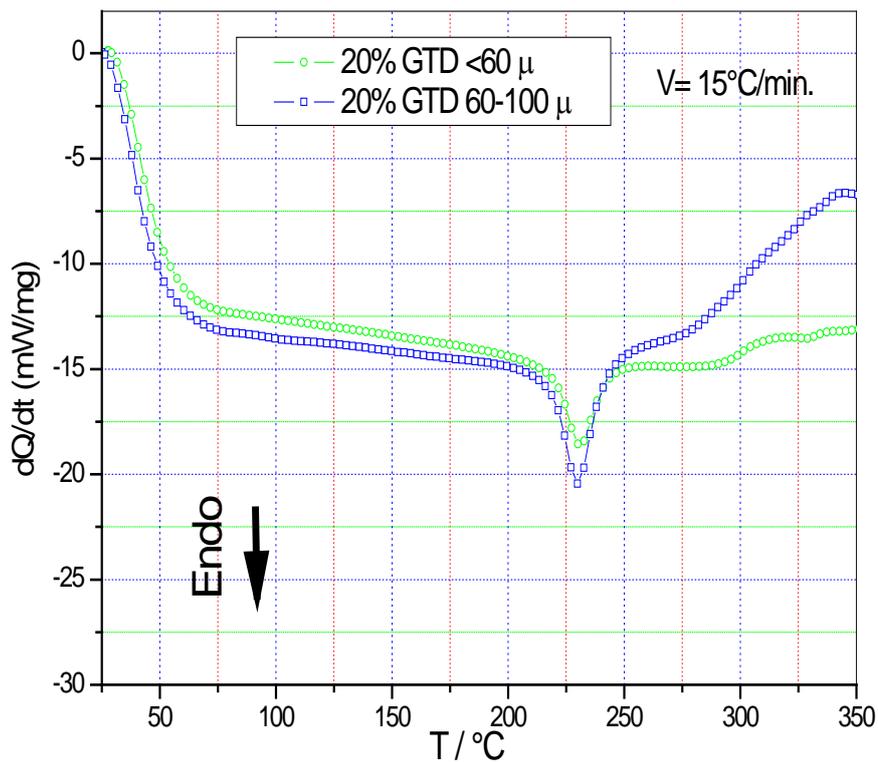


Figure 51 : Courbes de DSC des échantillons contenant la même concentration en GTD et ayant des dispersions différentes.

Pour la dispersion ($60-100\mu$), la concentration en GTD a des effets sur le pic des courbes DSC. Lorsque l'écart entre les concentrations est grand (5% et 20%), les intensités des anomalies augmentent avec l'augmentation de la vitesse de chauffage. Quelque soit la vitesse de chauffage, le matériau contenant moins de GTD a le pic de la DSC le plus intense et les valeurs de la DSC les plus grandes. Lorsque l'écart des concentrations se réduit (10% et 20%), les intensités des pics augmentent elles aussi avec l'élévation de la vitesse de chauffage et elles sont maximales quand la vitesse de chauffage est la plus grande ($15^\circ\text{C}/\text{min}$), figure52.

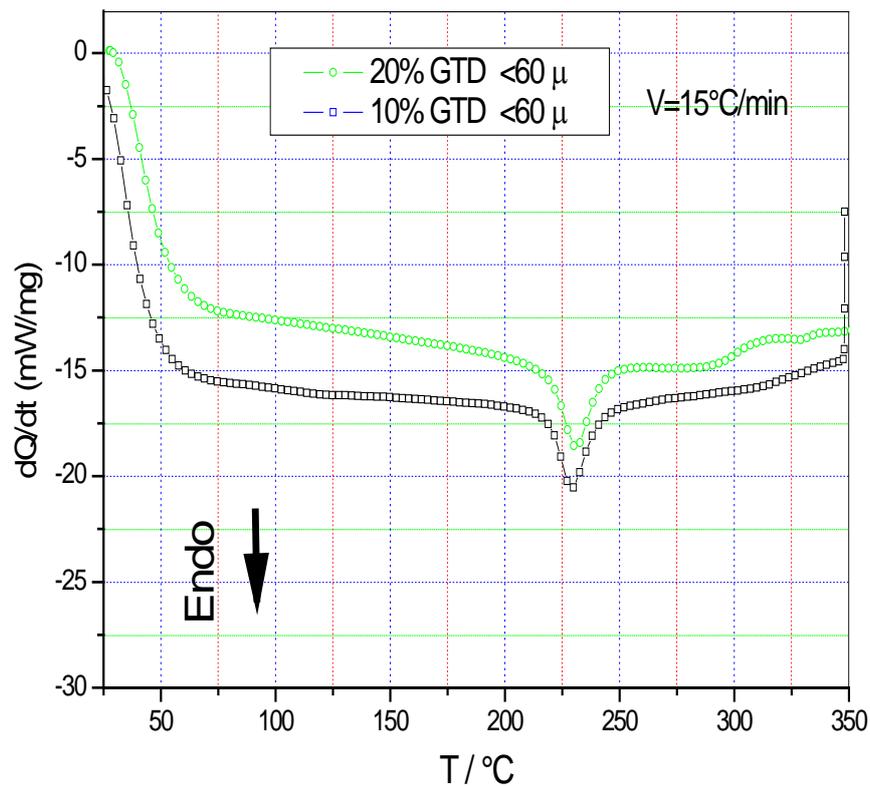


Figure 52 : Courbes de DSC des échantillons possédant la même dispersion et ayant différentes concentrations en GTD.

Nous avons aussi remarqué que lorsque la vitesse de chauffage est égale à 10°C/min, les rôles s'inversent que se soit pour les échantillons contenant la même concentration en GTD ou se trouvant dans le même état de dispersion. Les valeurs de la DSC de l'échantillon contenant plus de graphite thermiquement dilaté sont plus importantes devant celles de l'échantillon contenant moins de GTD.

CONCLUSION

CONCLUSION

Cette étude comporte deux parties. La première partie concerne l'étude de la microstructure des kaolins locaux : Djebel Debbagh et Tamazert situés dans l'Est Algérien. Mais dans la deuxième partie, Nous avons étudié par la calorimétrie différentielle de quatre échantillons à base de fluoroplastique contenant différentes concentrations en graphite thermiquement dilaté (GTD) à diverses dispersions.

Dans la première partie nous avons commencé par la détermination de la taille et des microcontraintes de la kaolinite a été effectuée par la méthode de Warren & Averbach et Williamson – Hall. Pour le cas qui s'y prête et dans un but de confirmation des résultats. Nous avons appliqué la formule simple de Scherrer. Nous avons tenté de déterminer la symétrie de la maille en vue de confirmer les résultats fournis dans la littérature, mais la tentative a été échouée a cause d'un nombre de raies insuffisant. L'analyse microstructurale montrée que la Kaolinite du kaolin DD1 est dépourvue de microcontraintes et que ces dernières sont absentes de la Kaolinite de KT2. On peut confirmer ce résultat à l'aide de deux méthodes : celle de Williamson-Hall et celle de l'analyse de Fourier.

La taille moyenne des cristallites de la kaolinite de DD1 a été calculée par les méthodes suivantes : Warren-Averbach 111Å , de l'ordre de 118Å par la méthode de Williamson-Hall et 125Å par la relation de Scherrer, Contrairement à la deuxième Kaolinite KT2, la taille moyenne des cristallites donnée par la méthode de Warren-Averbach 72Å et 97Å par la méthode de Williamson-Hall. Quant à l'évaluation des contraintes dans la kaolinite de KT2, elle s'est faite par la méthode de Warren-Averbach et par la méthode de Williamson-Hall, les valeurs moyenne de ces contraintes sont égales à $\langle e \rangle = 0,22$ calculée par méthode de Warren&Averbach, et $\langle e \rangle = 0,28$ dans le cas La méthode de Williamson-Hall Une étude de la distribution de taille a également été faite. La distribution de taille est une donnée très importante pour l'interprétation des propriétés physique et domaine d'utilisation de ces kaolins. Cette étude a montré que la taille dominante de la kaolinite dans DD1 est d'environ 40Å (avec une dominance de 41%) alors que dans KT2 elle est sensiblement de 43Å (avec une dominance de 42%).

Dans la deuxième partie nous avons étudié en utilisant la calorimétrie différentielle de quatre échantillons à base de fluoroplastique contenant différentes concentrations en graphite thermiquement dilaté (GTD) à diverses dispersions. La vitesse de chauffage est un facteur non négligeable dans le comportement du nanocomposite. Nous avons montré que la courbe DSC obtenue pour la vitesse de chauffage de 15°C/min est la plus importante quelque soit la concentration et la dispersion en GTD. Toutes les courbes présentent une anomalie calorimétrique dont l'intensité et la température d'apparition varient en fonction de la dispersion et de la concentration en GTD. Pour la vitesse de chauffage de 15°C/min, la courbe DSC de l'échantillon contenant 5% de GTD et la dispersion 60-100 μ présente le pic le plus intense et sa température d'apparition est la plus élevée. Donc, cet échantillon est celui qui résiste le plus aux chocs thermiques et se dégrade le moins rapidement devant les trois autres.

Nous avons remarqué que lorsque le chauffage s'effectue avec la vitesse de 15°C/min, l'influence de la dispersion (échantillons contenant la même concentration en GTD et ayant deux dispersions différentes: < 60 et 60-100 μ) se traduit par des valeurs de la DSC les plus grandes. Les intensités des pics calorimétriques sont elles aussi les plus intenses. La comparaison entre deux échantillons possédant la même dispersion et deux concentrations différentes montre elle aussi, que les valeurs de la DSC et les intensités des pics obtenus sont nettement plus grandes quand la vitesse de chauffage est de 15°C/min devant celles obtenues lorsque les vitesses sont de 5 et 10°C/min.

BIBLIOGRAPHIE

Références

- [1] M. Laue, A. W. Conway. 64 (1926)115.
- [2] P. Scherrer, G. Wiss, Nachr. Ges., (1918)98.
- [3] J. Ian. Longford, D. Louer, Rep. Prog. phys. 59(1996)131.
- [4] A. Lebail, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Rennes (1976).
- [5] B. E Warren, X-ray diffraction Addison-Wesley, New York (1969)
- [6] W. Louër, Louboutin, J. Appl. Cryst. 5 (1972)353.
- [7] R. Delhez, al. Aust. J. phys 41(1988)173.
- [8] J. Ian. Longford, al. J, Aust. J. Phys. 41(1988)173.
- [9] A. Zorn, Aust. J. Phys.41, 237
- [10] J. Gangulee. Appli cryst. 3(1970) 272.
- [11] J. Mignot, Rondot. Appl Cryst,(1975)460.
- [12] A. Houska, J.phy, 8(1979)731.
- [13] S, Stokes Appl.Phys,19, p.1068(1948).
- [14] S. Ergun, J. Appl.Cryst.1(1968) 19 .
- [15] J. Ian. Longford, 1978, J. Appl.Cryst.11(1978)10.
- [16] M. Wagner, Soc. Conf, 36(1963)219.
- [17] J. Langford, NIST, Special Publ.,864(1992)110.
- [18] TH.H. DE Keijser, al press, (1982) 132.
- [19] B. E. Warren, B.L. Averbach, J. App. Phys., vol 21(1950) 595.
- [20] M. Ceretti, Thèse de Doctort d'Etat, Université de paris_sud Centre d'Orsay_(2004)
- [21] P. Marbelly, Contribution à l'étude des pics de diffraction. Approche expérimentale et modélisation micromécanique, Thèse de doctorat, ENSAM, Centre d'Aix-en-Provence, 1996
- [22] J. M. Sprauel, L. Castex, in Analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X et des neutrons, Chapitre 3. 2, Eds A. Lodini, M. Perrin, DIST CEA/Saclay 96038, ISBN 2 7272 01826(1996).
- [23] A. Boultif,-Thèse de doctorat d'université, Université de Rennes (1993).
- [24] British Ceramic" Society C.JMc Conville.W. ELEE, J.H.Transactions 4 (1998).
- [25] L, Ecraivin, Technique de l'ingénieur, A.7290(1986)1.
- [26] J. Charmant, Les céramiques Thermomécaniques, Press du CNRS, (1989) 20.
- [27] M, A.Hilmi, Métallurgie Ed.Angelot, Egypte, (1997)100
- [28] S. Cailier, S. Henin et M. Rautureau, Minéralogie des Argiles, Ed. Masson, (1982)1.

- [29] R. Arthar et V. Hipel, les diélectriques et leurs applications, Ed. Dunod, Paris, (1961) 232.
- [30] J. Pask and A. Tomisa, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 2367.
- [31] A. Bouyoucef, -Thèse de doctorat d'état, Université de Mentouri constantine (2003).
- [32] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. C₆₀: Buckminsterfullerene. Nature. 318(1985)162.
- [33] Hare M.M. Virobnistvo grafitu Zavalivskogo Rodovidcha//Himicha promuslovist Ukrania, 4(1994) 9.
- [34] P. M. Ajayan, Chem. Rev, Nanotubes from carbon, 99(1999)1787.
- [35] <http://cnst.rice.edu/pics.html>
- [36] S. Kim, Drzal L.T. High latent heat storage and high thermal conductive phase change materials using exfoliated graphite nanoplatelets. Sol Energy Mater Sol Cells 93(2009)136.
- [37] P. Zhang, C. Wang, R.Z. Wang. Composite reactive block for heat transformer system and improvement of system performance. J Chem Eng Japan 40(2007)1275.
- [38] Y.F. Zhao, M. Xiao, S.J. Wang, Ge X.C., Meng Y.Z. Preparation and properties of electrically conductive PPS/expanded graphite nanocomposites. Compos Sci Technol 67(2007)2528.
- [39] M. Inagaki, T. Nagata, T. Suwa, M. Toyoda. Sorption kinetics of various oils onto exfoliated graphite. New Carbon Mater 21(2006) 98.
- [40] L. Xia, P. Zhang *, R.Z. Wang, Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China, Carbon 48 (2010) 2538 .
- [41] S. Chantal, Thèse de Doctorat, d'Université de Bordeaux 1- 4187 (2010) 40.
- [42] J. Stabik, J. Sucho, M. Rojek, M. Szczepanik, Investigation of processing properties of polyamide filled with hard coal, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 33/2 (2009) 142.
- [43] M. Szczepanik, J. Stabik, M. Łazarczyk, A. Dybowska, Influence of graphite on electrical properties of polymeric composites, Archives of Materials Science and Engineering 37/1 (2009) 37.
- [44] G. Wróbel, G. Muzia, S. Pawlak, Active IR-thermography as a method of fiber content evaluation in carbon/epoxy composites, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 30/2 (2008) 101.
- [45] J. Myalski, J. Oeleziona, Characteristic of polymer sliding materials using to work at elevated temperature, Archives of Materials Science and Engineering 31/2 (2008) 91.
- [46] J. Myalski, J. Sleziona, Glassy carbon particles as component to modification of tribological properties, Proceedings of the 12th Scientific International Conference

“Achievements in Mechanical and Materials Engineering” AMME’2003, Gliwice–Zakopane, (2003) 635.

[47] J. Stabik, A. Dybowska, M. Chomiak, Polymer composites filled with powders as polymer graded materials, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 43/1 (2010) 153.

[48] J. Stabik, A. Dybowska, Methods of preparing polymeric gradient composites, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 25/1 (2007) 67.

[49] J. Stabik, M. Szczepanik, A. Dybowska, Sucho, Electrical properties of polymeric gradient materials based on epoxy resin filled with hard coal, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 38/1 (2010) 56.

[50] J. Stabik, A. Dybowska, Electrical and tribological properties of gradient epoxy-graphite composites, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 27/1 (2008) 39.

[51] F. Lagrève, J.F. Feller, I. Linossier, G. Levesque, Poly(butylene terephthalate)/ poly(ethylene - coalkylacrylate)/ carbon black conductive composites: influence of composition and morphology on electrical properties *Polymer Engineering and Science* 41 (2001) 1124.

[52] J.F. Feller, I. Linossier, Y. Grohens, Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibers, mechanical and electrical properties, *Material Letters* 57 (2002) 64.

[53] C.V. Bellinghen, N. Probst, E. Grivei, Specific conductive carbon blacks in plastic applications, *Polymer Composites* 10 (2002) 63.

[54] I. Tavman, V. Cecen, I. Ozdemir, A. Turgut, I. Krupa, M. Omastova, I. Novak, Preparation and characterization of highly electrically and thermally conductive polymeric nanocomposites, *Archives of Materials Science* 40/2 (2009) 84.

[55] G. Wróbel, S. Pawlak, G. Muzia, Thermal diffusivity measurements of selected fiber reinforced polymer composites using heat pulse method, *Archives of Materials Science and Engineering* 48/1 (2011) 25.

[56] A. Gnatowski, J. Koszkul, Investigations of the influence of filler on the properties of chosen polymer blends with compatibilizer addition, *Proceedings of the 13th Scientific International Conference “Achievements in Mechanical and Materials Engineering”*, AMME’2005, Gliwice-Wisa,(2005)247.

[57] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, S. Pegel, D. Jehnichen, E.J. Mark, D. Zhou, G. Heinrich, Comparisons among electrical and rheological properties of melt-mixed composites

containing various carbon nanostructures, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* 47 (2010) 12.

[58] Y.F. Zhao, M. Xiao, S.J. Wang, X.C. Ge, Y.Z. Meng, Preparation and properties of electrically conductive PPS/Expanded graphite nanocomposites, *Composites Science and Technology* 67 (2007) 2528.

[59] R.K. Goyal, P.A. Jagadale, U.P. Mulik, Thermal, mechanical, and dielectric properties of polystyrene /expanded graphite nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* 111 (2009) 2071.

[60] D. Chen, G. Chen, The conductive property of polyurethane /expanded graphite powder composite foams, *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 30/9 (2011) 757.

[61] H. Mirzazadeh, A. Katbab, A.N. Hrymak, The role of interfacial compatibilization upon the microstructure and electrical conductivity threshold in polypropylene/expanded graphite nanocomposites, *Polymers For Advan*

[62] S. Vives, E. Gaffet, C. Meunier *Materials Science and Engineering A366* (2004) 229.

[63] C.G.Shull.The determination of X-ray diffraction line widths.*phys.Rev.*70.(1946)679.

[64] M.Ceretti.Apport de la diffraction des neutrons à l'analyse des contraintes internes, Habilitation à diriger des recherches,2004

[65] Serge Vives, Eric Gaffet, Jean-Paul Itié, Cathy Meunier.*Matériaux* 2002

[66] A. Lakel, A. Bouyoucef, T. Labii, N. Guechi, A. Boubertakh, S. Hamamda, (ICREN 2013, Algeria-Constantine, february16-17, 2013)169.

[67] Uvarov, I.Popov.*Materials Characterization* 58 (2007) 883.

[68] G. K. WILLIAMSON and W. H. HALL *ACTA Metallurgica*, V.OL. I, JAN. (1953).

[69] VD Mote,Y Purushotham,and BN Dole.Mote et al.*Journal of Theoretical and Applied Physics* (2012)6.

[70] B. Marinkovic, Roberto Ribeiro de Avillez, Alvaro Saavedra, Fernando Cosme Rizzo Assunção. *Materials Research*, 2(2001)71.

[71] J.D.Kamminga , L. J. Seijbel. *J. Res Natl Inst Stand Technol*, 109(2004) 65.

[72] D. balzar.To appear in *Microstructure Analysis from Diffraction*, edited by R.L. Snyder, H. J. Bunge, and J. Fiala, International Union of Crystallography,(1999)

[73] R. Bharati, P. Rehani, B. Joshi, Kirit N Lad & Arun Pratap *Indian Journal of Pure& Applied Physics* Vol 44,February (2006)157.

[74] S. Krumm, *WinFit* version June (1997).

[75] Rodriguez-Carvajal & Roisnel, *WinPlotr* version Feb (2007).

[76] A. Bouyoucef, S. Hamamda, *Rev. Mét*, Vol99, (2002)777.

- [77] T. Labii, M. Ceretti, A. boubertakh, W. Paulus, S. Hamamda, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 112(2013)865.
- [78] I. Zerrouk, S.G. Ionov, V.P. Popov, S. Hamamda, *Mater Sci. Forum*, 534 (2007)241.
- [79] T. Dorbani, I. Zerrouk, Y. Aouabdia, K. Taleb, A. Boubertakh, S. Hamamda, *J. Therm. Anal. Calorim.* V.102, I2,(2010)667.
- [80] J. Stabik, A. Dybowska, M. Chomiak, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 43/1(2010)153.
- [81] J. Stabik, A. Dybowska, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 25/1(2007)67.
- [82] M. Szczepanik, J. Stabik, M. Łazarczyk, A. Dybowska, *Archives of Materials Science and Engineering*, 37/1(2009)37.
- [83] A. Lakel, T. Labii, I. Zerrouk, A. Zahaf, A. Boubertakh, S. Hamamda, (ICREN 2013, Algeria-Constantine, february16-17, 2013)23.
- [84] S. L. Revo, S. Hamamda, T.G. Avramenko, E. A. Ivanenko, (ICREN 2013, Algeria-Constantine, february16-17, 2013)5.
- [85] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, S. Pegel, D. Jehnichen, E.J. Mark, D. Zhou, G. Heinrich, *Journal of Macromolecular Science, Part A*,47(2010)12.
- [86] R. K. Goyal, P.A. Jagadale, U.P. Mulik, *Journal of Applied Polymer Science*, 111 (2009) 2071.
- [87] Yu.I. Sementsov, S.L. Revo, (ICREN 2013, Algeria-Constantine, february16-17,2013) 1.
- [88] Gyanaranjan Prusty, Sarat K Swain, *New Carbon Materials*, 27(2012)271.
- [89] Y.F. Zhao, M. Xiao, S.J. Wang, X.C. Ge, Y.Z. Meng, *Composites Science and Technology*, 67(2007)2528.
- [90] J. Kuljanin-Jakovljevic, Marinovic-Cincovic M, Z. Stojanovic, A. Krkljes, ND. Abazovic, MI. Comor, *Polym. Degrad. Stab.* 94:89(2009)1.
- [91] HS. Vaziri, IA. Omaraei, M. Abadyan, M. Mortezaei, N.Yousefi, *Mater Des.* 2011, doi:10.1016/j.matdes(2011)1.
- [92] O. Bera, B. Pilic, J. Pavlicevic, M. Jovicic, B. Hollo, KM. Szecsényi, M. Spirkova. *Thermochim., Acta.* 515(2011)1.
- [93] J. Jacob, G.Z. Anil, K.Bhowmick, *J. Mater Sci.*43(2008)702.
- [94] L. Xia, P. Zhang, R.Z. Wang, *Carbon*,48(2010)2538.
- [95] AS. Luyt, I. Krupa, *Thermochimi Acta* 2008, 467, p.117–120.
- [96] K. Murat, M.Khamid, *Renew Sust Energ Rev*,11(2007)1913.
- [97] Sh. A. Mansour, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 112(2013) 579.

- [98] T. Labii, A. Lakel, I. Zerrouk, A. Zahaf, A. Boubertakh, S. Hamamda, (ICREN 2013, Algeria-Constantine, february16-17, 2013)8.
- [99] T. Labii, I. Zerrouk, A. Zahaf, A. Boubertakh, S. Hamamda, (International Summer School-Conference, St.- Petersburg, July 1-6, 2013, Russia) 69.
- [100] S.L. Revo, B. I. Rachiy, S. Hamamda, T.G. Avramenko, K.O. Ivanenko Sciences and Technologies A-N°3, (2012)17.
- [101] A. Lakel, T. Labii, A. Boubertakh, S. Revo, S. Hamamda, Sciences & Technologie A–N°38 Décembre(2013)9.
- [102] M. Romero/Journal of the European Ceramic Society 26 (2006) 1647.
- [103] A. Pwłowski, W. Truszkowski «Cellular Précipitation in the Aged Aluminium 40% Zinc Alloys », Acta Metallurgica, V. 30 (1982) 37.

عنوان البحث

الدراسات البنيوية والخواص التارمودينامكية لبعض الكاولين المحلية ومركب متناهي في الصغر.

ملخص

إن هذا العمل يتكون من جزئين. ففي الجزء الأول قمنا بدراسة نوعين من الكاولن المحلية باستخدام الأشعة السينية. كاولين جبل دباغ DD1 و الذي يتكون من طورين هما الهالوسيت والكاوليني ت. وكاولين تامزيرت TK2 و الذي يتكون من عدة أطوار وهي: الكاولينيت والكوارتز والميكا. أما في الجزء الثاني قمنا بدراسة أربع عينات بواسطة المسعر الحراري الماسح المتضمنة للفليوروبلاستيك و التي تحتوي على تركيبات مختلفة من الجرافيت الممدد حراريا GTD في مختلف التشنت.

في لقد ارتكز عملنا في الجزء الأول على الكاولينيت الطور المشترك لكل من المسحوقين ن. وبعد تحصلنا على طيف المسحوقين أدخلنا تصحيح لورنتز الذي أعطي لنا نتائج مطابقة لطيف المسحوقين. ولإيجاد الدالة الحقيقية استعملنا برنامج وفق طريقة LWL و الذي كان ضروريا لدراسة البنية المجهرية (حجم الحبيبات) وإعطاء معاملات فوري. ولإيجاد قيم الإجهاد والبعد استعملت طريقة واران أفرباك ويليامسون وهال. كما طبقنا علاقة شرر في الحالة التي لا تكون فيها الاجهادات.

ولدراسة الكاولينيت في الكاولين DD1 وجدنا أنه لا يحتوي على الإجهاد بينما كاولينت الكاولن TK2 وجدنا أنها متأثرة بالإجهاد وذلك أكد بطريقة ويليامسون وهال. إن الحجم المتوسط بليرات في الكاولن DD1 للطور المدروس هو 111 \AA وهذا بطريقة واران أفرباك و 118 \AA بطريقة ويليامسون وهال وباستعمال علاقة شرر وجدنا الحجم 125 \AA . من اجل الكاولينيت الثانية الحجم المتحصل عليه هو 72 \AA وهذا بطريقة واران أفرباك و 97 \AA بطريقة ويليامسون وهال أما بالنسبة للإجهاد في الكاوليني ت TK2 فبطريقة واران أفرباك وجدنا القيمة المتوسطة للإجهاد هي $0,22$ أما بطريقة ويليامسون وهال فالقيمة المتوسطة للإجهاد فهي $0,28$. ولدراسة توزيع حجم الحبيبات بينة الحجم الغالب للكاولينيت في كاولن DD1 فهي قريبة من 40 \AA (41%) وفي كاولينت الكاولن TK2 فهي قريبة من 43 \AA (42%).

أما فيما يخص الجزء الثاني، فإن العينات الأربعة المتضمنة للفليوروبلاستيك التي تحتوي على نسب مختلف من الجرافيت الممدد حراريا DTG فقد لاحظنا أن سرعة التسخين تلعب دورا هاما للغاية. إن زيادة سرعة التسخين من 5 إلى 10 ثم 15 درجة مئوية في الدقيقة، تؤثر على السلوك الحراري لهذا المركب المتناهي في الصغر مهما كان تركيزه و/أو التشنت. جميع المنحنيات المتحصل عليها تحتوي على شذوذ في المنحنيات المسعرية و يتعلق شكل هذا الأخير وشدته بالتركيز والتشنت. إن درجة حرارة ظهور شذوذ في المنحني المسعري تتغير من عينة إلى أخرى. لقد أظهرنا أن المواد المتناهي في الصغر و التي تحتوي على أصغر تركيز من GTD مع درجة تشنت عالية يسخن باستعمال أكبر سرعة تسخين فتندهور في درجات الحرارة العالية. وهو أكثر مقاومة للصدمات الحرارية. إن إدخال كمية من GTD في البوليمر يحسن الخواص الحرارية للمركب المتناهي في الصغر، و يصبح استخدامه ممكنا في نطاق واسع من درجة الحرارة.

الكلمات المفتاحية:

حيود المساحيق، الكاولن DD1 و الكاولن KT2، الكاولينيت، الهالوسيت، تحديد حجم الحبيبات، التشوه، طريقة واران و أفرباك، طريقة LWL، طريقة ويليامسون وهول، توزيع حجم الحبيبات، تصحيح لورنتز، الطور الرئيسي، المسعر الحراري الماسح، الجرافيت الممدد حراريا، الأنابيب من رتبة النانومتر، التحول، التشنت، سرعة التسخين.

Theme

Microstructural and thermodynamic properties study of some kaolins and a nanocomposites.

Abstract:

In this work, we have studied two kaolins taken from distend places. The first one denoted DD1 consists of two main phases (kaolinite and halloysite) and the other KT2 whose main constituents are kaolinite, quartz and mica. We have studied, by differential scanning calorimetry, four samples based on fluoroplastic containing different concentrations of thermally expanded graphite (GTD) for various dispersions.

Our choice was set on the component Kaolinite which is present in both materials. Lorentz-Polarization correction was carried out prior to the diffraction data, which has been achieved using LWL program. The true profile was extracted using this program. The methods used for the microstructural analysis of the constituents in the two kaolins are the Warren-Averbach and the Williamson-Hall methods. Scherrer's relationship has been applied in cases where the compound is devoid of strains. The study revealed that the Kaolinite of DD1 is devoid of micro constraints, while Kaolinite of KT2 incorporates the strains. This was confirmed by the Williamson-Hall method as well as Fourier analysis. The evaluation of strains in the kaolinite of KT2 has been performed by the methods of Warren-Averbach and the Williamson-Hall diagram. The average value of this constraint found by the first method is about 0.22, whereas as the second method gives as a value of 0.28. The average size of crystallites of the Kaolinite in DD1 was found be about 111Å obtained by the method of Warren-Averbach and 118 Å obtained by the method of Williamson-Hall, while, the size of crystallites in KT2 was 92 Å and 127 Å using the two methods respectively. The study of the size distribution showed that the dominant size of kaolinite in DD1 and KT2 is about 40 Å (41%) and 43 Å (42%), respectively.

The purpose of this work is the study, by differential scanning calorimetry, four samples based on fluoroplastic containing different concentrations of thermally expanded graphite (GTD) for various dispersions. We noticed that the heating rate present an important role. Increasing the heating rate from 5 to 10 and then to 15 °C/min, affords the behavior of our calorimetry nanocomposite whose the concentration and/or the dispersion. All curves contain a calorimetric anomaly the shape and intensity depend on the concentration and dispersion. The temperature of the calorimetric anomaly varies from a sample to another. We have shown that the nanomaterial containing the smallest concentration of GTD with high dispersion heated with the biggest heating rate will degrade at high temperatures. It is more resistant to thermal shocks. The introduction of GTD in a polymer matrix improved the thermal properties of the nanocomposite and its use becomes possible in a wide range of temperature.

Key words: Bowder diffraction, DD1 Kaolin, KT2 Kaolin, Kaolinite and Halloysite, Crystallites size, Micro constraints, LWL method, Williamson-Hall and Warren & Averbach methods, Distribution of sizes, DSC, expanded Graphite, Nanotube, Transition, Heating rate, Dispersion.

RESUME

Ce travail, comporte deux parties. La première concerne l'étude de la microstructure du kaolin de Djebbel Debbagh (kaolin DD1) constitué de deux phases principales (la kaolinite et la halloysite) et le kaolin de Tamazert (kaolin KT2) dont les constituants principaux sont : la kaolinite, le quartz et le mica. Il n'est pas nécessaire de souligner l'importance de la microstructure dans les propriétés thermiques et mécaniques des kaolins d'autant plus que les deux kaolins étudiés sont situés à l'Est du pays et sont exploités à l'échelle nationale. La deuxième partie est réservée à l'investigation par la calorimétrie différentielle (DSC) de quatre échantillons à base de fluoroplastique contenant différentes concentrations en graphite thermiquement dilaté (GTD) à diverses dispersions.

Dans la première partie, notre choix est fixé sur le composant qu'est la kaolinite du fait de l'existence de cette dernière dans les deux kaolins. Une correction de Lorentz-Polarisation a été faite sur les pics des kaolins DD1 et KT2. L'extraction du profil vrai a été réalisée par la méthode L.W.L. Les méthodes utilisées pour l'analyse microstructurale de la kaolinite des deux kaolins sont celles de Warren Averbach et de Williamson Hall. La relation de Scherrer a été appliquée dans le cas où le composé est dépourvu de microcontraintes. L'étude a révélé que la kaolinite du kaolin DD1 est dépourvue de microcontraintes. Par contre, l'analyse a montré que la kaolinite de KT2 intègre, quant à elle, des microcontraintes. Ceci a été confirmé par la méthode de Williamson Hall ainsi qu'avec l'analyse de Fourier. En outre, la taille moyenne des cristallites de la kaolinite de DD1 a été trouvée par la méthode de Warren-Averbach 111Å, de l'ordre de 118Å par la méthode de Williamson Hall et 125Å par la relation de Scherrer. Celle de la deuxième kaolinite a été calculée par la méthode de Warren-Averbach 72 Å et 97Å par la méthode de Williamson-Hall. Quant à l'évaluation des contraintes dans la kaolinite de KT2, elle s'est faite par la méthode de Warren-Averbach et par la méthode de Williamson-Hall. Comme on résulte, la valeur moyenne de ces contraintes trouvée par la première méthode de Warren & Averbach $\langle e \rangle = 0,22$ et par la deuxième méthode de Williamson-Hall $\langle e \rangle = 0,28$. Une étude de la distribution de taille a également été réalisée. La distribution de taille est une donnée très importante dans l'interprétation des propriétés thermiques des kaolins. Cette étude a montré que la taille dominante de la kaolinite dans DD1 est d'environ 40Å (avec une dominance de 41%) et dans KT2, elle est d'environ 43Å (avec une dominance de 42%).

Dans la deuxième partie, Nous avons étudié les quatre échantillons (à base de fluoroplastique contenant différentes concentrations en graphite thermiquement dilaté (GTD) à diverses dispersions) par la calorimétrie différentielle. Les essais de la DSC ont été effectués dans l'intervalle de température 0 – 350°C. Les mesures de la DSC ont été faites avec trois vitesses de chauffage 5, 10 puis 15°C/mn. Nous avons remarqué que la vitesse de chauffage joue un rôle très important. L'augmentation de la vitesse de chauffage de 5 à 10 puis à 15°C/mn, modifie le comportement calorimétrique de notre nanocomposite quelque soit la concentration et/ou la dispersion. Toutes les courbes contiennent chacune une anomalie calorimétrique dont la forme et l'intensité dépendent de la concentration et de la dispersion. La température d'apparition de cette anomalie calorimétrique change d'un échantillon à un autre. Nous avons montré que le nanomatériau contenant la plus petite concentration en GTD et possédant une dispersion élevée se dégrade aux hautes températures lorsqu'il est chauffé avec la plus grande vitesse. Il est le plus résistant aux chocs thermiques. L'introduction du GTD dans la matrice polymère a amélioré les propriétés thermiques du nanocomposite et son utilisation est devenue possible dans un large domaine de température.

Mots clef : Diffraction, Kaolin DD1, Kaolin KT2, Kaolinite, Halloysite, Taille des grains, Microcontraintes, Méthode L.W.L, Méthode de Williamson Hall, Méthode de Warren Averbach, Distribution des tailles. DSC, Graphite thermiquement dilaté, Nanotube, Transition, Vitesse de Chauffage, dispersion.