HAL
open science

Contribution à l'étude de la croissance du carbone en phase vapeur (étude des noirs conducteurs par microscopie électronique, RPE et modélisation fractale).

Xavier Bourrat

To cite this version:

Xavier Bourrat. Contribution à l'étude de la croissance du carbone en phase vapeur (étude des noirs conducteurs par microscopie électronique, RPE et modélisation fractale).. Géophysique [physics.geoph]. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1987. Français. NNT : . tel-00287362

HAL Id: tel-00287362

https://theses.hal.science/tel-00287362v1

Submitted on 11 Jun 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

PRESENTEE

À L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR D'ETAT

Spécialité : SCIENCES PHYSIQUES

PAR

XAVIER BOURRAT

Docteur de Spécialité

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CROISSANCE DU CARBONE EN PHASE VAPEUR

(ÉTUDES DES NOIRS CONDUCTEURS PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE, RPE ET MODÉLISATION FRACTALE)

soutenue le 7 septembre 1987 devant la Commission d'Examen :

MM.	H. CURIEN,	Professeur à l'Université de PARIS VII	Président
	R. BACHELARD,	Directeur Scientifique de Département au Centre de Recherche d'ATOCHEM CRRA	Examinateurs
	L. BONNETAIN,	Professeur à l'Institut Polytechnique de GRENOBLE	
	F. METRAS,	Président de l'Université de PAU	
Mme	A. OBERLIN,	Directeur de Recherche au C.N.R.S.	Rapporteurs
MM.	H. VAN DAMME,	Directeur de Recherche au C.N.R.S.	
	J. SEVELY,	Directeur de Recherche au C.N.R.S.	

SOMMAIRE

PAGES

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS

RÉSUMÉS

LISTE DES ABRÉVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

PREMIÈRE PARTIE : STRUCTURE DES CARBONES ET DES NOIRS. ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES. APPROCHE EXPÉRIMENTALE. 3

1 - STRUCTURE DES CARBONES PAR DIFFRACTION DES RAYONS-X.

2 - LES TECHNIQUES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE DANS L'ETUDE DES CARBONES.

3 - STRUCTURE ET TEXTURE DES NOIRS DE CARBONE.

DEUXIÈME PARTIE : LES NOIRS D'ACÉTYLÈNE. ECHANTILLONNAGE. 24

1 - PROCEDES DE FABRICATION DES NOIRS.

2 - FABRICATION INDUSTRIELLE DES NOIRS D'ACETYLENE - APPLICATION AUX PILES.

3 - PRESENTATION DES ECHANTILLONS.

TROISIÈME PARTIE : STRUCTURE ET MICROTEXTURE À COURTE DISTANCE. 41

1 - LES CINQ EMPILEMENTS TYPES.

2 - INTERMEDIAIRES ET MELANGES.

3 - DIFFRACTION DES RAYONS-X.

4 - CONCLUSIONS

QUATRIÈME PARTIE : ETUDE DE LA TEXTURE À LONGUE DISTANCE (MESURE DES DIMENSIONS FRACTALES DES AGRÉGATS). 68

1 - ETUDES ANTERIEURES SUR LES AGREGATS DE NOIRS DE CARBONE.

2 - APPROCHE THEORIQUE ET MESURE DE LA DIMENSION FRACTALE.

3 - RESULTATS - DIMENSIONS FRACTALES DES AGREGATS DE NOIRS DE CARBONE.

4 - DISCUSSION - CONCLUSION

CINQUIÈME PARTIE : RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE. 107

1 - INTRODUCTION

2 - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

3 - RESULTATS

4 - DISCUSSION - CONCLUSION

SIXIÈME PARTIE : DISCUSSION 140

1 - PLAN D'EXPERIENCE SUR LES PARAMETRES REACTIONNELS DU NOIR S70.

2 - RELATIONS : MICROTEXTURE/CROISSANCE.

3 - RELATIONS : MICROTEXTURE/PROPRIETES.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES 157

ANNEXES 163

1 - TECHNIQUES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION.

2 - PROGRAMME D'ANALYSE D'IMAGES.

PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES

BIBLIOGRAPHIE

Avant-Propos

Ce travail a été réalisé au laboratoire Marcel Mathieu du CNRS sous la direction scientifique de Madame A. OBERLIN avec le soutien financier de la Société ATOCHEM. Madame A. OBERLIN m'a formé au dur métier de la cristallographie, m'a accueilli dans son équipe comme chargé de recherche et a su donner à ce travail le développement qu'il a connu. Qu'elle trouve ici les marques de ma reconnaissance et de mon profond respect.

J'ai été très honoré que Monsieur le Professeur H. CURIEN ait bien voulu présider la commission d'examen devant laquelle sera soutenue cette thèse.

Je remercie Messieurs les Professeurs F. METRAS et L. BONNETAIN d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Messieurs J. SEVELY et H. VAN DAMME (Directeurs de Recherche au C.N.R.S.) ont examiné ce travail comme rapporteurs, je les en remercie. Monsieur H. VAN DAMME a également pris part à l'étude sur les modélisations fractales. Qu'il trouve ici toute ma reconnaissance pour sa collaboration et le plaisir que j'ai eu à travailler avec lui.

Enfin, ce jury ne serait pas complet sans la présence de Monsieur R. BACHELARD, Directeur Scientifique du département de Physico-Chimie du Centre de Recherche d'ATOCHEM de Lyon, qui est à l'origine de ce travail. Il a su trouver au problème industriel posé par son groupe, l'interlocuteur privilégié et compétent en la personne de Madame A. OBERLIN. Je le remercie particulièrement pour ses conseils et sa collaboration efficace.

Je remercie chaleureusement Madame H. ESTRADE, Chargé de Recherche au CRSOCI-CNRS d'Orléans pour m'avoir consacré son temps tout au long de mon apprentissage de la RPE, chose que je n'oublierai pas. Je la remercie encore pour la rigueur avec laquelle, elle et P. LAUGINIE, Maître de Conférence à l'Université d'Orsay ont contribué au développement et à la synthèse de l'étude RPE des noirs, par l'efficacité des discussions et des corrections qu'ils m'ont permis de réaliser.

Messieurs F. BRUNO, G. THIROT, GOMEZ, P. JOUBERT et ARGHIROPOULOS, Directeurs de Recherche et Développement et Ingénieurs de la Société ATOCHEM, ont suivi de près le développement de différents aspects de ce travail. Je les remercie de leur fructueuse collaboration.

Monsieur le Professeur J. GROLIER de l'Université d'Orléans a initié mes premiers contacts avec la stéréologie et la morphologie mathématique. Je salue ici son enthousiasme pour le sujet qu'il a su me communiquer.

Monsieur C. GATEAU du BRGM a largement participé à l'élaboration des algorithmes d'analyses d'image. Je le remercie ici pour son aide précieuse.

Messieurs J. MAIRE et J. FOURRE, Directeur Scientifique et Directeur du laboratoire de recherche de la Société Le Carbone Lorraine ainsi que Monsieur J. GREMION m'ont largement ouvert leur laboratoire pour des mises au point qui n'apparaissent pas dans cet exposé. Je tiens à les remercier ici.

Enfin, je remercie toute l'équipe de mon laboratoire sans les citer tous, des plus anciens aux plus jeunes, pour leur collaboration amicale et l'aide essentielle qu'ils m'ont apporté pour la réalisation et la mise au point de ce mémoire dans des délais très courts .

RESUME

Nous avons étudié l'organisation structurale et microtexturale du carbone formé en phase gazeuse (aérosol). Parmi différents produits, nous avons choisi les noirs conducteurs dont les noirs d'acétylène caractérisés par une trés haute température de formation (∿ 2500°C).

1 Le résultat majeur de cette étude concerne la **classification microtexturale statistique** des noirs à laquelle nous sommes parvenus. Elle est basée sur l'étude de la couche aromatique, de son diamètre et de sa distribution spatiale. Elle repose sur la différenciation de **5 ordres d'empilement caractéristiques à l'échelle microtexturale** ou ordre à courte distance.

2 La mesure de la **dimension fractale de masse, Dm,** des agregats nous a permis de quantifier l'**organisation à grande distance.** Nous montrons que 2 processus de croissance apparaissent. Le premier est le processus classique d'agrégation de particules concentriques qui produit des fractals de dimensions élevées: Dm ∿ 1,7 - 2. A l'opposé, nous mettons en évidence un processus de croissance directe des agrégats qui produit des fractals de masse faibles: Dm ∿ 1,4 -1,5. La meilleure modélisation de ce processus nouveau est "le vol brownien persistant" de Mandelbrot (1977), simulant la diminution de la dimension fractale avec l'augmentation du diamètre de la couche.

3 En ce qui concerne la croissance, nos résultats peuvent se résumer de la façon suivante. Lorsque la microtexture s'organise suivant l'axe c (type I ou II, par exemple) on observe une croissance radiale des particules elémentaires qui s'agrègent (à grande distance). Par contre la croissance latérale des couches à courte distance (type IV ou V) implique un processus de croissance directe des agrégats. Ainsi, le diamètre et la perfection de la couche, gouvernent le type d'empilement ainsi que le processus de croissance à grande distance. Nos résultats montrent parallèlement que **tous les intermédiaires existent entre ces deux extrêmes .**

4 Les propriétés électroniques accessibles en RPE sont en accord avec ces modèles. Tous les noirs, quelle que soit leur organisation, lorsqu'ils sont débarrassés de leurs hétéroatomes ne présentent plus qu'un seul type de paramagnétisme (de Pauli) lié aux porteurs de charge et cela, quelle que soit l'étendue des systèmes aromatiques (de 10 Å à plusieurs centaines d'angströms). Seuls les distorsions des systèmes aromatiques et l'ordre d'empilement suivant l'axe c montrent des différences perceptibles.

Nos résultats montrent entre autres, que la conductivité de tous ces carbones est élevée quelle que soit leur organisation. Il montrent que la distance de délocalisation dépasse largement la taille de l'agrégat et ne dépend que de la densité de contacts des agrégats entre eux.

5 Enfin, nous montrons qu'il existe un très bon accord entre les propriétés applicatives des noirs conducteurs dans les piles et les paramètres structuraux, microtexturaux ou fractals que nous introduisons pour les caractériser.

On peut donc conclure que les performances des noirs conducteurs dépendent moins des propriétés électroniques intrinsèques (accessibles en RPE) que de leur texture à longue distance, elle-même, fonction de l'ordre local, c'est-à-dire de la microtexture.

MOTS CLES : **noirs de carbone conducteurs, agrégats, structure, texture, fractal, conductivité, croissance cristalline, microscopie électronique, analyse d'images, RPE**

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF VAPOR-PHASE CARBON GROWTH (STUDY OF CONDUCTING CARBON BLACKS BY ELECTRON MICROSCOPY, ESR AND FRACTAL MODELING).

KEY WORDS: **Conducting carbon blacks, aggregates, structure, texture, fractal, conducting, crystal growth, electron microscopy, image analysis, ESR.**

The structural and microtextural organization of gaseous phase-formed carbon (aerosol) was studied. Among various products we have chosen conducting blacks. Among them acetylene blacks are characterized by a very high temperature of formation (about 2500°C).

1. The major result of this study consists in establishing a **statistical microtextural classification** of blacks based on the study of the aromatic layer, its diameter and spatial distribution. It involves the differentiation of **5 types of stacking order, related to short-distance order (microtextural scale).**

2. Measuring the mass fractal dimension, Dm, of aggregates allows us to quantify long-distance order. Two growth processes are shown to occur. Firstly, a classical aggregation process of concentric particles, producing fractals having a high Dm of 1.7 to 2. Secondly, a direct growth process of aggregates yielding low values of Dm: 1.4-1.5. this new process has been best modeled by MANDELBROT's "persistent brownian flight" (1977), simulating a decrease in fractal dimension as the layer diameter increases.

3. As to growth, results can be summarized as follows: when microtexture gets organized according to c axis (e.g. types I or II), a radial growth of elementary particles aggregating on long distances is observed. On the other hand, a short-distance lateral growth of layers (types IV or V) implies a direct growth process of aggregates. Thus the stacking type as well as the long-distance growth process are governed by the stacking type. **All intermediates are shown to exist between these two extremes.**

4. Electronic properties as studied by ESR agree with these models. Once heteroatoms have been eliminated, all types of blacks, whatever their organization, exhibit only the Pauli paramagnetism type related to charge carriers. This remains true whatever the extent of aromatic systems, from 10 Å to several 100 Å. Noticeable differences can be seen only in relation to distorsions in aromatic systems or c-axis stacking order.

Among other results, conductivity is shown to be high no matter what the organization degree. The delocalization distance by far exceeds the aggregate size and depends only on the density of contacts between aggregates.

5. At last, a very good agreement is found between the application properties of carbon blacks in batteries and structural, microtextural or fractal parameters.

It can therefore be concluded that performances of conducting blacks depend less on intrinsic electronic properties (as measured by ESR) than on their long-distance texture, which is itself a function of local order, i.e. microtexture.

LISTE DES ABRÉVIATIONS

α : En MET, angle d'inclinaison du plan des couches sur la direction du faisceau (c.f. fig. 13).

β : Magnéton de Bohr.

γ : En MET, angle de torsion des couches mesuré de façon géométrique introduit dans ce travail (p. 47).

D : Dimension fractale.

D_H : Dimension d'homothétie.

D_c : Dimension de contenu ou dimension de HAUSDORFF-BESICOVITCH.

D_M : Dimension fractale de masse.

D_S : Dimension fractale de surface.

D_T : Dimension topologique.

2D : Bidimensionnel.

3D : Tridimensionnel.

d_{002} : Distance entre les plans 002 du carbone.

DEAS : Diffraction électronique à aire sélectionnée.

δ (RPE) : Profondeur de pénétration de l'onde hyper fréquence dans un conducteur.

δ (MET) : Pouvoir séparateur exprimé en angströms.

ε : Epaisseur de l'échantillon analysé en RPE.

FN : Fond noir. FN hkl : fond noir réalisé en sélectionnant la réflexion hkl.

FR : Franges de réseau. FR 002 : franges de réseau réalisées par interférence des faisceaux 000 et 002.

g : Facteur de décomposition spectrale ou facteur de Landé.

H : Champ magnétique.

H_o : Valeur du champ magnétique à la résonance.

I_{cc} : Caractérisation des piles : intensité de cours-circuit (c.f. p. 37).

L_a : Diamètre du domaine cohérent dans le plan (a, b) et mesuré par diffraction des rayons-X.

L_c : Epaisseur du domaine cohérent suivant l'axe c et mesuré par diffraction des rayons-X.

l_a : Diamètre du domaine cohérent dans le plan (a, b) mesuré en MET. Sans autre précision, il s'agit de la mesure effectuée sur la réflexion 002 (c.f. fig. 14).

l_c : Epaisseur du domaine cohérent suivant l'axe c et mesuré sur la réflexion 002 en MET (c.f. fig. 14).

L_1 : Diamètre de couche "parfaite" mesurée en FR 002 (c.f. fig. 14).

L_2 : Diamètre de couche continue (c.f. fig. 14).

MET : Microscope électronique en transmission.

μ : Mobilité des porteurs en RPE.

N (MET) : Nombre de couches de l'empilement.

ν : Fréquence de l'onde magnétique en RPE.

OCV : Open Circuit Voltage ou tension mesurée dans une pile, en circuit ouvert (caractérisation des piles).

ρ : Résistivité.

R_1 : Résistance interne d'une pile.

RPE : Résonance paramagnétique électronique.

σ (RPE) : Conductivité.

σ (BET) : Surface spécifique ($m^2 . g^{-1}$).

S_F : En RPE, largeur pic à pic du signal dérivé $\frac{dP}{dH}$ (P) (c.f. fig. 91).

T : Travaillabilité (définie p. 37).

T_1 : Temps de relaxation spin-orbite.

T_2 : Temps de relaxation spin-spin.

T_D : Temps de diffusion à travers l'épaisseur de peau.

TT : Température de traitement thermique.

χ ou χ_p : Susceptibilité paramagnétique.

χ_c : Susceptibilité des porteurs de charge.

χ_l : Susceptibilité des spins localisés.

INTRODUCTION GENERALE

Le problème qui nous était posé était de trouver le ou les paramètres de caractérisation reliés aux propriétés mécaniques et électriques des noirs de carbone ayant pour origine l'acétylène et d'étudier leur croissance.

On verra dans la première partie de ce travail que tous les noirs de carbone sont formés de **particules élémentaires** plus ou moins individualisées, de forme plus ou moins sphérique associées entre elles pour former des **agrégats.** Ils sont insécables mais dispersibles par des moyens appropriés. Le domaine de taille dans lequel se rangent à la fois les particules et les agrégats est le plus souvent inférieur au micron ou à quelques microns. C'est donc par la microscopie électronique par transmission (MET) que nous étudierons la microtexture de la particule puis la texture de l'agrégat et par la diffraction des rayons-X que nous étudierons la structure.

Les noirs de carbone sont fabriqués en phase gazeuse (aérosols) ; ce sont des carbones purs. Les données accumulées au laboratoire Marcel Mathieu sur les autres carbones nous seront nécessaires pour résoudre le problème posé. A ces données nous ajouterons celles obtenues sur les noirs en général. L'exposé des connaissances actuelles constituera donc la première partie de ce travail. Cependant c'est en annexe que nous avons rejeté les explications qui pourraient être utiles au lecteur sur l'emploi de la MET.

Dans la deuxième partie nous exposerons d'abord le principe de la fabrication des noirs d'acétylène comparée à celle des autres noirs puis le choix des échantillons. Dans les troisième, quatrième et cinquième parties nous exposerons les résultats que nous avons obtenus sur les particules élémentaires (microtexture et structure) puis sur les agrégats (dimension fractale). Enfin y seront rassemblés les résultats de résonance paramagnétique électronique (RPE), qui nous ont fourni des données sur la conductivité des noirs. Ils nous ont permis de relier microtexture, structure et propriétés électroniques accessibles à la RPE.

La sixième partie sera la discussion finale qui sera consacrée à l'établissement des liens entre la microtexture et les propriétés en fonction des conditions de croissance.

PREMIERE PARTIE

STRUCTURE DES CARBONES ET DES NOIRS

ETAT ACTUEL DES CONNAISSANCES - APPROCHE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE 1

STRUCTURE DES CARBONES PAR DIFFRACTION DES RAYONS-X

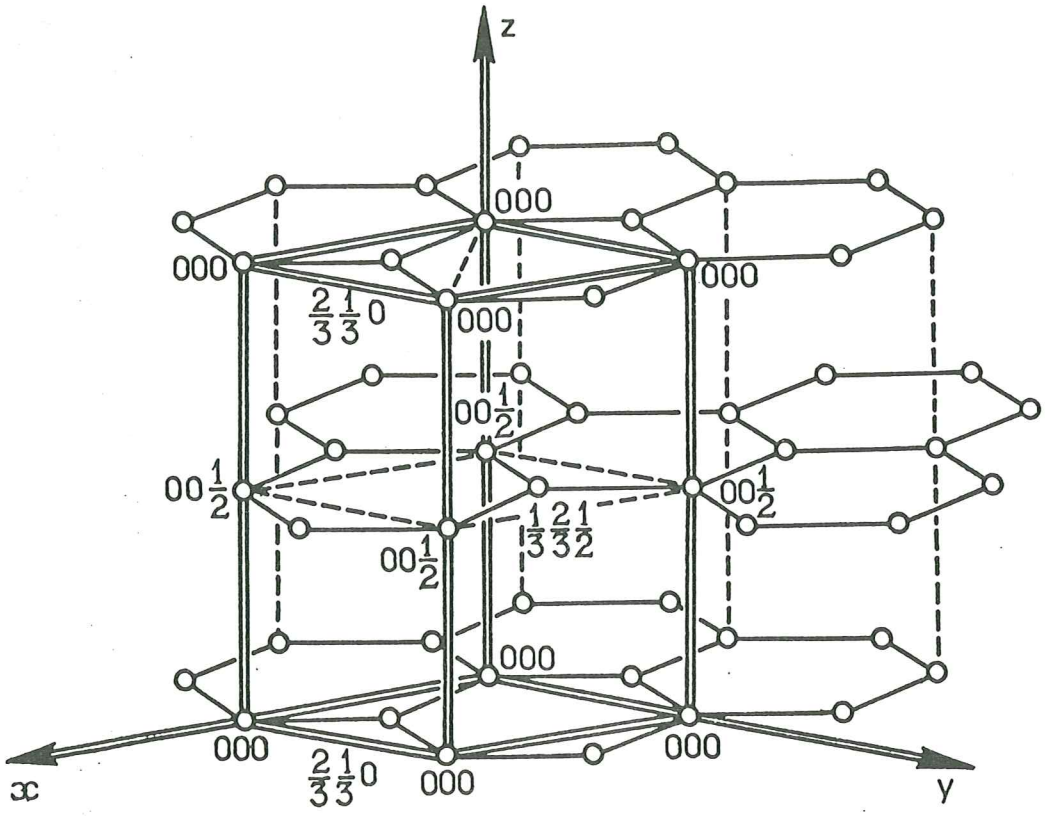


Figure 1 : Structure du graphite hexagonal. L'origine (000) est placée sur un atome dans cette représentation $|\vec{a}| = 2{,}461$ A $|\vec{c}| = 6{,}708$ A (GAY et GASPAROUX,1965).

1. INTRODUCTION

Les carbones que nous allons étudier dans ce travail appartiennent à la classe des carbones aromatiques turbostratiques. Ceux-ci se forment à toutes les températures (700 à 2500°C) soit par pyrolyse sous atmosphère inerte en milieu condensé, soit par dépôt en phase gazeuse.

Aucun de ces carbones n'est cristallisé (structure tridimensionnelle ou 3D) mais les couches aromatiques qui les composent sont des **couches graphitiques (structure 2D) empilées parallèlement avec un désordre par rotation** qui est à l'origine du terme **turbostratique.**

Par un traitement thermique ultérieur prolongé jusqu'à près de 3000°C certains de ces carbones s'ordonnent progressivement pour tendre vers la structure 3D du graphite (carbones graphitables). D'autres au contraire demeurent avec une structure 2D (carbones non graphitables). Des études anciennes réalisées presque exclusivement en vue d'expliquer la préparation industrielle du graphite synthétique ont imposé une classification des précurseurs en deux classes les carbones graphitables et les carbones non graphitables. En fait les travaux du laboratoire Marcel Mathieu menés sur près de 500 précurseurs, industriels ou non, ont montré que tous les intermédiaires existaient et cet ensemble forme la classe la plus abondante comparée au petit nombre de matériaux suffisamment graphitables pour produire du "graphite synthétique".

2. STRUCTURE DU GRAPHITE (BERNAL, 1924 ; MAUGUIN, 1926 et BACON,1948)

Le graphite possède une maille hexagonale (groupe C_6mmc) $|\vec{a}| = 2{,}461$ Å $|\vec{c}| = 6{,}708$ Å. La maille (fig. 1) contient quatre atomes de coordonnées (0 0 0) (0 0 1/2) (2/3 1/3 0) (1/3 2/3 1/2).

Cette structure met bien en évidence l'entité fondamentale qui forme le graphite, c'est-à-dire la couche aromatique et c'est la raison pour laquelle l'origine a été centrée sur un atome de carbone. Le graphite est composé d'un empilement compact AB de couches aromatiques planes obtenu lorsque les atomes d'une couche sont dans les puits de potentiel de la couche adjacente.

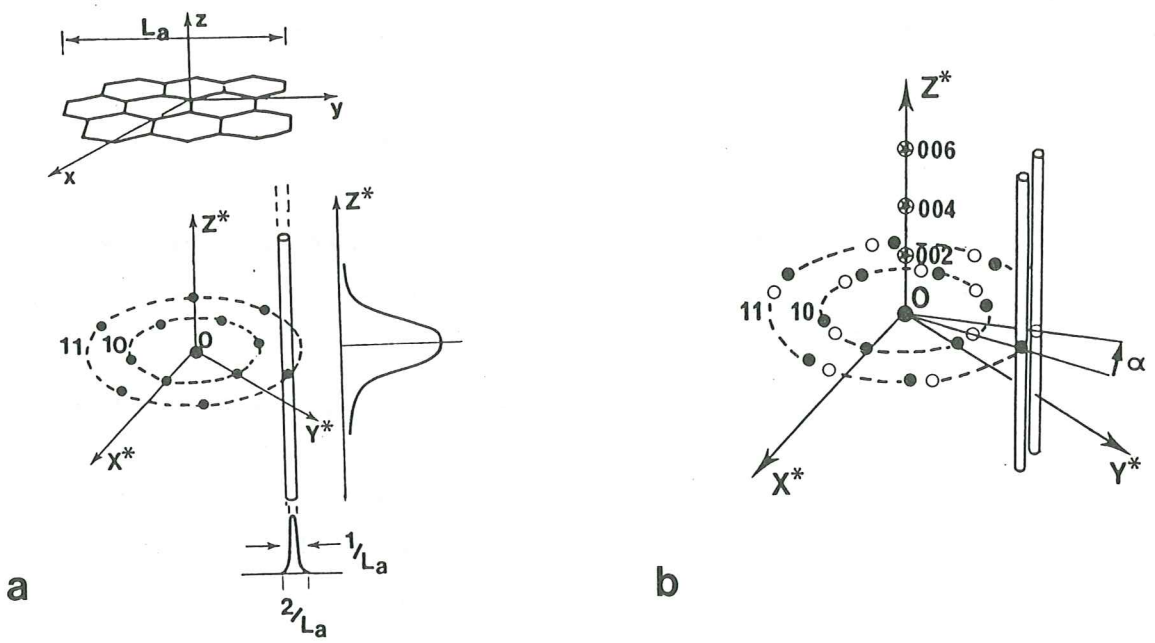


Figure 2 : **a.** Espace réciproque d'une couche aromatique isolée de diamètre L_a,

b. Espace réciproque de deux couches de même taille, empilées avec une rotation d'un angle α . On note l'apparition des noeuds 001 suivant Z*.

3. DESORDRE TURBOSTRATIQUE

3.1 Définition

Pour passer de la structure compacte 3D à une structure désordonnée, il faut écarter les couches. Comme l'empilement AA n'est pas possible, les couches sont tournées quelque peu (désordre turbostratique) et translatées aléatoirement. Ceci est possible car même dans les graphites, la cohésion entre couches est faible. Le minimum d'écartement assurant la cohésion par des forces de van der WAALS est de 3,44 Å.

Selon les auteurs, le désordre est soit purement turbostratique (BISCOE et WARREN, 1942 ; FRANKLIN, 1950 b, 1951 ; HOUSKA et WARREN, 1954 ; MERING et MAIRE, 1957 a et b ; SCHILLER et al., 1967) soit une combinaison de rotations et de translations (RULAND, 1965 ; ERGUN, 1968 a et b). Quoiqu'il en soit, aucun carbone de basse température ne montre d'ordre 3D mais 2D seulement. Les données de MET dont nous parlerons par la suite ne peuvent mettre en évidence que les désordres rotationnels. Nous adopterons donc la notion de structure turbostratique sans préjuger de l'existence ou non de translations.

3.2 Couche isolée

Le réseau réciproque d'une couche aromatique isolée, parfaite, de diamètre fini L_a est un réseau hexagonal plan, des noeuds duquel partent des lignes réciproques hk infinies (lignes 10 et 11 par exemple). Ceci est représenté sur la figure 2a. Le profil transversal de chaque ligne est lié au diamètre L_a de la couche (la largeur à mi-hauteur est $1/L_a$). Le profil longitudinal suit le carré de l'amplitude du facteur de diffusion de l'atome de carbone. L'intensité décroît donc régulièrement suivant la cote Z* de l'espace réciproque. Elle est maximale à la cote Z* = 0.

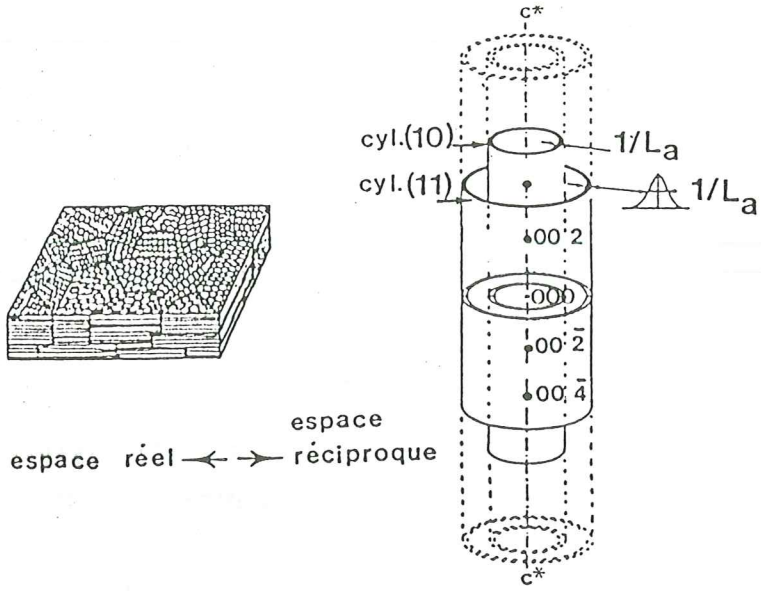


Figure 3 : Espace réciproque d'empilements turbostratiques parallèles entre eux.

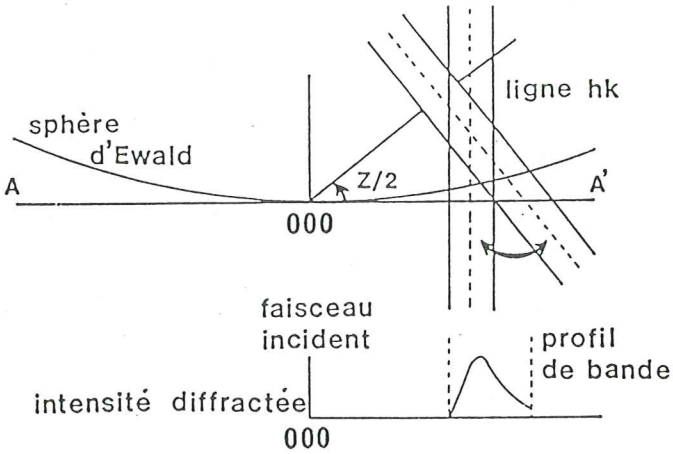


Figure 4 : Effet de la distribution aléatoire de l'orientation des empilements turbostratiques. Lors de la rotation de la figure précédente autour de l'origine du réseau réciproque 000, les contributions de toutes les lignes hk s'intègrent en un profil de bande hk.

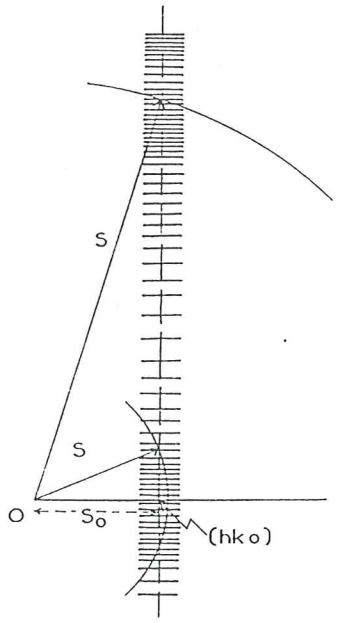


Figure 5 : Schéma d'intersection d'une ligne réciproque hk par une sphère de rayon s.

3.3 Empilement

Deux couches empilées parallèlement mais avec une rotation α de l'une par rapport à l'autre possèdent un réseau réciproque formé de deux ensembles de lignes réciproques se déduisant l'une de l'autre par la même rotation α . Il s'y superpose des noeuds 00l dus à l'empilement (fig. 2b).

Pour n couches on a n ensembles de lignes réciproques. **L'ordre 00l observé dans un empilement est d'autant plus élevé que le parallélisme des couches est parfait.**

3.4 Distributions d'empilements

Quand un grand nombre d'empilements turbostratiques est seulement en désordre azimutal (fig. 3), l'espace réciproque est alors composé de cylindres hk formés par la juxtaposition des lignes hk. Leurs parois ont une épaisseur proportionnelle à 1/La

Dans le cas où les empilements sont entièrement répartis au hasard dans toutes les directions de l'espace. L'espace réciproque (fig. 4) tourne autour du point 000 de la figure 3.

3.5 Diagramme de poudre

Pour obtenir l'intersection de cet espace réciproque et de la sphère d'Ewald, la méthode d'intégration (WARREN, 1941) considère la ligne hk fixe et détermine son intersection par une sphère de rayon $|\vec{s}|$ croissant (fig. 5).

L'emploi de cette méthode montre immédiatement comment les réflexions hkl deviennent des bandes dissymétriques étalées vers les grands angles (fig. 6 en haut).

WARREN a montré que le pied de la bande hkl (pour l = o) est lié à L_a le diamètre de la couche. Il a montré également que la queue de la bande se module progressivement avec l'augmentation de l'ordre tridimensionnel aux emplacements des réflexions hkl du graphite (fig. 6 en bas)

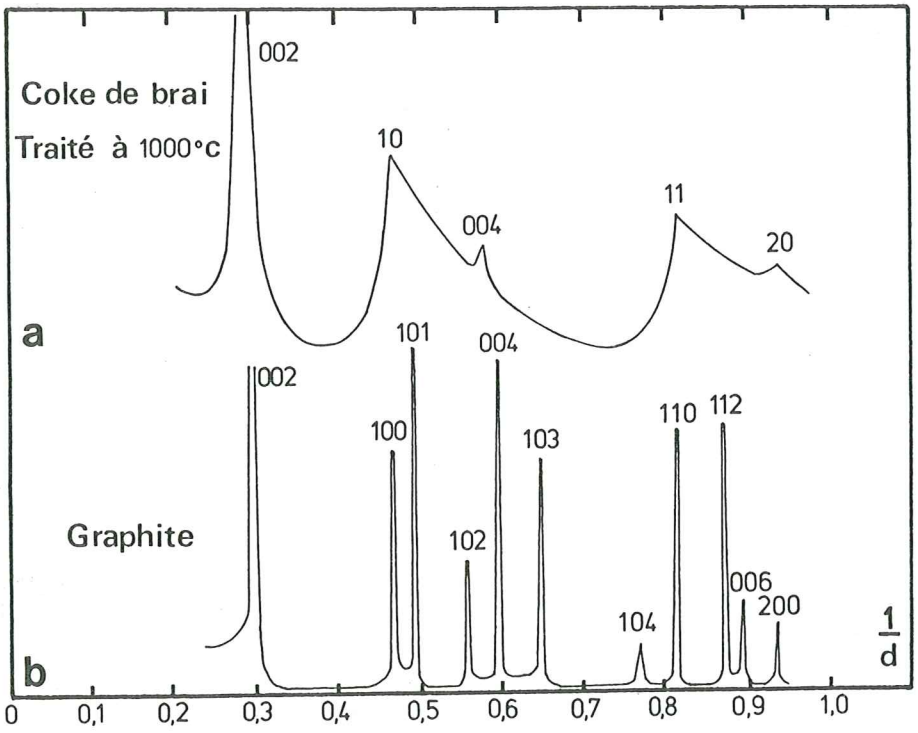


Figure 6 : Spectres de diffraction des rayons-X d'une poudre turbostratique (a) et d'une poudre de graphite (b).

4. HISTORIQUE

C'est d'abord l'existence même de la couche aromatique qui est démontrée par WARREN (1934) pour un noir de carbone ce qui élimine entièrement la vieille notion de carbone amorphe pour les carbones de basse température. Il l'assimile alors à une couche graphitique*.

Par la suite, à partir des calculs théoriques de von LAUE (1932) la diffraction des rayons-X des structures bidimensionnelles est abordée en 1934 par WARREN. Il montre que seules existent des bandes bidimensionnelles (hk) à côté des réflexions 001. Il développe les équations pour calculer la distribution des intensités des réflexions d'une poudre bidimensionnelle, les intensités intégrées de ces réflexions ainsi que les tailles des cristallites par un terme de largeur de pic** (qu'il a affiné en 1954) et enfin explique le déplacement apparent du maximum des pics hk vers les grands angles.

En 1942 BISCOE et WARREN étudient le traitement thermique des noirs et concluent que certains carbones artificiels sont constitués **d'empilements** de feuillets d'apparence graphitique sans ordre l'un par rapport à l'autre. Ils introduisent le concept de désordre TURBOSTRATIQUE. Ils décrivent la première structure de noir de carbone :

"des groupes turbostratiques constitués de couches graphitiques parfaites empilées de façon grossièrement parallèle et équidistante".

Ils montrent également pour la première fois que L_c et L_a (L_c est la taille de la pile suivant l'axe c et L_a est le diamètre de la couche) augmentent de façon importante avec la température de traitement.

---

* Depuis, ERGUN et SCHELL (1973) ont montré que ceci n'est vrai qu'en première approximation : le réseau bipériodique est légèrement différent dans les structures turbostratique et graphitique.

** WARREN est le premier à avoir calculé le facteur de forme de l'équation de Scherrer, K = 1,84 :

$$L_a = K \lambda / [(\cos \theta_o). \Delta 2 \theta]$$

où λ est la longueur d'onde, θ_o l'angle de Bragg et $\Delta 2 \theta$ la largeur à mi-hauteur du pic hk(0).

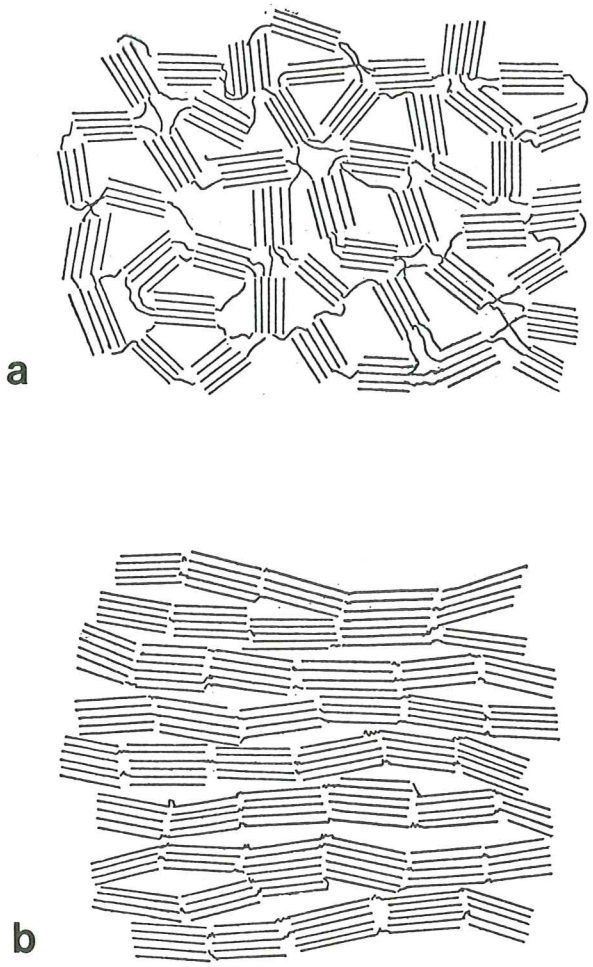


Figure 7 : Représentation schématique de la microtexture d'un précurseur de carbone "non graphitable" (a) et "graphitable" (b) donnée en 1951 par R.E. FRANKIN.

La deuxième contribution fondamentale dans le domaine de la structure des carbones est celle de FRANKLIN (1950 a et b, 1951). Elle décrit différents carbones précurseurs autres que des noirs (TT = 1000°C) en reprenant le modèle turbostratique. Puis elle décrit la graphitation comme un "réarrangement progressif de couches identiques jusqu'à atteindre la structure du graphite". Elle est la première à introduire le rôle de la microtexture et son lien avec le caractère graphitable et non graphitable des carbonisats : figure 7 a et b.

Elle montre aussi que les raies 001 s'affinent et se déplacent vers les grands angles pour tendre vers les réflexions 001 du graphite.

Par ailleurs d'autres modèles sont calculés pour décrire les carbones non graphités.

La méthode de BRINDLEY et MERING (1951) permet de calculer le pouvoir diffusant d'une poudre constituée de feuillets individuels et parfaits, répartis au hasard :

$$I_{hk}(s) = \frac{|A_{hk}|^2}{4\Pi\Omega} \int_A f^2(s) \, |S(X,Y)|^2 \frac{dA}{s^2}$$

où A_{hk} : facteur d'amplitude avec $A_{hk} = 2$ si $h - k = 3n$ et $A_{hk} = -1$ si $h - k = 3n$

Ω : surface de la maille élémentaire

$f(s)$: facteur de diffusion

$S(X,Y)$: transformée de forme

A : surface commune à la ligne hk et à la sphère de rayons $|\vec{s}|$ (c.f. fig. 5).

Cette formule peut s'appliquer également au cas de feuillets contenant des distorsions en faisant l'hypothèse qu'il s'agit de variations de positions de l'atome (et non de présence d'hétéroatomes) qui n'affecte que le terme de phase. Dans ce cas le facteur d'amplitude A_{hk} seul est affecté : $|A_{hk}|^2$ est remplacé par Q_{hk}. D'autre part, la fonction $|S(X,Y)|^2$ caractéristique d'un feuillet parfait et indépendante des indices hk, est remplacée par une fonction plus générale $\Psi_{hk}(X,Y)$ dont le profil dépend à la fois de la transformée de forme de la couche élémentaire et d'une fonction

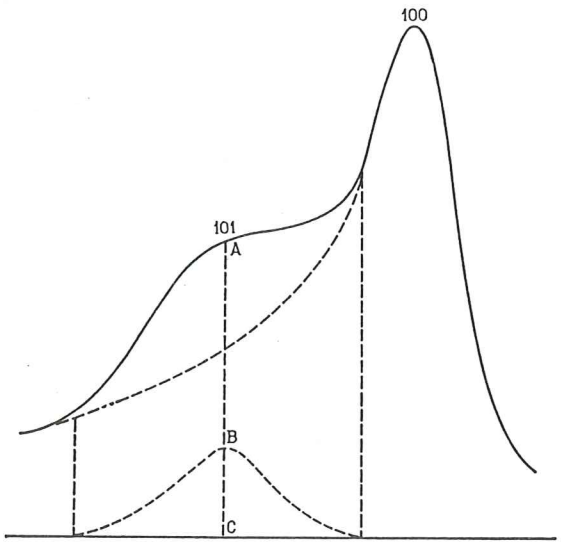


Figure 8 : Exemple de modulation de la bande (10) dans un carbone partiellement graphité (GAY et GASPAROUX, 1965).

"distorsion du réseau" :

$$I_{hk}(s) = \frac{Q_{hk}}{4\Pi\Omega s} \int (f^2(s))\Psi_{hk}(X,Y)\frac{dA}{s^2}$$

C'est principalement l'expression de la fonction $\Psi_{hk}(X,Y)$ qui différencie les méthodes de calcul de bande proposées par WARREN (1941) ; RULAND (1967) et ERGUN (1973).

Dans le cas de petites molécules de carbone aromatique DIAMOND (1957) a établi un modèle en se basant sur la formule universelle de DEBYE. Ce modèle s'applique aux molécules aromatiques de petites tailles sans organisation de parallélisme, c'est le cas de carbones de très basse température. WARREN et BODENSTEIN (1965,1966) étendent ce modèle au cas où se produit une interaction entre molécules parallèles dans un ensemble turbostratique de quelques couches. L'application de ce modèle aux noirs de carbone rend compte quantitativement à la fois de la position, de l'intensité et des largeurs de raies.

5. GRAPHITATION

Depuis les études de FRANKLIN sur la graphitation décrites au paragraphe 4 tous les efforts ont porté sur le mode d'établissement de l'ordre 3D. Tous les auteurs sont d'accord pour considérer la graphitation comme une transformation statistiquement homogène. Un nombre croissant de paires de couches atteint l'espacement $d_{002} = |\vec{c}|/2 = 3{,}354$ Å avec la séquence AB du graphite. Ces paires sont cependant réparties au hasard dans la masse.

HOUSKA et WARREN (1954) développent à partir de l'intégrale de LAUE-WARREN l'étude de la fonction de modulation des bandes (10) et (11) qui permet d'accéder à une mesure de la structure tridimensionnelle.

Ce modèle permet d'étudier le degré de graphitation Pn (probabilité de trouver la $n^{ème}$ voisine d'une couche dans l'ordre du graphite). La figure 8 montre un exemple de modulation sur la bande 10 à l'emplacement de la réflexion 101.

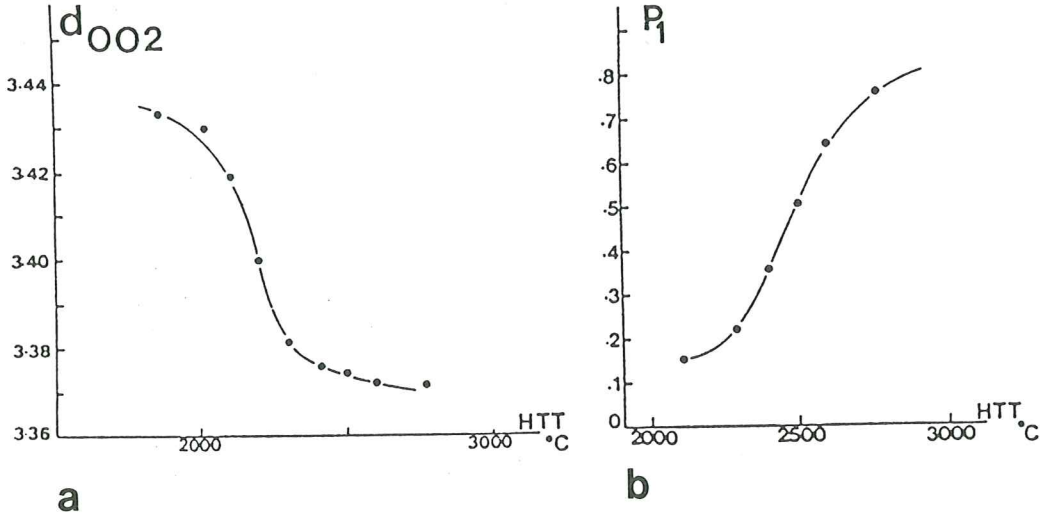


Figure 9 : Variation de la distance réticulaire d_{002} (a) et du degré de graphitation P_1 (b) pour un carbone graphitable.

Si l'on effectue les mesures de $\bar{d}_{002}$* (mesure de l'espacement moyen entre les plans 002) et de P_1 (la probabilité de trouver deux couches voisines dans l'ordre du graphite) au cours du traitement thermique entre 2000 et 3000°C on observe que d_{002} tend progressivement de 3,44 Å vers 3,354 Å (fig. 9a) et que la probabilité P_1 croît de 0 à 1 (fig. 9b). On passe de la figure 6a à la figure 6b.

Le modèle de HOUSKA et WARREN est d'autant plus important que tous les modèles de graphitation établis à partir de la mesure de d_{002} n'ont pas été totalement satisfaisants dans cette tentative de mesurer correctement l'avancement de l'organisation tridimensionnelle.

1) C'est d'abord l'indice p défini par FRANKLIN (1951a) :

$$d_{002} = 3,44 - 0,086\ (1 - p^2)$$

basé sur un modèle à trois distances interatomiques : $p = 0$, $d_{002} = 3,354$ Å ; $p = 1$, $d_{002} = 3,440$ Å et $d_{002} = 3,397$ Å pour les espacements limitant un passage orientation - désorientation.

2) Ensuite ce sont les équations de BACON (1951, 1958) :

$$d_{002} = 3,44 - 0,086\ (1 - p) - 0,064\ p\ (1 - p)$$

qui considèrent quatre espacements avec quatre probabilités différentes : $d_{002} = 3,354$ Å avec la probabilité $(1 - p)$; $d_{002} = 3,440$ Å avec $p\ (1 - p)^2$; $d_{002} = 3,408$ Å avec $2p^2\ (1 - p)$ lorsque deux couches sont désorientées dont l'une possède une voisine orientée ; et enfin $d_{002} = 3,376$ Å avec $p(1 - p)^2$, le cas de deux couches désorientées avec chacune une voisine orientée (dans ce cas FRANKLIN fait l'approximation $d_{002} = 3,354$ Å et dans le cas précédent $d_{002} = 3,397$ Å).

3) Plus récemment c'est le modèle de MAIRE et MERING (1957 a et b) qui repose sur le concept simple d'une couche imparfaite qui s'organise, plutôt que sur la définition initiale du modèle de FRANKLIN (1951) de l'arrangement progressif de couches parfaites. Ce modèle a permis d'introduire un indice de graphitation g :

$$d_{002} = 3,440 - 0,086\ g$$

qui a beaucoup moins d'intérêt que la mesure de P_1.

---

* $\bar{d}_{002}$ sera noté d_{002} dans la suite de l'exposé avec un sens de moyenne pour des raisons de traitement de texte.

Cependant ce modèle a fait largement évoluer le concept de désordre turbostratique et a introduit **le rôle des distorsions et des défauts de la couche dans le processus de graphitation** (MERING et MAIRE, 1965 ; MAIRE et MERING, 1970). HOSEMANN (1962), BOURAOUI (1965) puis RULAND (1968) ; ERGUN (1968 a, b), SCHILLER et al. (1967,1968) ; FITZER et WEISENBURGER (1974) ; VOGEL et HOSEMANN (1979) et d'autres (BRENASIN 1979) ont étudié les distorsions dans le réseau et admis que la graphitation était une guérison de ces distorsions.

CHAPITRE 2

LES TECHNIQUES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DANS L'ETUDE DES CARBONES

(Données antérieures et approche expérimentale)

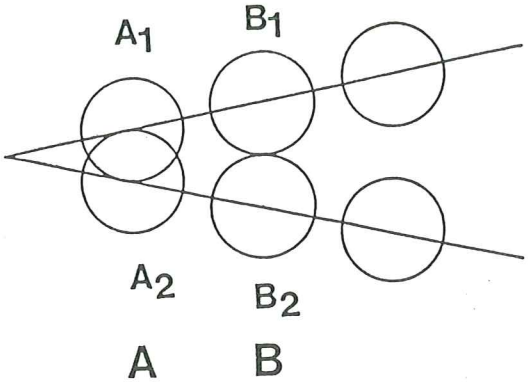


Figure 10 : Positions des faisceaux diffractés par deux cristallites (1 et 2) tournés l'un par rapport à l'autre, A et B sont deux ordres de diffraction croissants.

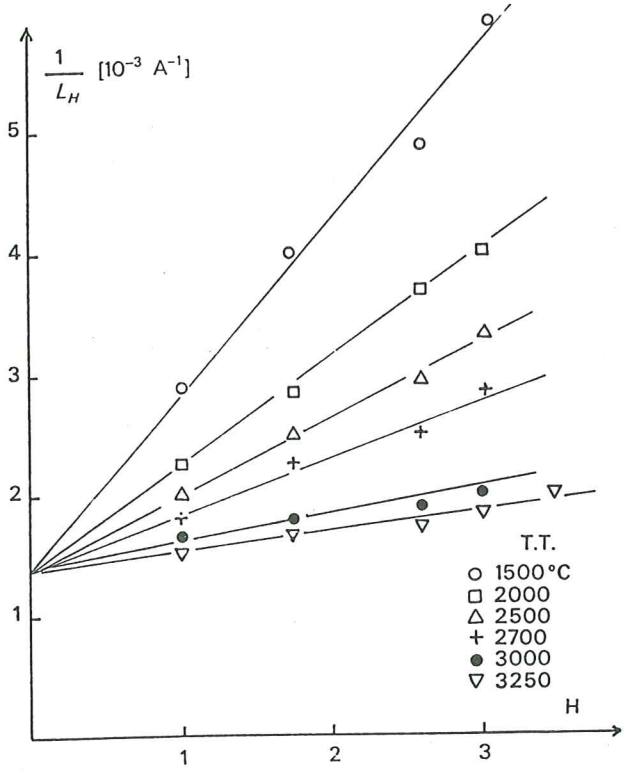


Figure 11 : Relations linéaires entre H et $1/L_H$ au cours de la graphitation d'un coke non graphitable. L'extrapolation à H = 0 montre que le diamètre de la couche reste constant entre 1500 et 3250°C. La diminution des pentes des droites avec TT montre que les distorsions sont progressivement balayées (SCHILLER et al., 1967).

1. DEFINITION DES PARAMETRES STRUCTURAUX ET TEXTURAUX ACCESSIBLES EN MET

A partir de tous les modes de microscopie électronique : DEAS*, FNhkl ou FR nous pouvons obtenir des données quantitatives dans certains cas ou uniquement qualitatives.

Nous pouvons les comparer à celles obtenues par la diffraction des rayons-X puisque dans les deux cas on exploite les mêmes portions de l'espace réciproque en faisant seulement varier le rayon de la sphère d'Ewald.

Rappelons aussi que la **définition d'un cristallite** est la suivante (GUINIER, 1956) :

- le cristallite est le plus petit domaine au sein duquel les ondelettes réémises par chaque atome se composent en amplitude et en phase (domaine cohérent),

- les limites d'un cristallite peuvent être une discontinuité réelle, une ligne de défauts ou un changement de direction,

- pour un ensemble de cristallites ce sont les intensités qui s'ajoutent.

1.1 Diffraction électronique (DEAS)

On peut mesurer la taille des domaines cohérents hkl à partir des **largeurs à mi-hauteur des réflexions hkl** aussi bien dans les diagrammes de rayons-X que dans les diagrammes DEAS. Toutefois on constate que les valeurs trouvées décroissent lorsque l'ordre de la réflexion croît (BOURAOUI 1965). Ceci est dû à une superposition partielle de deux noeuds réciproques de même indice (fig. 10) ce qui amène les faisceaux correspondants à interférer. On voit sur la figure que l'interférence cesse lorsque l'ordre augmente. On accède théoriquement à la taille réelle du réseau cristallin "distordu" en extrapolant à zéro, l'inverse $1/L_H$ des tailles de couches mesurées pour $H = (h^2 + k^2 + hk)^{1/2}$ croissant (figure 11 : cas d'un carbone

---

* Voir liste des abréviations.

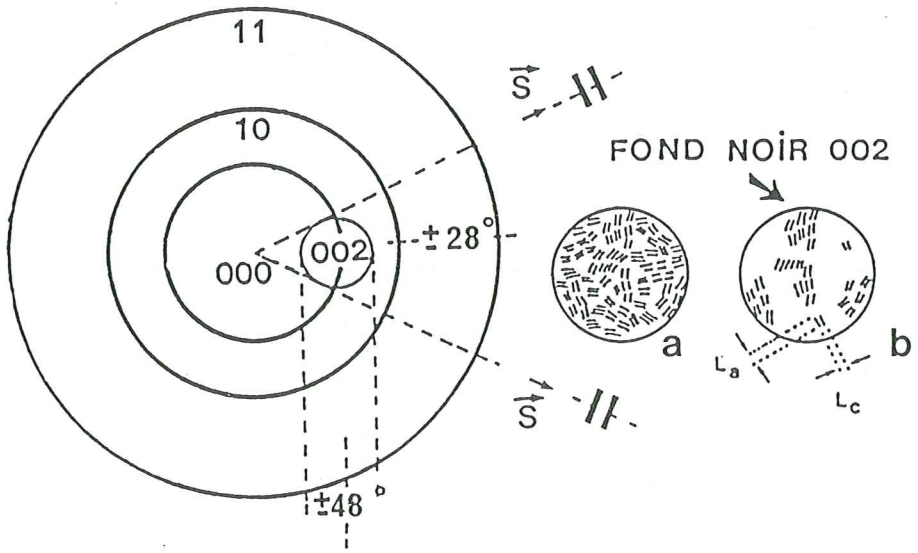


Figure 12 : Schéma du diagramme de diffraction turbostratique dans le plan d'Abbe du microscope. Le diaphragme de 0,3 $Å^{-1}$ y est superposé sur l'anneau 002 avec ses caractéristiques. L'encart **a** serait la reconstitution totale de l'objet si tout l'anneau 002 était sélectionné, l'encart **b** la restitution pour $|\vec{s}_{002}| \pm 28°$, autour de l'azimut 90°.

non graphitable) SCHILLER et al., (1967,1968). Ces valeurs ne sont précises que dans le cas de la diffraction des rayons-X et non pas des électrons. Les autres modes du MET ont fourni une série de paramètres beaucoup plus intéressants.

1.2 Fond noir 002 (FN 002) (fig.12)

Chaque domaine lumineux individuel fournit une mesure de l_c (sa longueur suivant le vecteur de diffusion : $\vec{s}_{002}$) et de l_a (sa largeur, perpendiculairement). Ces valeurs sont d'autant plus intéressantes qu'on a optimisé la taille du diaphragme objectif. En utilisant un diaphragme ayant une taille de 0,3 $Å^{-1}$ dans le plan d'Abbe on obtient un pouvoir séparateur $\delta = \frac{0,61\ \lambda}{\alpha} \sim 4$ Å, pour 120kV.

Rappelons d'abord que ce diaphragme tolère une **désorientation azimutale** de ± 28° (fig.12). Rappelons ensuite que ce faisceau 002 disparaît lorsque l'**inclinaison** des couches dépasse ± 13° si celles-ci ont un diamètre de 8 Å. Il disparaît pour ± 2° si le diamètre augmente jusqu'à 50 Å. Il disparaît pour ± 1° si le diamètre est 100 Å. Enfin rappelons aussi que l'**épaisseur de l'objet** peut être grande devant la taille des domaines diffractants qu'il contient. HOWIE et al. (1972) ont calculé le pourcentage de domaines diffractants visibles en FN pour une distribution aléatoire. Nous verrons (troisième partie) que l'effet de la distribution sphérique complique ce calcul.

1.3 En fond noir hk (FNhk)

Chaque domaine lumineux fournit une mesure de l_a différente de l_a obtenu en FN002. En effet ici le domaine diffractant disparaît d'autant plus vite que l_c est grand. Nous ne traiterons pas ce cas car les images hk ne peuvent pas être obtenues pour les noirs de carbone. Néanmoins ces mesures ont servi pour évaluer le diamètre des couches dans les carbones obtenus en phase condensée.

1.4 Technique de franges de réseau (FR002)

Lorsqu'on utilise la technique des franges de réseau obtenues en faisceau droit on obtient l'image des couches aromatiques vues sur la tranche, quelle que soit leur orientation azimutale.

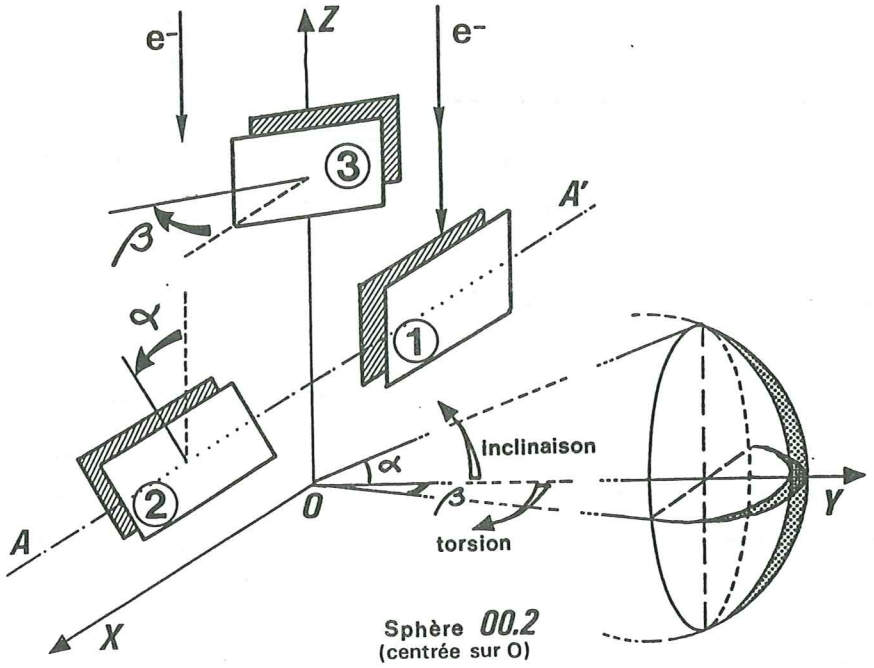


Figure 13 : Plans d'ouverture des angles β de torsion et α d'inclinaison d'une couche par rapport au trièdre orthogonal donné par la direction z du faisceau d'électrons.

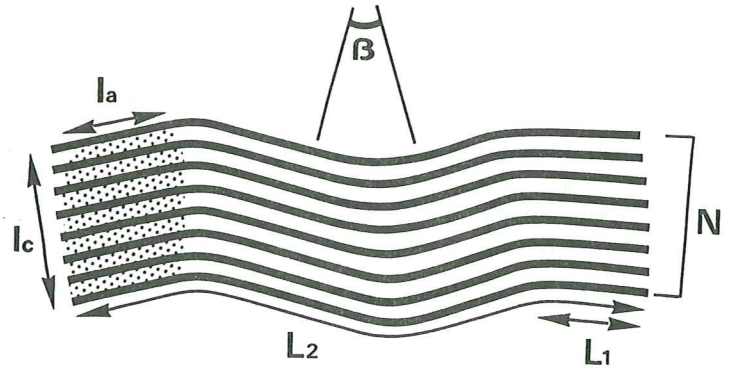


Figure 14 : Schéma d'un empilement de couches. On y distingue la couche L_2, le domaine cohérent en FN002 (pointillé) défini par l_a et l_c, le domaine dans lequel la frange reste droite (L_1) ainsi que β l'angle de torsion. N est le nombre de couches qui restent parallèles en FR002.

En mesurant la longueur d'une frange rectiligne parfaite on obtient une valeur L_1 correspondant à l_a mesuré en FN002. En mesurant le nombre N d'un empilement de franges on accède à une valeur correspondant à l_c. Toutefois on peut maintenant ajouter deux paramètres supplémentaires. Le premier est l'angle β de désorientation mutuelle des couches (torsions des couches) ainsi que l'angle α (inclinaison) défini sur le schéma de la figure 13. Nous verrons que notre méthode de mesure des distorsions des couches (différente de la méthode habituelle) nous amène à définir un angle γ (c.f. III-1§2). Le deuxième est la longueur L_2 suivant laquelle on peut suivre une couche sans interruption (diamètre de la couche distordue).

En FR002, il n'y a plus de limitation azimutale à la visualisation des couches aromatiques, seule demeure la limite due à leur inclinaison α .

La figure 14 montre un empilement de couches continues distordues dans lequel nous avons matérialisé en traits fins ou en pointillés les différents paramètres structuraux et texturaux qui nous seront accessibles en plus de la microtexture à grande échelle (agrégation de sphères). La combinaison de ces différents paramètres nous permettra d'approcher la couche réelle grâce à L_2, l'ordre des empilements grâce à N et l_c ainsi que le diamètre des domaines diffractants par L_1 et l_a.

2. APPORTS DE LA MET DANS L'ETUDE DE L'ORGANISATION DES COUCHES DANS LES CARBONES EN PHASE CONDENSEE AU COURS DU TRAITEMENT THERMIQUE (ROUZAUD, 1983 ; OBERLIN, 1984)

La figure 15 résume les différents stades d'organisation des couches graphitiques d'un produit passé à l'état de solide cassant. La guérison des différents types de défauts s'effectue au sein d'une zone d'orientation locale homogène suivant une série de stades successifs. On passe de l'un à l'autre de façon plus ou moins progressive lorsque la température de traitement croît.

2.1 Stade 1

Le premier stade correspond à un carbonisat traité à environ 700°C. La microtexture est constituée d'unités structurales

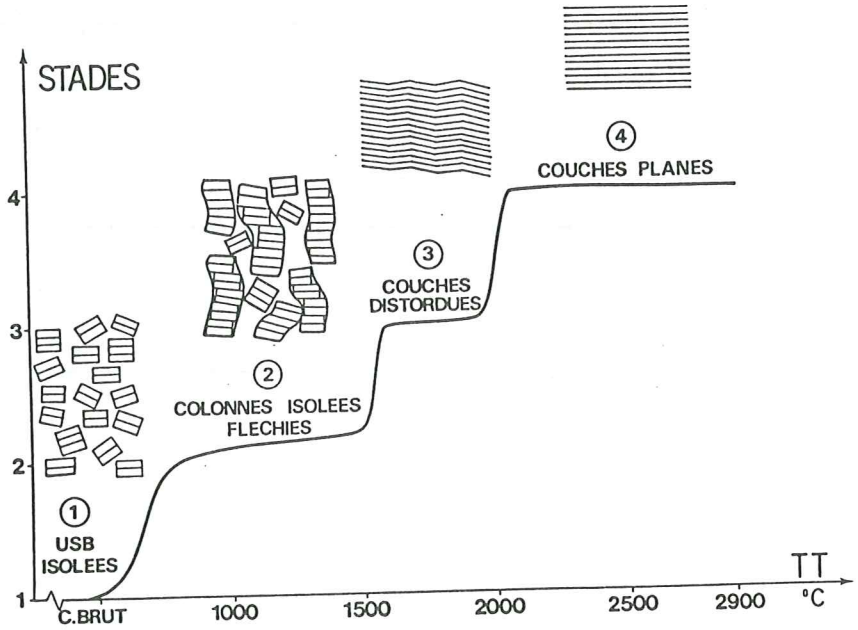


Figure 15 : Schéma des quatre stades d'organisation des couches en phase condensée au cours de la prégraphitation des carbones (ROUZAUD, 1983).

de base (USB) (BOULMIER et al. 1977) c'est-à-dire d'empilement de une à trois couches de 8-10 Å suivant un ordre nématique. Bien que les unités soient proches elles sont isolées les unes des autres par des défauts rassemblés à leur frontière. Ceux-ci forment des joints de torsion et d'inclinaison. Les empilements sont orientés parallèlement avec une fluctuation d'environ ± 20° par rapport au plan moyen.

2.2 Stade 2

Au-dessus de 800°C, les unités structurales de base voisines se sont organisées en petites "colonnes fléchies" (modèle de BLAYDEN, 1944) qui recréent l'ordre discoïde des nucléi de cristaux liquides. Toutefois les colonnes ne peuvent pas coalescer à cause des unités structurales de base isolées et désorientées. On note une augmentation limitée de N qui se poursuit jusqu'à ∿ 1500°C. Les unités structurales de base se sont associées face à face grâce au balayage de défauts inter-USB.

Jusqu'à 1500°C la microtexture reste constituée de "colonnes fléchies". La coalescence des couches d'une colonne à l'autre reste peu fréquente à cause des unités structurales de base désorientées. Le nombre N de couches tend vers une limite d'environ n = 8.

La largeur moyenne L_1 de la colonne reste faible et varie de 8 à 10 Å. L_a ne croît pas. A environ 1500°C la fréquence des structurales de base désorientées tend vers zéro. La figure 6 rassemble les mesures de N et de $l_{a_{11}}$ (diamètre de couche en FN 11) effectuées par GOMA et OBERLIN (1980) après TERRIERE et OBERLIN (1973) on voit que N croît peu et que $l_{a_{11}}$ reste quasiment constant.

2.3 Stade 3

Après 1500°C la courbe de $l_{a_{11}}$ enregistre le début de la coalescence des couches bord à bord pour former des couches continues mais distordues : les défauts dans le plan de la couche sont restés trappés aux anciennes frontières des colonnes. On observe une augmentation rapide de l'épaisseur N de l'empilement entre 1500 et 2000°C (fig. 16).

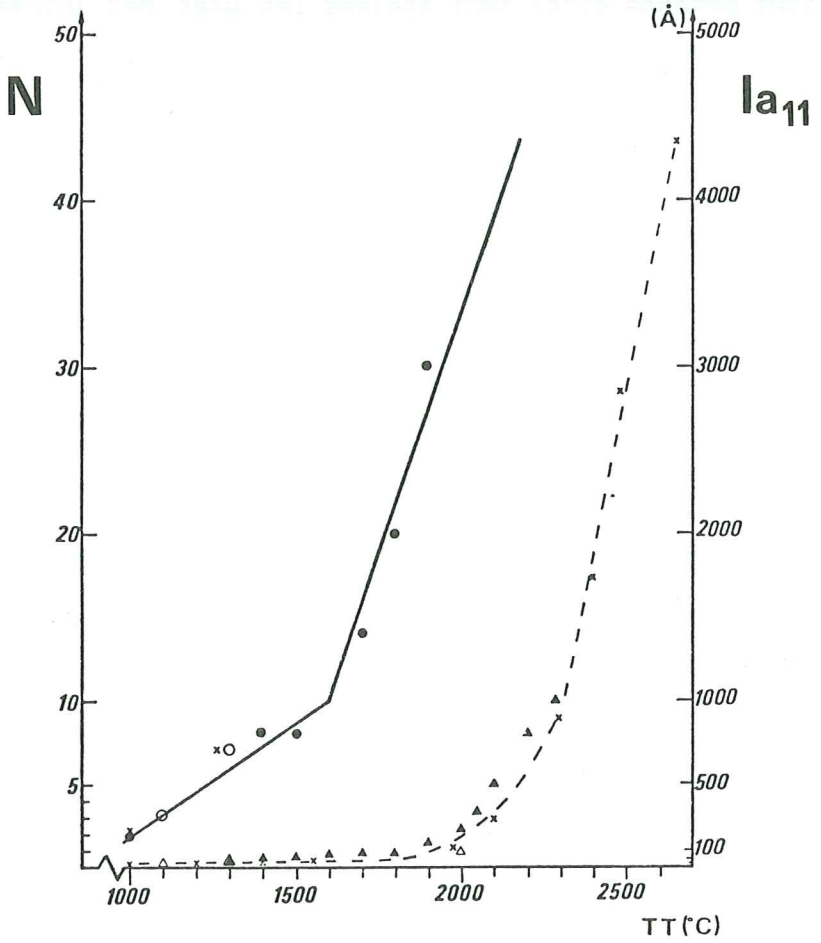


Figure 16 : Valeurs de N le nombre de couches de l'empilement $l_{a_{11}}$ diamètre de la couche mesurée en FN 11 dans des carbones graphitables : mesures données par GOMA et al. (1980).

La persistance des distorsions empêche cependant la croissance rapide en diamètre ($l_{a_{11}}$) qui ne dépasse pas ∿ 100 Å comme le montre la courbe (fig. 16).

Dès 1700°C la période des distorsions augmente de sorte qu'on mesure une diminution de β l'angle de torsion des couches donc une guérison progressive des distorsions. Aucune modulation n'apparaît cependant dans les diagrammes de diffraction électronique tant que persiste une torsion β des couches. A ce stade la distance intercouches d_{002} tend vers la valeur de 3,44 Å.

2.4 Stade 4

Après 2000 - 2100°C tous les défauts sont balayés et les couches sont devenues parfaites. La croissance de $l_{a_{11}}$ (fig.16) est très rapide; ce n'est qu'à partir de ce stade que va commencer à s'établir l'ordre tridimensionnel (P_1 et d_{002} diminue).

3 CONCLUSION

Ces différents stades sont en parfait accord avec les données obtenues par RICHARDS (1968) à partir des mesures de diffraction X (fig. 17). Cette figure d'ailleurs ne fait que résumer et retrouver les travaux des différents auteurs cités dans la première partie, qui tous, ont montré deux étapes successives de la graphitation (croissance de L_c puis de L_a) sans toutefois en expliquer le mécanisme.

Dans cette perspective les résultats du laboratoire Marcel Mathieu marquent un progrès car ils ont permis d'expliquer le balayage successif de deux types de défauts bien différents :

- des défauts situés entre les plans de deux unités structurales de base successives les empêchant de s'empiler en colonnes : ce sont des unités structurales de base désorientées. La croissance suivant c est inhibée,

- des défauts situés dans le plan de la couche empêchant les colonnes de coalescer : la croissance dans le plan (a,b) est inhibée.

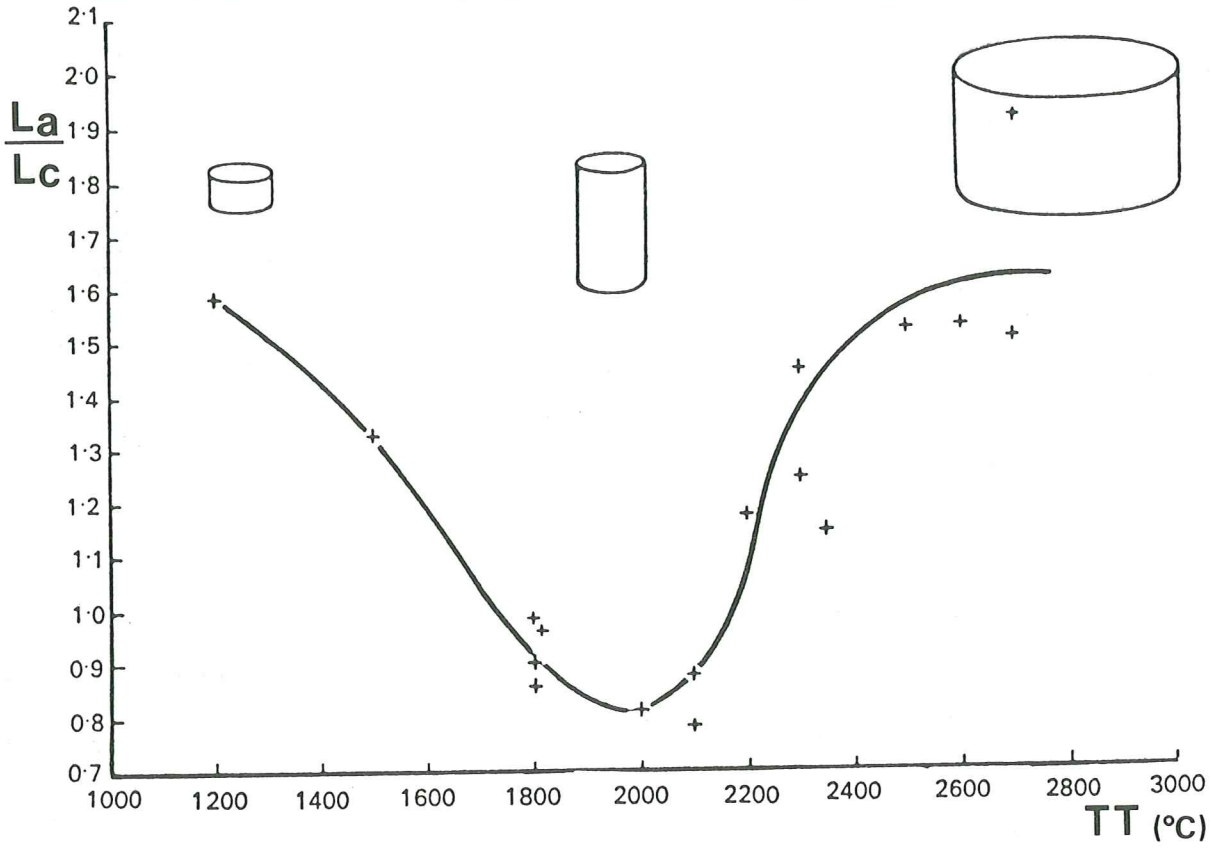


Figure 17 : Evolution du domaine diffractant mesuré par diffraction des rayons-X et donné par RICHARD (1968).

Nous en avons déduit les règles suivantes :

1) **Le diamètre initial des couches aromatiques doit être minimum** pour permettre la migration d'un premier type de défauts, les rotations aléatoires des couches. Ceci est réalisée grâce à la taille des USB. Le stade 1 est une condition nécessaire mais pas suffisante puisque tous les carbonisats (graphitables ou non graphitables) sont initialement formés d'USB.

2) **Le volume d'unités structurales de base pré-orienté (orientation moléculaire locale) doit être le plus étendu possible.** Au stade 1, la taille du volume orienté limitera la graphitablilité (BOULMIER et al., 1977 ; OBERLIN et al., 1980 ; JOSEPH et al. 1983 a et b). Dans les carbones graphitables et partiellement graphitables BOURRAT et al. (1986) ont montré que la microtexture varie ; de lamellaire elle devient poreuse ou microporeuse ce qui correspond à des orientations moléculaires décroissantes et qui conduit à des carbones de moins en moins graphitables.

Ces conditions sont parfaitement comprises, si on admet qu'à chaque stade précédemment décrit, correspond un balayage d'un type particulier de défauts.

La comparaison du modèle structural de graphitation avec les modèles thermodynamiques PACAULT (1971) ; FITZER et al. (1980) et FISCHBACH (1971) montre que l'énergie nécessaire pour orienter les couches dans la séquence ABA est de 270 kcal/mole. Contre 50 - 70 kcal/mole pour la carbonisation ; une énergie aussi élevée correspond à une diffusion de défauts ponctuels : lacunes ou atomes de carbone. On comprend très bien que ceux-ci ne puissent plus migrer librement si l'épaisseur et le diamètre des zones pré-orientées sont trop faibles. C'est le cas pour les orientations moléculaires de taille inférieure à quelques milliers d'angströms où seule peut s'établir une graphitation partielle.

CHAPITRE 3

STRUCTURE ET TEXTURE DES NOIRS DE CARBONE

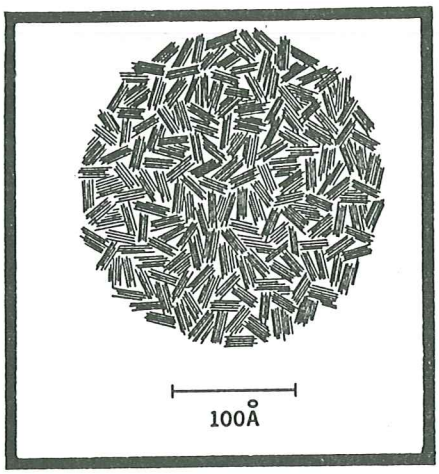


Figure 18 : Schéma d'une particule élémentaire établi avant les études de microtexture. Tiré de HARLING et al., 1968.

1. LES MODELES DE RAYONS-X

Jusqu'à l'arrivée de l'imagerie en microscopie électronique par transmission (MET) les modèles établis à partir des données de rayons X n'avaient vérifié que deux points :

1) la présence de feuillets graphitiques de petites tailles (WARREN, 1934) et,

2) le fait que le "cristallite" soit un empilement turbostratique de couches (BISCOE et WARREN, 1942).

De nombreux auteurs* parmi lesquels il faut citer RILEY (1939) ; SCHAEFFER (1953) ; AUSTIN (1954,1959) ; ALEXANDER (1955,1956) ou AKAMATU et al. (1947) qui ont fourni le modèle de la figure 18 ou permis de dégager une bonne image de la structure que HECKMAN (1964) décrit par :

$$L_c \sim 15 \text{ Å}$$

$$L_a \sim 20 \text{ Å}$$

$$d_{002} \sim 3{,}5 \text{ Å}$$

Malgré une description assez précise des "cristallites" c'est au niveau de la microtexture, l'arrangement spatial des "cristallites" à courte et à longue distance que les modèles issus des calculs de diffraction des rayons X s'éloignaient de la réalité.

En effet le modèle donné figure 18 représente les résultats tels qu'ils étaient synthétisés dans l'hypothèse d'une symétrie sphérique existant à toutes les échelles (hypothèse basse).

2. L'APPORT DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

La protohistoire des noirs et du microscope rapportée par ENDTER (1950) date de 1939, c'est la découverte de la forme sphérique des particules élémentaires et leur association en chaîne pour former des agrégats. Ces études sont suivies par celles de VON BORRIES et RUSKA (1939) puis VON ARDENNE et BEISCHER (1940). C'est en 1942 que LADD donne les premières mesures de taille de particules

---

* Une revue bibliographique depuis les origines (1913) jusqu'à 1964 a été faite par F.A. HECKMAN (1964) puis par LAHAYE et PRADO (1978) et de façon exhaustive par DONNET et VOET (1976).

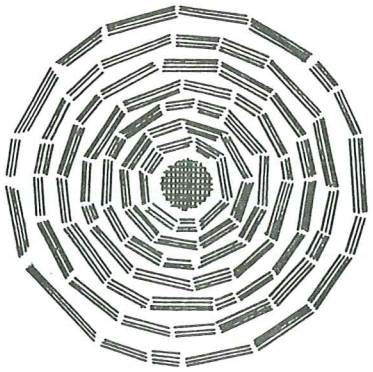


Figure 19 : Premier schéma du modèle concentrique (DONNET et BOULAND, 1964).

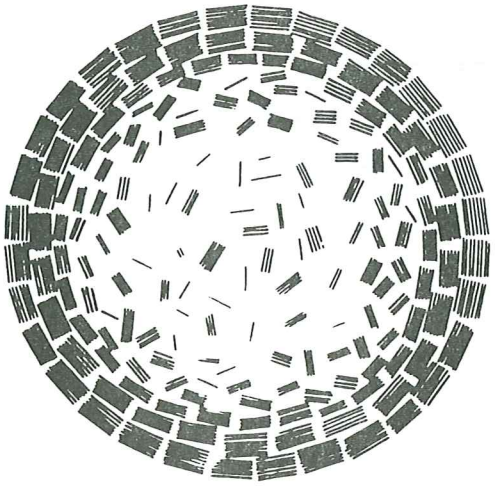


Figure 20 : Un des premiers modèles réalistes de la microtexture d'une particule élémentaire. Ce modèle montre l'effet coeur-peau, les rapports d'une particule avec sa voisine mais reste évasif sur la microtexture du coeur (DONNET et SCHULTZ,1968).

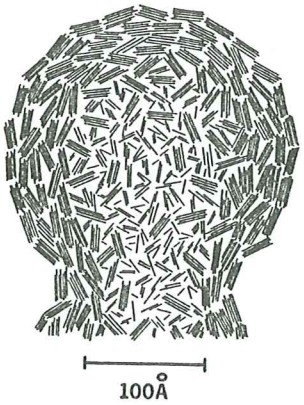


Figure 21 : Modèle proposé en 1965 par HECKMAN et al.

élémentaires. Ces mesures seront par la suite automatisées grâce à l'analyseur de taille de particules, ENDTER (1950).

Le premier résultat concernant la microtexture des particules élémentaires date de 1946, WATSON grâce à une prouesse de préparation sans support obtient une résolution suffisante pour mettre en évidence en contraste de diffraction, des paquets de couches "en plaquette" d'un noir d'acétylène de SHAWINIGAN. Il retrouve les dimensions données pour le cristallite par WARREN. Cependant la confusion entre les textures des noirs de basse température et des noirs d'acétylène lui fait induir une synthèse érronée qui confirme le modèle de RILEY (1939) (fig. 18). C'est HALL (1948) qui a montré que l'orientation des cristallites pouvait se faire parallèlement au bord et qui a confirmé cette observation en FN002. C'est la préfiguration d'un modèle concentrique. Par ailleurs HOFMANN et al. (1947) ont également des résultats similaires à la même époque en FN puis BOEHM (1958) confirme ce fait dix ans plus tard avec une résolution et un contraste supérieurs.

Une démonstration définitive de la texture concentrique a été donnée par diffraction électronique en faisceau convergent (à 400KV avec une sonde de $\sim$ 600 Å de diamètre et $\delta \sim$ 20 Å de résolution) par KASATOTCHKINE et al. (1960). Dans ces conditions ces auteurs ont pu différencier des zones dans de gros noirs thermiques grâce à la taille de la sonde, avant et après graphitation ainsi que sur des noirs oxydés.

Par la suite les travaux de DONNET et BOULAND (1964,1966) sur l'oxydation des noirs ont montré l'effet coeur-peau dans l'organisation microtexturale. En effet la périphérie des particules élémentaires résiste mieux à l'oxydation que le coeur qui s'oxyde et se creuse. Le premier modèle concentrique (fig. 19) est proposé par DONNET et BOULAND (1964) puis des modèles comme celui de DONNET et SCHULTZ (1968) (fig. 20) ou celui de HECKMAN et HARLING (1966) (fig. 21) montrent la désorganisation du coeur.

C'est surtout le travail de HEIDENREICH, HESS et BAN (1968) qui visualise pour la première fois les franges de réseau 002 qui établit le modèle qui fait autorité encore aujourd'hui figure 22.

D'autres propositions hasardeuses ont été publiées un peu

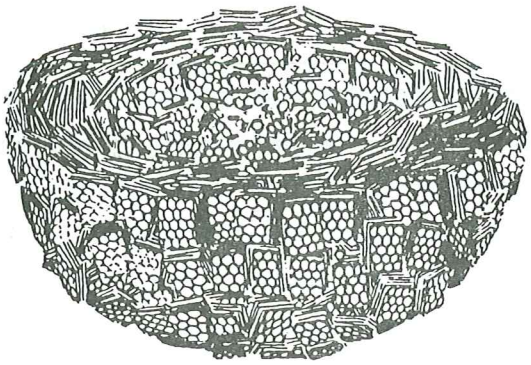


Figure 22 : Modèle de HEIDENREICH, HESS et BAN (1968) montrant la microtexture concentrique du noir classique par une étude en FR002.

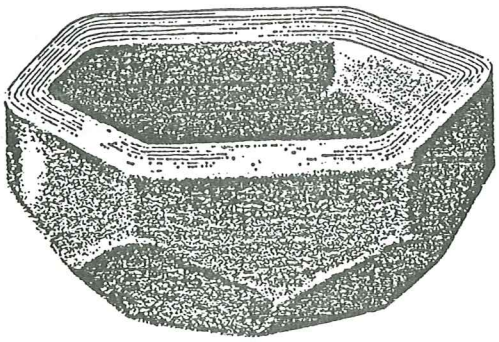


Figure 23 : Modèle de HEIDENREICH, HESS et BAN (1968) d'un noir graphité polyédrique.

rapidement à cause de l'incompréhension du polymorphisme des textures. En effet, il nous faut remarquer que les noirs de carbone n'ont pas été, au début, des centres d'intérêt en soi, mais des modèles pour l'étude de la nature ou de la graphitabilité des carbones par diffraction des rayons X (WARREN). De ce fait, la plupart des publications n'ont pas indiqué sur quel type de noir (thermique, channel, acétylène, etc.) elles portaient. Nous verrons dans le présent travail qu'il y a différents types de textures avec passage graduel de l'un à l'autre.

Il faut rappeler enfin toutes les notions nouvelles sur les rapports graphitation/microtexture apportées par la microscopie électronique à propos du traitement thermique des noirs. De nombreux travaux depuis RAGOSS et al. (1948) ont démontré la polygonisation des sphères. KMETKO (1956) suggère que chaque face du polygone devait être la base d'une pyramide (base hexagonale ou pentagonale : 8 faces ou 12 faces sur la particule) à l'intérieur de laquelle les couches graphitiques s'organisent parallèlement à cette base jusqu'au centre. HEIDENREICH et al. (1968) en donnent un modèle idéalisé figure 23.

De très nombreux travaux ont par la suite porté sur toutes sortes de noirs après de multiples traitements qu'il serait trop long d'énumérer ici.

Enfin notons que les travaux effectués directement sur les noirs d'acétylène ou les noirs conducteurs sont très rares. YAMAUCHI (1955) aurait mis en évidence d'après HECKMAN la présence d'une modulation 11(2) dans les spectres de noir d'acétylène. WATSON (1946,1947) a reconnu dans les noirs d'acétylène deux phases : l'une est cristalline composée de "plaquettes" l'autre amorphe. Enfin notons le travail sur la cinétique de graphitation d'un noir SHAWINIGAN (PACAULT et al., 1969; PACAULT, 1971), ses relations avec la structure (d_{002}) et son observation en microscopie électronique (TERRIERE et al. 1969) qui confirment le mélange de phases qui peut se produire dans les noirs d'acétylène montrés par WATSON.

Aucun des travaux ayant précédé le notre n'a tenté d'établir une classification microtexturale ou structurale des noirs capable d'expliquer et même de prévoir leurs propriétés notamment électriques. C'est ce que nous avons tenté de faire.

INTRODUCTION

Les premières manufactures de noir de carbone remontent à plusieurs millenaires avant J.C. Elles ont été inventées par les Chinois pour fabriquer l'encre de Chine. La réaction consistait alors en une combustion incomplète d'huile végétale.

La technique se transmet à l'Inde, l'Egypte, Rome puis à l'Europe au moyen-âge.

Ce qu'il faut retenir c'est que le développement de la technologie et la diversification des matières premières qui servent à la fabrication des noirs s'est faite tardivement dans la deuxième moitié du XIXe siècle. Les premières usines de noirs datent de 1850. Les matières premières furent d'abord des produits naturels (huiles de résine, poix, bois résineux...) utilisés en combustion incomplète.

On utilisa ensuite les sous-produits de la houille et dès 1864 aux Etats-Unis le gaz naturel qui permit d'obtenir un noir très fin appelé "carbon black". En effet, le noir qui résulte de la condensation des particules de flamme n'est pas un carbone pur. Il renferme des proportions variables d'hydrogène, d'azote, de soufre et même d'oxygène. Il faut dépasser 2000°C (MILLET, 1965) pour obtenir un noir de carbone pur. Suivant les procédés de fabrication utilisés la texture et les propriétés vont être différentes. La composition des matières premières joue très peu (sauf pour l'acétylène). Elle intervient sur la composition chimique ; présence de soufre par exemple.

DEUXIEME PARTIE

LES NOIRS D'ACÉTYLÈNE

ECHANTILLONNAGE

CHAPITRE 1

PROCEDES DE FABRICATION DES NOIRS

1. LES NOIRS DE FLAMME (lampblack)

Ce sont les noirs les moins foncés et les moins fins. Ils sont obtenus à partir de flammes "fuligineuses" (résidus pétroliers lourds ou sous-produits houillers). Ce procédé est abandonné.

2. LES NOIRS DE CONTACT

Le principe consiste à écraser la flamme à la sortie d'un bec sur une surface refroidie. Ce procédé n'est plus utilisé. Il a produit ce qu'on appelle en français les **noirs de lampes**. Ce sont des noirs fins obtenus avec un rendement de 20% (contre 65% pour le procédé de flamme). Si l'on utilise du gaz naturel on obtient du **noir de carbone (carbon black)**, qui a un sens également générique en anglais). Un perfectionnement de ce procédé, dans lequel la flamme s'écrase dans des canaux en acier a été très utilisé encore récemment. Ces noirs sont appelés des noirs tunnel mais on utilise plutôt le terme anglais **channel black**.

3. LES NOIRS THERMIQUES

Le gaz est introduit dans un four garni de réfractaires. Le procédé est cyclique. Dans la première phase le gaz est prémélangé à de l'air (combustion complète) le four est chauffé jusqu'à 1400°C. Dans la deuxième phase seul le gaz naturel est introduit : le craquage se produit avec formation de noirs. On réinjecte en général une partie des gaz de "combustion" avec le gaz naturel pour obtenir des noirs plus fins. La réaction de craquage du gaz naturel est endothermique et dès 900°C il faut réinjecter l'air pour réchauffer le four. Ce procédé doit être abandonné à ce jour, à cause de son caractère polluant et du prix du gaz.

4.LE NOIR DE FOUR (furnace black)

C'est un procédé apparenté au noir de flamme. L'hydrocarbure subit une combustion incomplète dans un brûleur placé

dans une chambre tubulaire garnie de réfractaire. Les agrégats de noirs entraînés par les gaz de combustion sont refroidis souvent par injection directe d'eau. Ce type de procédé permet de préparer une large gamme de noirs de carbone en agissant sur le réglage du brûleur, la durée de séjour dans la chambre ou la vitesse de refroidissement. On obtient ainsi des rendements variables, des intensités de teintes et des dimensions de particules variées. C'est aujourd'hui le procédé le plus utilisé. Des perfectionnements permettent de décomposer dans une flamme turbulente de gaz, des coupes pétrolières aromatiques lourdes.

5. LES NOIRS D'ACETYLENE ET LEURS SPECIFICITES

La décomposition de l'acétylène est fortement exothermique. La croissance se produit à des **températures théoriques** (en milieu adiabatique) de 2500°C environ. En pratique les estimations de densité thermique ($kW.m^{-3}$) dans les fours sont de l'ordre de dix fois ce qui existe dans les autres procédés ce qui en fait un noir tout à fait particulier.

D'après l'étude exhaustive de SCHWOB (1979) l'utilisation industrielle de l'acétylène commence à la suite du dépôt de brevet de BURGER (1912) dans lequel il souligne les propriétés fondamentales de ce noir pour la fabrication des piles sèches : un très **haut pouvoir absorbant** et une **structure "graphitique"* fortement développée.** Il s'agit de deux propriétés fondamentales réunies dans le même produit qui permettent d'assécher l'électrolyte et de conduire les électrons, comme nous le verrons en détail au chapitre 2.

> Il est utilisé également comme charge d'élastomères, dans les composites conducteurs ou antistatiques dans les plastiques, dans les bétons conducteurs ou même dans les polymères (chlorure de vinyle-acétates de vinyle) des disques phonographiques noirs et d'une manière générale comme pigment conducteur.

---

* Ce terme est généralement galvaudé dans la recherche industrielle. Comme nous le verrons jamais aucun noir conducteur n'a de structure graphitique réelle ; dans ce sens il indique que les couches sont raides et d'apparence graphitique.

Le noir d'acétylène est donc un noir de haute température, chimiquement pur, en général très fin qui possède une bonne surface spécifique et des propriétés de conductibilité élevée.

Dans des applications très pointues comme celles des piles type Leclanché, ces propriétés peuvent être très insuffisantes selon les procédés de fabrication utilisés.

Quelles sont les différences de texture ou de croissance du carbone qui interviennent ?

C'est la question à laquelle nous avons essayé de répondre en étudiant l'organisation de ces noirs à différentes échelles.

CHAPITRE 2

FABRICATION INDUSTRIELLE DES NOIRS D'ACETYLENE
APPLICATION AUX PILES

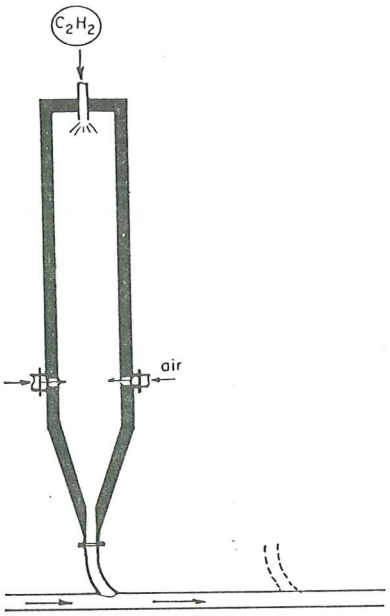
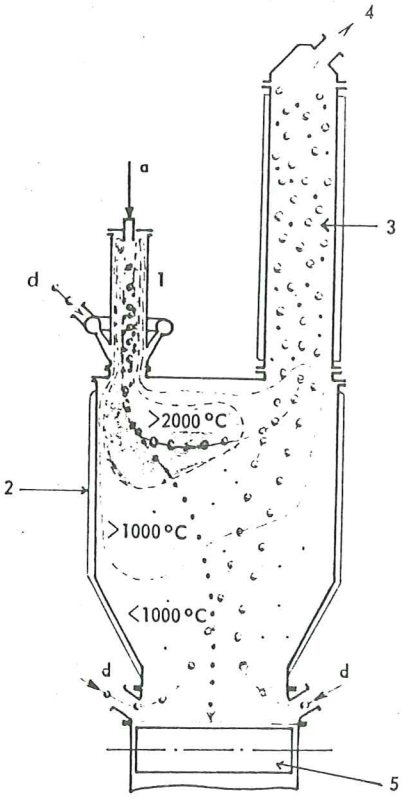


Figure 24 : Schéma du procédé SCHAWINIGAN.



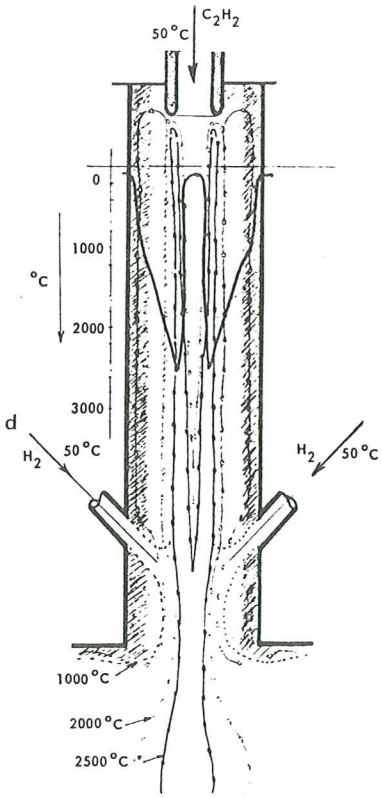


Figure 25 : Schéma du procédé PIESTERITZ et détail de l'injection ainsi que du gradient de température.

1. FILIERES INDUSTRIELLES

SCHWOB (1979)* distingue trois grandes filières de production.

1.1 Décomposition par réaction explosive

L'explosion est obtenue en confinant l'acétylène à plusieurs bars. Elle est déclenchée par un arc électrique. Ce procédé (le plus ancien) n'est plus utilisé. Il est peu rentable (industriellement et économiquement) et produit des noirs de faible qualité à cause des sous-produits indésirables, essentiellement des condensats polyaromatiques adsorbés dans le noir.

1.2 Décomposition thermique

Elle est obtenue par injection continue d'acétylène dans un réacteur initialement préchauffé. Celui-ci est maintenu à la température convenable par la réaction exothermique elle-même ("autothermic-flash") :

$$C_2H_2 \longrightarrow 2C + H_2 + 230 \text{ kJ}$$

suivant cette formule dans les conditions industrielles adiabatiques 1 m^3 de C_2H_2 fournit 1 kg de noir et moins de 100 g d'hydrogène à une température théorique qui devait se situer vers 2560°C. Ce procédé est le plus utilisé. Suivant les caractéristiques obtenues on distingue plusieurs types.

1.2.1 SHAWINIGAN

C'est un procédé canadien (le four est représenté figure 24), sa particularité est l'injection d'air dans la zone médiane qui assure la combustion de l'hydrogène ce qui **augmente le temps de résidence** et qui accélère le transport.

---

* Ce paragraphe et ses illustrations sont repris en grande partie de SCHWOB, 1979.

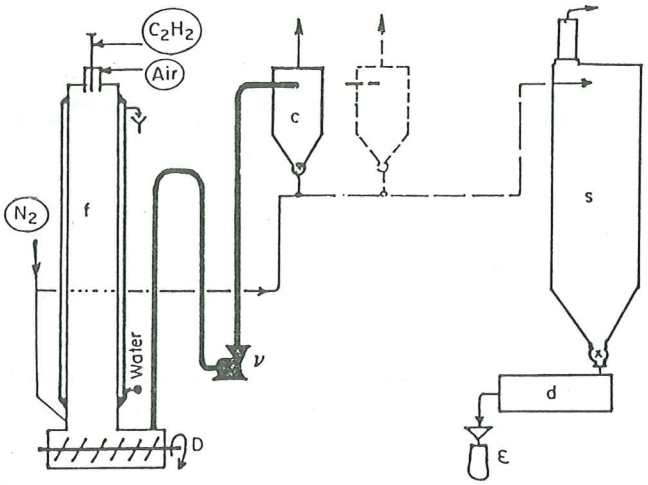


Figure 26 : Schéma de l'installation ATOCHEM.

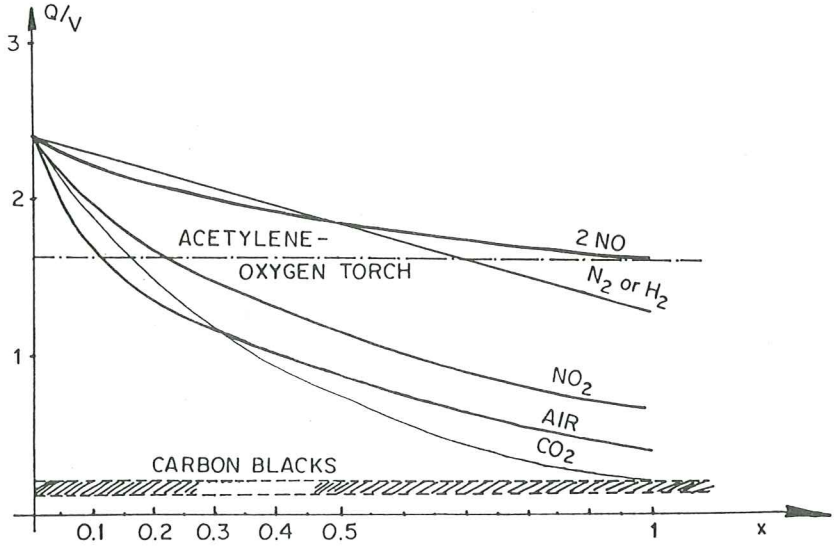


Figure 27 : Densité thermique de la combustion partielle de l'acétylène mélangée à divers gaz en proportion X, comparée à la valeur d'une torche acétylène-oxygène. La densité thermique des noirs de carbone classiques est représentée en hachures par comparaison.

1.2.2 PIESTERITZ :

Le procédé PIESTERITZ est un procédé allemand dont le four est représenté figure 25 avec son injecteur (1) et les températures théoriques (SCHWOB 1979). Il est caractérisé par une injection d'hydrogène à la base de l'injecteur et à la base du four (d) pour refroidir le "flash". Les noirs (3) sont récupérés en (5) dans un "démotteur" et les gaz refroidis et séparés des noirs en (4).

1.2.3 ATOCHEM

Le procédé français est spécifique par son injecteur mixte d'acétylène et d'air. Le four est représenté sur la figure 26. L'injection se fait par le sommet , les noirs sont entraînés par voie pneumatique par une injection d'azote à travers un "démotteur" (D). Le reste du schéma correspond aux installations de conditionnement.

i. Température de la réaction

L'introduction d'air complique le schéma classique de la réaction ainsi que la mesure de température. La figure 27* compare l'effet sur la densité thermique des différents additifs que l'on peut ajouter à l'acétylène. On porte Q/V en fonction de la dilution de ces additifs et l'ensemble est comparé à la torche oxygène-acétylène ($x = 1$) pour laquelle $Q/V = 1,62$ kcal. dm^3.

On constate suivant ces calculs que l'introduction d'air dans les proportions $0 < x < 0,2$ fait décroître Q/V à des valeurs qui restent cependant de l'ordre de 10 fois ce qui existe dans les "furnace black" (zone hachurée).

Des données obtenues à partir d'un logiciel de simulation thermodynamique de la chimie des flammes (GORDON et al., 1971) ont été calculées au C.R.P.C.S (Centre de Recherche sur la Physico-chimie des surfaces solides de Mulhouse, G. PRADO, comm. pers.). Ces données concernent la température adiabatique (en °K) de deux flammes à l'équilibre. La première (fig. 28a) concerne la combustion de

---

* Une des rares données publiées.

x \ $T_i(O_2)$	20°C	160°C	500°C
1	3323	3333	3360
0,75	3128	3134	3151
0,50	3059	3064	3078
0,25	2967	2970	2979
11,11 x 10^{-2}	2899	----	----
5,88 "	2869	2870	2873
4,76 "	2862	----	----
4,00 "	2851	2857	2860
3,030 "	2851	----	----
2,439 "	2847	2847	2849
2,041 "	2845	----	----
1,250 "	2839	2839	2840

a

x \ T_i(air)	25°C	160°C	500°C
1	2268	2336	2504
0,75	2309	2361	2489
0,50	2411	2450	2547
0,25	2560	2582	2636
5,88 x 10^{-2}	2736	2741	2756
4,00 "	2760	2764	2774
2,44 "	2782	2784	2791
1,25 "	2802	2803	2806
2,77 x 10^{-3}	----	----	2823
2,77 x 10^{-4}	----	----	2830
2,77 x 10^{-5}	----	----	2831
2,5 x 10^{-8}	----	----	2831
2,5 x 10^{-10}	----	----	2831

b

Figure 28 : Températures adiabatiques à l'équilibre de deux flammes de prémélange **a.** acétylène/oxygène **b.** acétylène/air, d'après SAVATIER (1984) ; x est la fraction molaire d'O_2.

l'acétylène dans l'oxygène :

$$C_2H_2 + X\ O_2 \longrightarrow 2(1-X)C + 2X\ CO + H_2$$

pour : $1 > X > 1{,}25\ 10^{-2}$, C_2H_2 à 20°C et T_i, température initiale de l'oxygène. La deuxième (fig. 28b) concerne la combustion de l'acétylène dans l'air :

$$C_2H_2 + X\ O_2 + 4X\ N_2 \longrightarrow 2(1-X)C + 2X\ CO + H_2 + 4X\ N_2$$

pour : $1 > X > 2{,}5\ 10^{-10}$, C_2H_2 à 20°C et T_i, température de l'air initial.

La figure 28a indique que plus la quantité d'oxygène pur augmente, plus la température augmente. Par contre si l'on injecte de l'air, plus la proportion d'oxygène augmente plus la température diminue. On voit également sur cette deuxième figure que la température d'injection de l'air peut augmenter valablement la température de réaction.

i.i. Rendement en carbone

L'oxygène ainsi que l'eau (2 à 3% avec l'acétylène ex-carbure de calcium) font décroître le rendement en carbone. Les courbes sont portées sur la figure 29a.

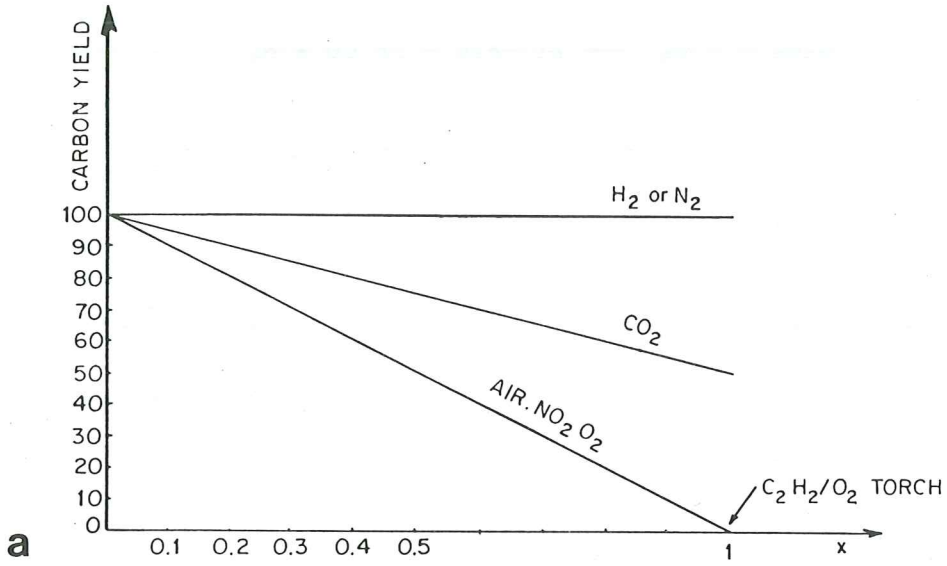
Dans le cas de l'eau :

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \quad - \quad 125{,}5\ kJ$$

La figure 29b résume les différents paramètres en fonction de la dilution air/acétylène dans une zone de x = 0 à 0,1. On observe que la concentration des agrégats qui est de 10 kg par kg d'hydrogène pour de l'acétylène pur, tombe à 1kg, pour X = 0,1% d'air.

1.3 Combustion partielle

Ce procédé a été développé par P.C.U.K. (Péchiney) en utilisant un mélange benzène-oxygène. Ce procédé est fondé sur l'idée que la polycondensation qui se produit dans la décomposition de l'acétylène se fait par un stade de cycles benzéniques. Dans ce cas la densité thermique est moins élevée que pour l'acétylène.



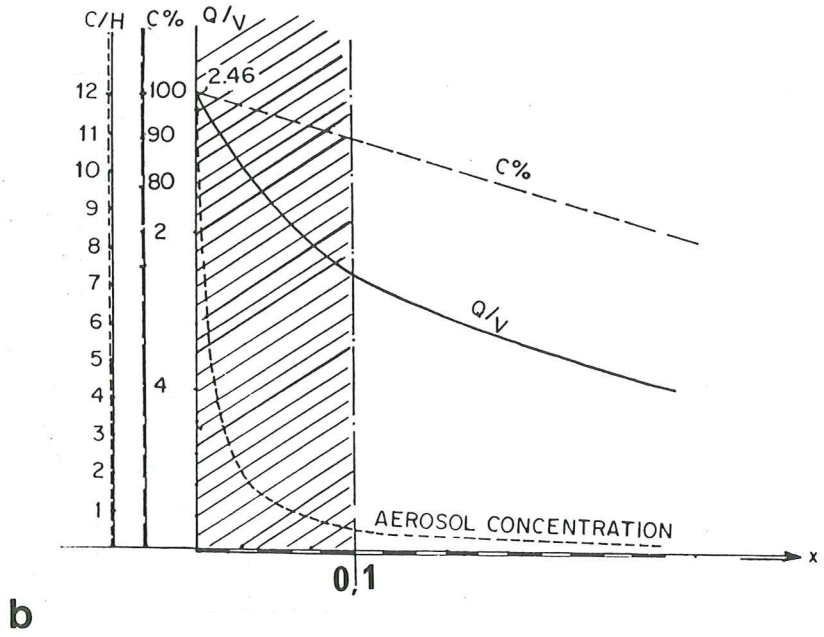


Figure 29 : Décomposition thermique avec oxydation partielle de l'acétylène.

a. Rendement en carbone suivant les pourcentages X d'additifs (H_2, N_2 CO_2, air),

b. Bilan de la réaction : rendement en carbone, densité thermique et concentration d'aérosols dans l'hydrogène (en poids) en fonction de la dilution X d'air dans l'acétylène.

2. MODELES DE CROISSANCE

Plusieurs modèles ont été développés. Le plus répandu est le modèle de THOMAS (1962) qui considère le noir d'acétylène comme une macromolécule produite par polycondensation par l'intermédiaire de benzène, deshydrogénation et agrégation des structures planaires : la figure 30 illustre la croissance en couronne autour d'un nucléus formé par un cycle.

D'autres modèles font intervenir des espèces en C_2 ou C_3 qui se créent par décomposition à haute température (J.B. DONNET et A. VOET, 1976).

En résumé très peu d'informations sont publiées sur la croissance des noirs d'acétylène qui reste très mal connue.

L'analyse moyenne d'un noir d'acétylène est C : 99,6% ; H : 0,2% ; O : 0,1% ; valeurs mesurées à ± 0,1%. Ceci montre que la plupart des sites périphériques des macromolécules polyaromatiques sont dépourvus d'hydrogène et que dans tous les cas la polycondensation est importante. On peut se reporter aux valeurs du tableau 1 qui donne pour le nombre "n" de couronnes de la macromolécule, le nombre de cycles, d'atomes de carbone, d'hydrogène, ainsi que la masse (M) d'une molécule, et la masse nM de l'empilement de n molécules (composée chacune de n couronnes) ainsi que la composition pondérale d'hydrogène et de carbone. Dans ce cas la composition chimique moyenne donnée plus haut conduit à $n \sim 40$:

$$\% H = 100/(1 + 12n) \sim 0,2\%$$

$$\% C = 1200n/(1 + 12n) \sim 99,79\%$$

ce modèle est cependant trop schématique pour rendre compte des différences qui existent entre les différents noirs de carbone et leur diamètre de couche pour des compositions élémentaires très voisines, il n'est d'ailleurs valable que pour les carbones très aromatisés ($n > 10$) qui ont un diamètre de couche important.

En résumé nous retiendrons que la puissance développée est de l'ordre de 100 $kW.dm^{-3}$ à des températures de l'ordre de 2500°C, que l'introduction d'oxygène (procédé ATOCHEM) améliore la production en continu et nous pouvons ajouter qu'elle favorise la production des meilleures qualités de noirs d'acétylène.

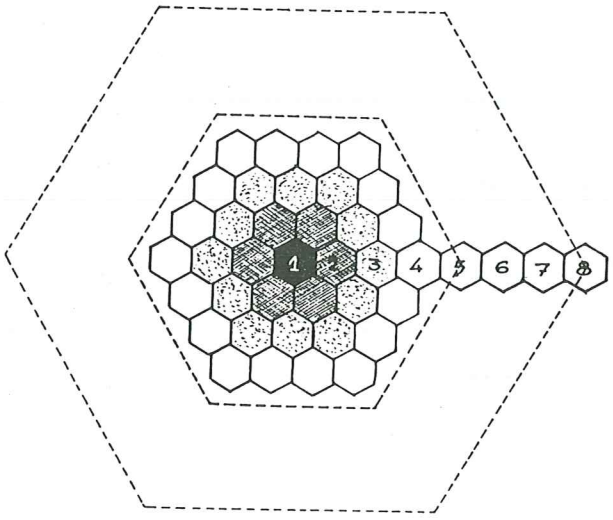


Figure 30 : Polycondensation par l'intermédiaire de cycles benzéniques d'après THOMAS (1962). Les chiffres numérotent la couronne (n) et servent pour le calcul du tableau 1.

n	◊	C	H	M	nM	%H (by weight)	%C
10	271	600	60	7,260	72,600	0.83	99.17
11	331	726	66	8,778	96,558	0.75	99.25
12	397	864	72	10,440	125,280	0.69	99.31

Tableau 1 : Rapports entre la composition en poids d'H et C et la taille des molécules polycondensées susceptibles d'exister dans un noir d'acétylène : n est le nombre de couronnes.

3. PROPRIETES DES NOIRS D'ACETYLENE LIEES A L'APPLICATION DANS LES PILES TYPE LECLANCHE

3.1 Principe de la pile type Leclanché

Cette pile est très classique. Nous décrirons la pile à couple zinc/carbone schématisée sur la figure 31. Cette pile utilise une anode soluble en Zn où se produit l'oxydation qui fournit les électrons au circuit extérieur. La demi réaction redox à l'anode s'écrit :

$$Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e^-$$

Leclanché a inventé (1870) la cathode dépolarisante en utilisant dans la cathode le bioxyde de manganèse. La cathode est donc constituée par le mélange hétéroclite de noir d'acétylène et de $Mn\ O_2$, NH_4Cl et ZnCl. A la cathode la demi équation peut s'écrire :

$$Mn^{4+} + e^- \longrightarrow Mn^{3+}$$

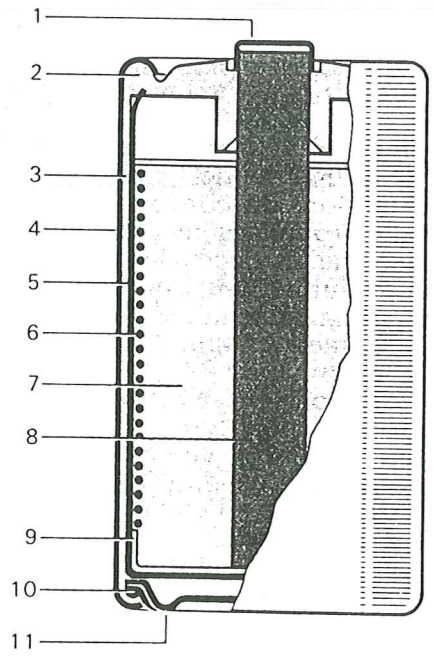
En fait, la réaction cathodique est plus complexe puisque l'équilibre acide-base produit des protons : le rôle du dépolarisant étant d'absorber l'excès de protons par réaction chimique. La réaction fondamentale à la cathode peut alors se résumer ainsi :

$$MnO_2 + H^+ + e^- \longrightarrow MnOOH \qquad (1)$$

BIERMANN et al. (1981) ont comparé des noirs avant et après mélange dans la masse cathodique ainsi qu'après utilisation de la pile. Ils montrent qu'il ne se produit qu'une oxydation très limitée en surface au cours de la décharge. Ce qui paraît logique dans la mesure ou le couple carbone/MnO_2 reste au potentiel cathodique. Cette réaction très faible n'est aucunement limitative des performances de la cathode.

3.2 Rôle du noir

Le rôle du noir d'acétylène est d'assurer le transport des électrons qui ont été conduits par le circuit externe à la pile où ils ont libéré une partie de leur énergie. Le noir doit d'abord être **un bon conducteur.** Les auteurs s'accordent à penser que pour cela le noir doit être pur. Ils ne savent cependant pas si l'organisation



1 contact négatif
2 coupelle isolante
3 gaine étanche
4 enveloppe métallique
5 zinc, électrode négative
6 électrolyte
7 mélange dépolarisant, électrode positive
8 collecteur de courant en carbone
9 disque d'isolation
10 capsule, contact négatif
11 joint d'étanchéité

Figure 31 : Schéma d'une pile Leclanché, zinc/carbone (tiré de ENCYCLOPAEDIA UNIVERSALIS).

structurale joue un rôle important dans la conduction (SCHWOB 1979) ou non (YAMAUCHI, 1965 et VERHELST et al. 1977).

Le rôle du noir consiste également à "assécher" la pile ce qui veut dire immobiliser l'électrolyte à l'intérieur même de la cathode. Le noir doit donc également avoir un **pouvoir absorbant** important (ce qui n'était pas le cas du graphite utilisé par Leclanché avant le noir). Cette qualité augmente avec la surface spécifique croissante (BET) et la porosité croissante. Elle est évaluée par un test d'application : STIFFNESS TEST ou test BOULE qui mesure l'absorption en gardant au mélange une bonne plasticité (variable croissante avec l'augmentation des performances). Enfin on peut juger du pouvoir absorbant par l'étude du volume d'électrolyte absorbé en fonction de la quantité de carbone mélangée à 100 g de MnO_2 (fig. 32) comme l'indiquent LAHAYE et al. (1984). La pente de chacune de ces courbes donne le volume absorbé par gramme de carbone.

Le noir doit également par sa texture favoriser dans la masse la meilleure densité de "points triples" entre les trois éléments : MnO_2 qui est un cristal, H^+ qui est un ion mobile et l'électron qui est porté par le réseau du carbone. LAHAYE et al. (1984) ont montré en effet sur une série de noirs différents, en appliquant la méthode d'EULER introduite par COLEMAN (1964) que **ni la résistivité ionique ni la résistivité électronique de la cathode ne sont en cause lorsque l'on fait varier la quantité et la qualité du noir. Seule varie la "résistance volumique de la cathode" (Ω .cm^3) associée à la réaction (1)** c'est-à-dire la densité de "points triples". Cela veut dire au niveau de la texture du noir, que celui-ci doit avoir **un fort pouvoir couvrant** autour des grains de MnO_2 ou encore **une texture qui favorise l'interface avec la phase** MnO_2 (granulométrie de 15 à 25 μ m).

On entrevoit ici l'intérêt de la **caractérisation de la texture** par la mesure de dimension fractale.

Les autres propriétés requises sont d'ordre **mécanique.** Elles concernent la **capacité de la texture du noir à résister au "mélangeage"** lors de la préparation de la masse cathodique. Il s'agit de l'abrasion mécanique de la texture des agrégats de carbone de faible densité apparente (d $\sim$ 0,3) par MnO_2 (d $\sim$ 2,5) ainsi que par

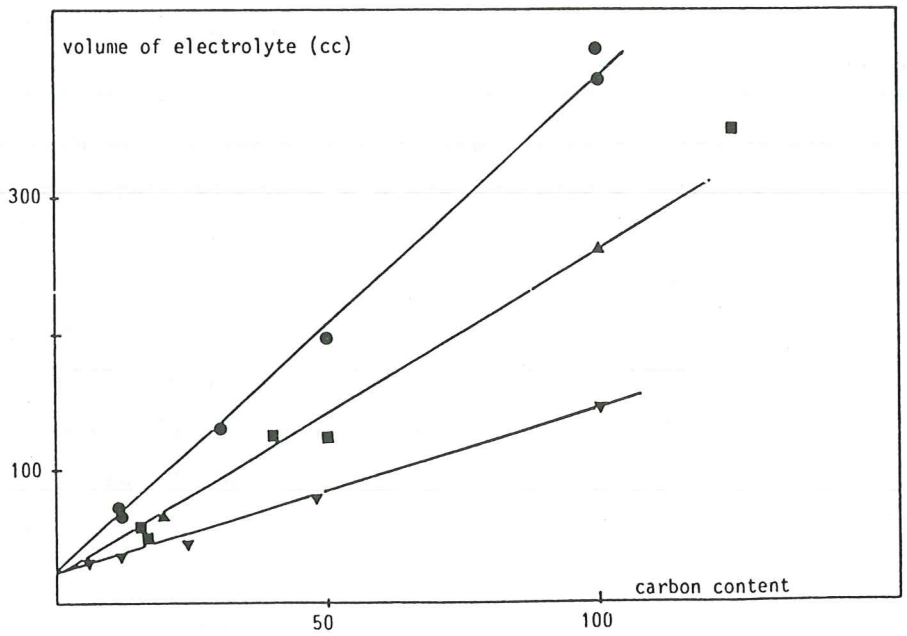


Figure 32 : Volume d'électrolyte absorbé en fonction du pourcentage de noir mélangé à 100 g de MnO_2 (LAHAYE et al., 1984).

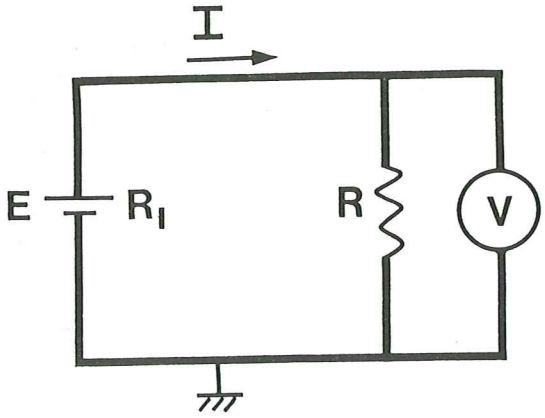


Figure 33 : Schéma simplifié du banc de piles utilisé pour la mesure des propriétés électriques.

ZnCl et NH_4Cl. Il existe également des déformations dues aux pressions nécessaires à la fabrication. Les industriels développent un test de TRAVAILLABILITE qui consiste à soumettre la masse cathodique à une pression et à mesurer le seuil à partir duquel la première goutte d'électrolyte est extrudée du mélange.

3.3 Mesures de piles expérimentales

On utilise un protocole de fabrication de piles expérimentales pour tester la qualité des noirs. La figure 33 donne le schéma électrique qui sert aux différentes mesures :

$$V = E - R_i I = RI$$

$$R_i = (E - V) / I = R(E - V)/ V = R [(E/V) - 1]$$

E est la tension en circuit ouvert ou OCV (Open Circuit Voltage) mesurée lors de la décharge sur R, la résistance de mesure et R_i la résistance interne de la pile que l'on mesure.

On définit également une intensité de court-circuit Icc, lorsque la pile se décharge sur une faible résistance ($R_o \sim 10^{-2}\ \Omega$) :

$$Icc = V / R_o$$

D'après COLEMAN (1964) l'intensité de décharge en court-ciruit est limitée par la diffusion des protons et la fourniture d'électrons à la phase MnO_2 par le carbone. Ce serait dans ce cas de fonctionnement que l'on testerait le mieux les qualités du carbone. La décharge à faible intensité ou les décharges discontinues testeraient plutôt les capacités de la cathode dans ses porportions d'éléments actifs : MnO_2/électrolytes.

CHAPITRE 3

PRESENTATION DES ECHANTILLONS

1. CHOIX DES ECHANTILLONS

Nous avons choisi une gamme de noirs de carbone produits industriellement et connus pour leurs propriétés conductrices et notamment leur application dans les piles. Notre série n'est pas exhaustive. Nous avons tout d'abord une série de noirs d'acétylène : deux noirs produits par la société ATOCHEM (S70 et Y50A), un noir UNION CARBIDE (UCET), un noir PIESTERITZ (P1042S), un noir SHAWINIGAN (SHAWINIGAN 50%), un noir DENKA (DENKA 50%) et un noir KNAPSACK (U.V.).

Nous avons également un noir de benzène produit par ATOCHEM (Y50B) ainsi qu'un noir d'origine inconnue de nous produit par la Société ENSAGRI (ENSAGRI SUPER S). Enfin nous avons souvent utilisé ou cité comme référence un noir termique P33 traité à 1400°C.

2. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Plusieurs sortes de propriétés sont mesurées. Il s'agit d'abord des propriétés du noir lui-même comme les surfaces spécifiques ou la porosité. Il s'agit également de mesures faites sur les variations de qualité et de quantité des noirs dans la fabrication de la masse cathodique de la pile. Il peut enfin s'agir de propriétés électriques mesurées sur la cathode directement lorsque l'on fait varier la qualité du noir (toutes choses égales par ailleurs).

2.1 Caractéristiques du noir

Le tableau 2 réunit lignes 1 et 2 les résultats des mesures de surface spécifique à l'azote : ligne 1 la surface BET en ($m^2 \cdot g^{-1}$) et ligne 2 le diamètre moyen de la particule estimé par un modèle simple de sphère de densité d à partir de la surface spécifique. Les lignes 3, 4 et 5 donnent la porosité au mercure du noir (en $cm^3.g^{-1}$) le mode de l'histogramme des répartitions de tailles de diamètres de pores (en A) ainsi que la surface des pores (en $m^2.g^{-1}$).

Le tableau 2 donne également les résistivités des poudres (Ω .cm) ligne 6. Ces mesures sont trés difficilement interprétables.

		S70	Y50A	Y50B	UCET	ENSAGRI SUPER S	P1042S	SHAWINIGAN 50%	DENKA 50%	U.V.
Surface BET	m^2/g	120	70	115	70	35	70	73	59	53
Diamètre particules	Å	250	450	250	500	1000	500	400	600	650
Porosité	cc/g	10,0	6,0	6,5	7,0	9,0	7,6	5,8	6,2	6,3
Mode	Å	320/400	630/800	320/400	630/800	800/1000	500/630	630/800	500/630	630/800
Surface pore	m^2/g	90	48	80	50	38	51	57	49	48
Resistivité	Ω cm	0,27-0,35	0,56	0,4-0,7	0,58	0,49	0,47	0,59	0,52	0,51
Indice Boule		> 50	31	31	37	34	31	31	33	34
Travaillabilité	T_1	50	19	20	22,5	28	25	17	25,5	28
OCV	volt	1,870	1,870	1,855	1,865	1,875	1,872	1,870	1,879	1,862
R_i	Ω	0,25	0,32	0,36	0,29	0,43	0,31	0,32	0,33	0,39
Icc	A	5,8	5,3	5,1	4,95	4,3	5,2	5,1	4,95	4,3

Tableau 2 : Propriétés physiques et applicatives des échantillons choisis.

2.2 Caractéristiques mécaniques

Deux mesures concernent les propriétés mécaniques. L'indice Boule (ligne 7) mesure la "consistance" du mélange lors de l'absorption*. La travaillabilité T_1 a été définie plus haut (II - § 32), elle mesure la "rigidité" de la texture à grande distance et sa capacité à conserver sa porosité inter-agrégat c'est-à-dire entre les branches ramifiées de la texture (ligne 8).

2.3 Caractéristiques électriques des piles expérimentales

Nous avons retenu uniquement trois valeurs caractéristiques des piles, la valeur OCV (en volts) ligne 9, la résistance interne de la pile (en Ω) ligne 10 et l'intensité en court-circuit Icc, ligne 11. Les autres propriétés sont moins directement liées au carbone et à ses qualités.

On se rend compte après cet exposé de l'importance accordée à l'optimisation des propriétés d'un produit industriel ciblé et ceci spécialement dans les matériaux composites. Ces propriétés sont très diverses et à des échelles très variées comme nous allons le voir : structure du réseau (3e chapitre) texture des agrégats (4e chapitre) ou propriétés électroniques (5e chapitre).

---

* C'est plus précisément le volume d'une solution d'eau et d'acétone (à 10%), exprimé en cm^3 et absorbé à saturation.

Nous nous intéressons ici à **caractériser la couche de carbone** et sa répétition dans la particule élémentaire. En effet, c'est la seule structure périodique qui existe dans ce solide. C'est donc l'unité fondamentale (ou unité "structurale") qui, par sa répétition génère le solide.

En caractérisant l'ordre avec lequel elle se répète nous pouvons décrire la microtexture de la particule. **La microtexture définit l'arrangement mutuel des couches ou l'ordre à courte distance.** Ensuite nous pourrons établir une typologie et peut-être comprendre les lois de croissance ou au moins comprendre les variations de texture.

Nous allons voir dans le premier chapitre que les mesures des paramètres cristallographiques mesurés en MET nous permettent d'y parvenir.

Pour ce faire nous avons émis l'hypothèse que **l'on peut caractériser la distribution en taille des couches (L_1 et L_2) leur densité de distorsions ainsi que leur distribution spatiale, en différenciant l'ordre avec lequel se fait leur répétition c'est-à-dire l'ordre d'empilement.**

Ainsi nous avons différencié **cinq ordres d'empilement types** (sans que le nombre soit exhaustif).

On accède à la mesure de cet ordre par la taille du (ou des) domaine(s) cohérent(s) qui compose(nt) l'empilement. En effet, contrairement aux rayons X, la microscopie nous montre que tous les domaines cohérents ne sont pas équivalents. Certains ont des rapports "privilégiés" c'est le cas des domaines 1, 2 et 3 de la figure 34 puisqu'une continuité des couches existent entre eux.

De cette manière chacun des neuf échantillons étudiés se range logiquement suivant le (ou les) type(s) au(x)quel(s) il appartient. Nous verrons ensuite que cette série est continue et que tous les intermédiaires existent ainsi que les dérives d'un type à l'autre. Ceci nous permettra de dire que les lois de croissance sont

certainement à passage continu de l'une à l'autre et non exclusives.

Dans le deuxième chapitre nous exposerons les résultats de diffraction des rayons X puis nous conclurons par une discussion dans le troisième chapitre.

TROISIEME PARTIE

STRUCTURE ET MICROTEXTURE À COURTE DISTANCE

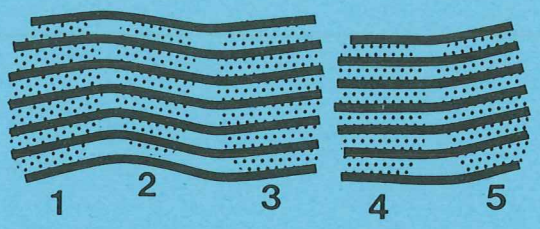


Figure 34 : Schéma d'une microtexture montrant le rapport privilégié de certains domaines cohérents (1, 2 et 3) qui mettent en commun leurs couches pour former l'empilement.

CHAPITRE 1

LES CINQ EMPILEMENTS TYPES

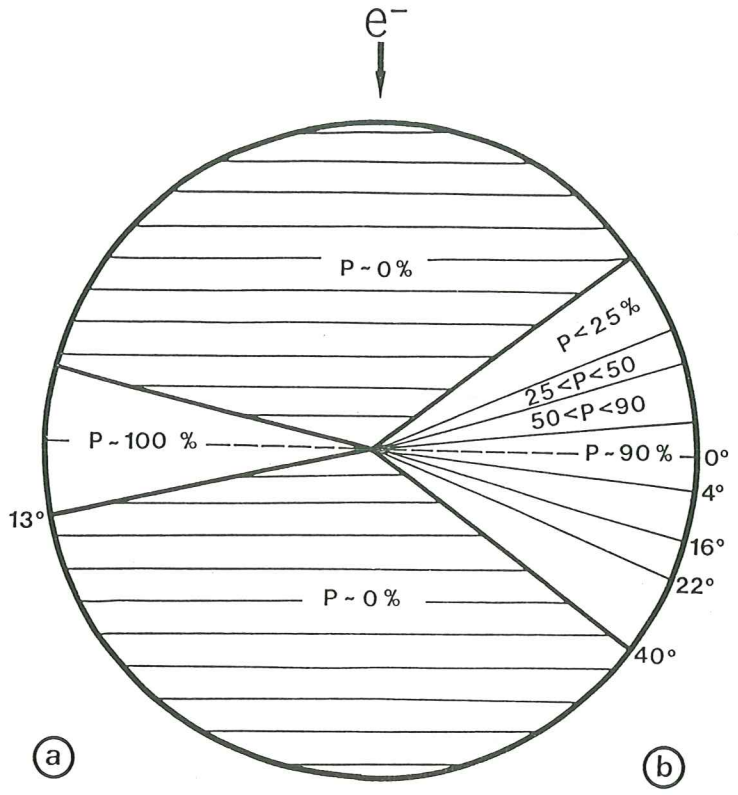


Figure 35 : Répartition des probabilités de mise en contraste des domaines cohérents dans le cas :

a. de la distribution sphérique parfaite de petits domaines de 8 Å (cas non réaliste),

b. de la distribution réelle des mêmes domaines, compte tenu de la désorientation γ des empilements les uns par rapport aux autres.

Les échantillons qui vont nous servir à décrire chacun des types sont malheureusement presque tous des mélanges c'est-à-dire que deux agrégats d'un même échantillon peuvent appartenir à des types différents. Les échantillons de type I et II font exception, ils sont homogènes. Par contre, **chaque agrégat est toujours homogène.** Dans ce chapitre, seules les mesures faites **sur des phases homogènes** sont données, afin de définir chacun des types.

1. TYPE I (ENSAGRI)

1.1 Contraste de diffraction

Le cliché 1 de la planche 1 correspond à l'aspect général en fond clair (FC). Les particules élémentaires à contours circulaires y sont associées en chaîne. Les histogrammes de taille des particules élémentaires donnent un diamètre moyen de 570 Å. Le cliché 1 représente un agrégat formé de particules de petites tailles choisi en raison de leur faible épaisseur.

Lorsque l'on compare deux clichés de FN002 orthogonaux (cl. 2 et 3 pl. I), on retrouve la texture concentrique reconnue par les différents auteurs puisque l'on obtient deux secteurs lumineux se déplaçant avec le diaphragme objectif, dans le même sens et du même angle. L'agrandissement (cl. 4) montre que chaque secteur est composé de domaines lumineux individuels plus ou moins intenses malheureusement parfois superposés dans l'image. Chacun de ces domaines se caractérise par sa forme apparemment isométrique (flèche) et sa taille. Il représente la zone ou les couches se trouvent sous l'angle de Bragg 002 ou à son voisinage.

Si on calcule le domaine angulaire de relâchement de la condition de Bragg 002 il est au plus de ± 13° pour l'empilement le plus petit, de type I, soit 8 Å. C'est l'ordre de grandeur des domaines lumineux isolés que nous observons ici. Les empilements qui sont sous l'angle de Bragg dans une particule sphérique se répartissent en un secteur de ± 40° d'ouverture (fig. 35b) compte tenu de la désorientation γ des empilements les uns par rapport aux

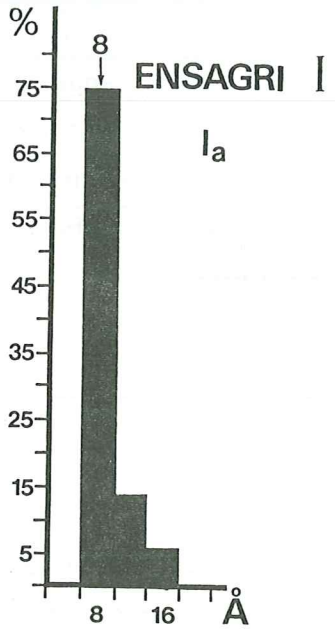


Figure 36 : TYPE I (ENSAGRI). Histogramme des fréquences de l_a (118 mesures).

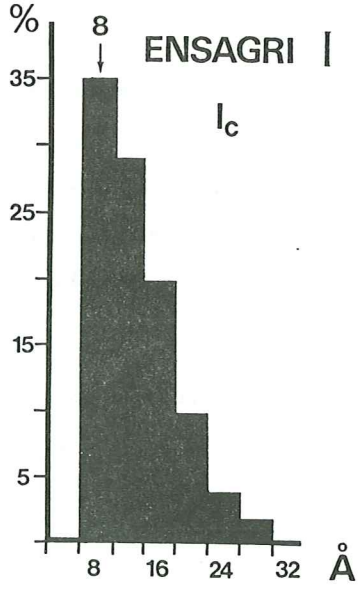


Figure 37 : TYPE I (ENSAGRI). Histogramme des fréquences de l_c (274 mesures).

autres (c.f. III-1 § 1.2). On constate cependant que la probabilité pour qu'un empilement soit en contraste n'est pas du tout équivalente suivant la zone où il se trouve. Afin d'éviter toute superposition lors de la mesure de la taille des empilements individuels nous nous sommes limités à la zone intérieure de la particule à un rayon d'environ 100 Å.

Toutefois le nombre d'empilements en contraste décroît très vite. Au centre, la probabilité de trouver un domaine en contraste est faible. On perd donc nécessairement toutes les images dans une zone de quelques dizaines d'angströms autour du centre. Nous avons toujours restreint nos mesures à des noirs d'environ 500 Å ou moins ce qui place ces derniers dans un cas plus favorable que celui discuté ici. Pour les autres types, quand le diamètre des empilements dépassera 10 Å et au delà, la conjoncture sera également de plus en plus favorable en ce qui concerne les risques de superposition.

Nous avons établi l'histogramme des fréquences de taille pour le diamètre (l_a) et l'épaisseur (l_c) des domaines cohérents individuels (fig. 36 et 37).

Nous avons défini assez arbitrairement des classes de taille correspondant au pouvoir séparateur soit 4 Å. En ordonnée, nous avons porté le pourcentage relatif des classes en indiquant dans la légende des figures le nombre de mesures. Nous avons choisi comme valeur représentative de la taille moyenne, la classe la plus abondante ou la moyenne des deux classes les plus abondantes. Nous avons également utilisé la classe médiane (III-1 § 4.1).

De ces histogrammes il ressort tout d'abord une dissymétrie nette rendant la distribution abrupte vers les petites valeurs. Cet effet est dû à la limitation de la validité des mesures par le pouvoir séparateur qu'impose le diaphragme objectif ($\sim$ 4 Å). Malgré cette dissymétrie qui fausse par excès la valeur du maximum, celle-ci est dans les deux cas 8 Å pour l_a et l_c.

Le domaine cohérent qui définit l'empilement dans le type I se caractérise par l'équivalence :

$$\bar{l}_a \sim \bar{l}_c \; *$$

---

* Dans la suite de l'exposé nous omettrons systématiquement les barres au-desus des valeurs moyennes pour des commodités de traitement de texte.

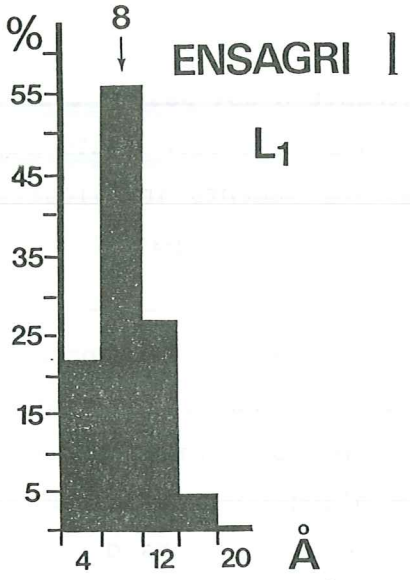


Figure 38 : TYPE I (ENSAGRI). Histogramme des fréquences de L_1 (250 mesures).

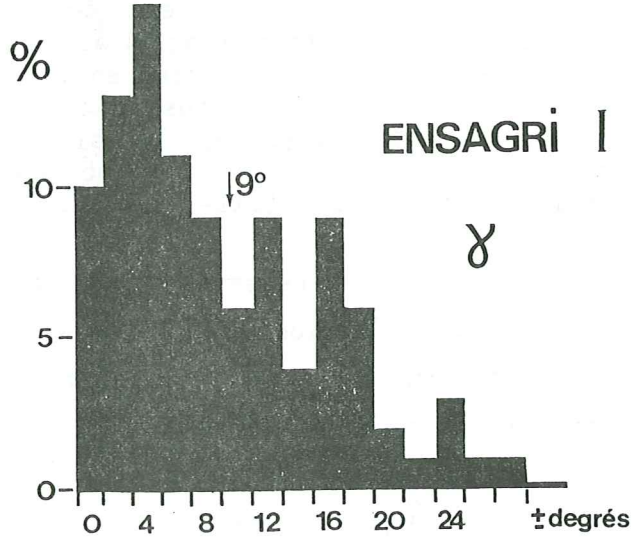


Figure 39 : TYPE I (ENSAGRI). Histogramme des fréquences de γ (150 mesures).

1.2 Contraste de phase

Les images en franges de réseau (FR) montrent des paquets de deux à trois couches (cl. 5 et 6, pl. I) de forme à peu près **isométrique** orientés **concentriquement.**

La perte du contraste des franges vers le centre de la particule pourrait être due à trois causes :

- un effet secondaire de l'épaisseur amenant une erreur de focalisation
- un effet de relâchement de la condition de Bragg
- un effet de désordre des couches, croissant des bords vers le centre (effet coeur-peau).

La première hypothèse est éliminée en considérant des clichés à focalisation variable, car ceux-ci montrent tous le même coeur dépourvu de franges. La seconde hypothèse est vérifiée, il y a en effet diminution du rayon de courbure et diminution de l'épaisseur à probabilité non nule (fig. 35b). Elle suffit donc pour justifier de l'absence de franges de sorte que la troisième hypothèse d'un effet coeur peau devient toujours invérifiable.

Le premier correspond aux histogrammes de longueur de franges parfaites (L_1). Le second est la mesure d'un facteur de désorientation moyen γ des franges parfaites.

La mesure de la désorientation des couches β (c.f. fig. 13 et 14) n'est pas faite par diffraction optique dans notre travail à cause du rayon de courbure. Nous l'avons mesurée de façon géométrique. De ce fait, nous donnerons à cette mesure le nom de γ .

L'histogramme de L_1 est donné sur la figure 38.

Les valeurs de L_1 que nous donnons en angströms sont évidemment affectées par l'erreur commise sur l'étalonnage de grandissement de l'appareil (voir annexe 1). On retrouve pour L_1 une valeur égale à l_a (soit 8 Å) ceci montre que l'erreur sur le grandissement peut être négligée. On verra au chapitre 2 que l'espacement interfeuillet moyen est de 3,5 Å ce qui conduit à un empilement type de trois couches ($N \sim 3$).

Les mesures de γ ont été faites dans les zones où nous pouvons éliminer localement l'effet du rayon de courbure de la particule, c'est-à-dire dans les zones périphériques les plus plates.

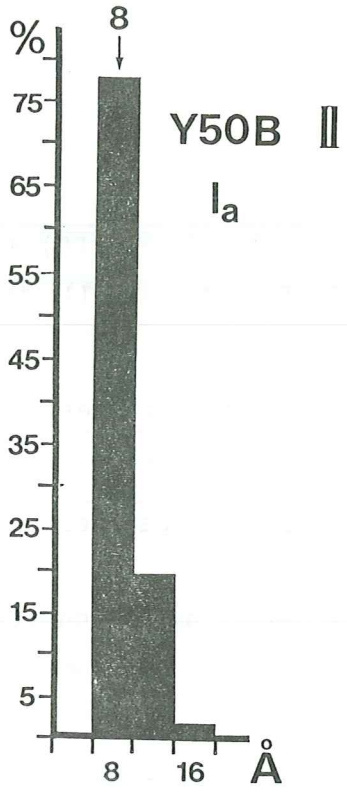


Figure 40 : TYPE II (Y50B). Histogramme des fréquences de l_a (96 mesures).

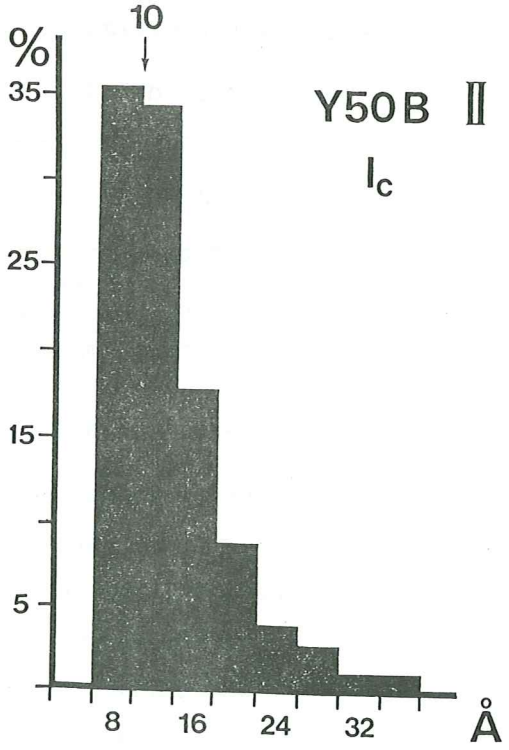


Figure 41 : TYPE II (Y50B). Histogramme des fréquences de l_c (326 mesures).

Un exemple d'une telle zone est repéré dans le cliché 6, planche I. Dans les régions choisies nous avons mesuré les angles γ des couches par rapport à une droite origine tracée arbitrairement. Nous avons obtenu ainsi zone par zone des distributions de fréquence de γ . Pour sommer toutes ces distributions on suppose que leurs moyennes pondérées se recouvrent dans tous les histogrammes. En assimilant cette moyenne à $\gamma = 0$ et en la multipliant par deux, puis en faisant la somme des classes symétriques on obtient la figure 39. La moyenne pondérée des désorientations de l'échantillon est $\gamma = \pm 9°$ tandis que les désorientations maximales observées sont $\gamma = \pm 30°$.

L'empilement de type 1 se caractérise par :

$$l_a \sim l_c \sim L_1 \ (\sim 8 \ \text{Å})$$

Cet empilement est de forme isométrique. Les écarts à la moyenne que l'on observe sont faibles. **Ce type d'empilement appelé unité structurale de base (USB) est commun à un grand nombre de carbones de basse température.**

2. TYPE II (Y50B)

2.1 Contraste de diffraction

Comme précédemment nous avons d'abord examiné les clichés en fond clair (cl. 7, pl. II). Nous avons constaté d'abord une tendance à la formation d'agrégats tridimensionnels de particules à contours relativement circulaires, plus petites que les précédentes (270 Å) et n'ayant plus un contraste interne homogène.

Les FN002 sont très différents de ceux du type I. En effet à faible grandissement (cl. 8 et 9,pl. II) ils offrent une certaine continuité (pour l'oeil) qui donne aux secteurs une apparence se rapprochant d'une "bande". Les forts grandissements (encart, cl. 10) révèlent cependant encore des domaines lumineux discontinus. Maintenant ceux-ci ne sont plus isométriques mais allongés en colonnes radiales (flèches sur le cliché). Cette organisation est générale. La largeur de l_a des colonnes est la même que le diamètre l_a mesuré pour le type I (fig. 40) soit 8 Å.

Comme précédemment on observe dans les histogrammes

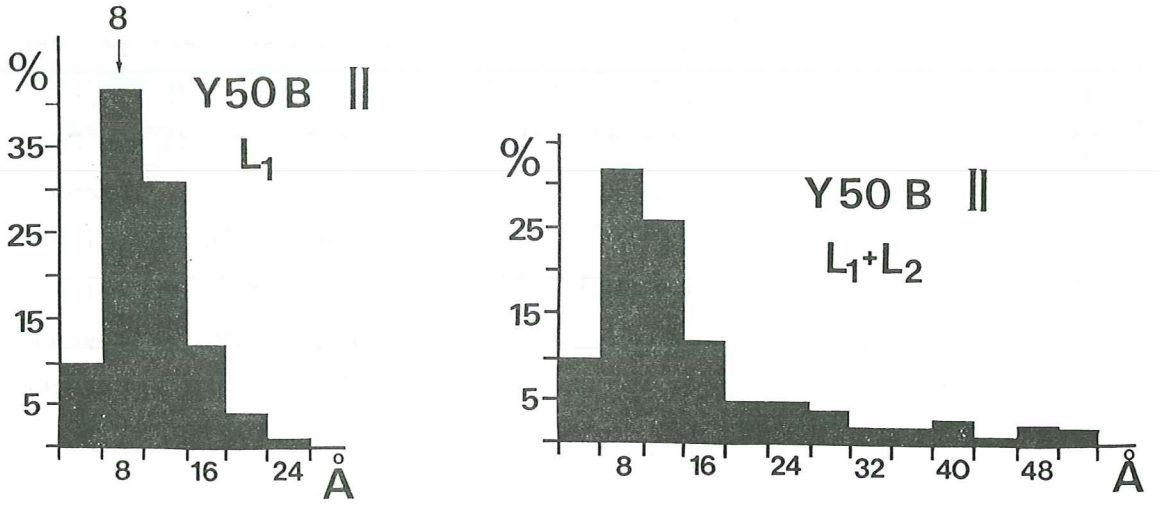


Figure 42 : TYPE II (Y50B). Histogramme des fréquences de L_1 et de L_2 (L_1 : 139 mesures, L_2 : 40 mesures).

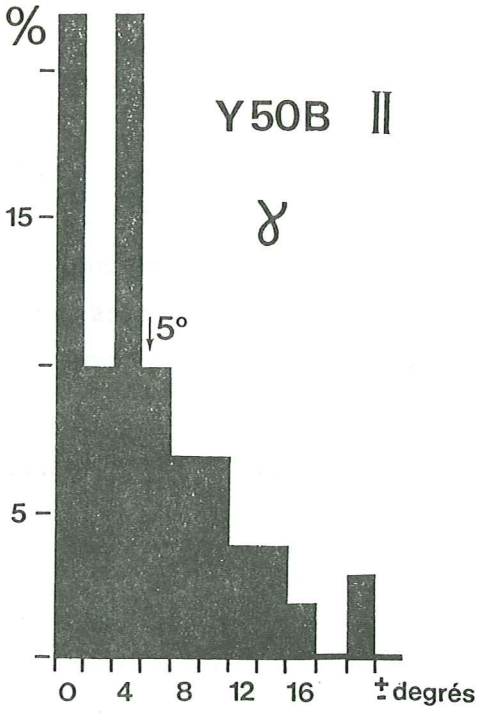


Figure 43 : TYPE II (Y50B). Histogramme des fréquences de γ (135 mesures).

l'effet limitatif du pouvoir séparateur.

Les histogrammes établis pour l_c (fig. 41) restent également dissymétriques mais leur maximum est maintenant déplacé vers une valeur plus grande que l_a soit 10 Å. Nous verrons au chapitre 2 que l'espacement interfeuillet moyen est de 3,5 Å ; l'empilement type est donc de quatre couches ($N \sim 4$).

2.2 Contraste de phase

Les images en franges de réseau montrent des petites colonnes de couches parallèles orientées radialement tout autour de la structure concentrique (flèches sur les clichés 11 et 12, pl. II). La même atténuation du contraste se produit vers le centre de la particule comme pour le type I et s'explique de même. Des mesures de L_1 et de L_2 ont été faites et rassemblées dans les histogrammes de la figure 42. Nous y avons également joint des mesures de l'angle γ (fig. 43).

Tout d'abord, il est frappant de constater que L_1 est légèrement différent de l_a. Ceci est simplement dû aux difficultés de saisir les modifications de contraste le long de la frange lorsque s'y superpose le bruit de fond du film support. Dans l'histogramme de L_1 il y a donc déjà une contribution de L_2 , cependant la classe la plus abondante de L_1 reste 8 Å.

En considérant L_2 on voit que sa contribution élargit l'histogramme jusqu'à 50 Å. Si on compare maintenant FN et FR on voit que ces couches correspondent en général à deux cas de figure :

- une longue frange distordue et isolée va faire un lien entre domaines cohérents indépendants (cl. 13, pl. II). La surcroissance de la couche apparaît dans ce cas plutôt comme un accident de croissance créant un désordre dans la microtexture,

- plusieurs domaines cohérents vont se juxtaposer en mettant toutes leurs couches en commun (cl. 14, pl. II). Dans tous les cas les domaines cohérents associés seront des domaines lumineux indépendants dans l'image en FN. Dans ce cas l'augmentation de L_2 traduirait plutôt une **dérive vers le type III** ce qui représente donc **une augmentation d'ordre.**

Les mesures de γ montrent qu'il s'améliore par rapport au type I puisqu'il ne dépasse plus ± 5° en moyenne pondérée et 20° en valeur maximum.

Tous les paramètres varient donc de façon concomitante dans le sens d'une augmentation de l'ordre d'empilement par rapport au type I.

Nous avons admis que le modèle d'empilement type était une "colonne" définie par :

$$l_a = L_1 < l_c$$

pour laquelle $l_a \sim 8$ Å et $l_c \sim 10$ Å et

$$L_1 = L_2$$

3. TYPE III (DENKA)

3.1 Contraste de diffraction

Le cliché 15 planche III correspond à des sphères de grande taille encore reconnaissables mais déjà polyédrales (diamètre moyen 460 Å).

Des franges de Bragg orientées radialement sont nettement visibles en FC. Une bande concentrique bien délimitée apparaît (encart du cliché 15).

Les FN002 (clichés 16 et 17 et encarts agrandis 18 et 19) orthogonaux montrent aussi cette bande plus nette où les franges de Bragg sont presque jointives occupant souvent toute la largeur de la bande. L'allongement radial est donc très important. La largeur l_a des franges de Bragg conserve dans certaines régions la dimension du type I ou des colonnes du type II c'est-à-dire 8 Å. Cependant un certain nombre acquiert maintenant une largeur l_a beaucoup plus grande.

Une dispersion encore plus prononcée existe pour l_c où les franges de Bragg présentent toutes les longueurs comprises entre 8 et 100 Å.

L'histogramme établi pour l_a est représenté figure 44. Ce type de mesure n'accède plus à la taille réelle de la largeur du domaine cohérent, on peut d'ailleurs observer une sorte d'extinction

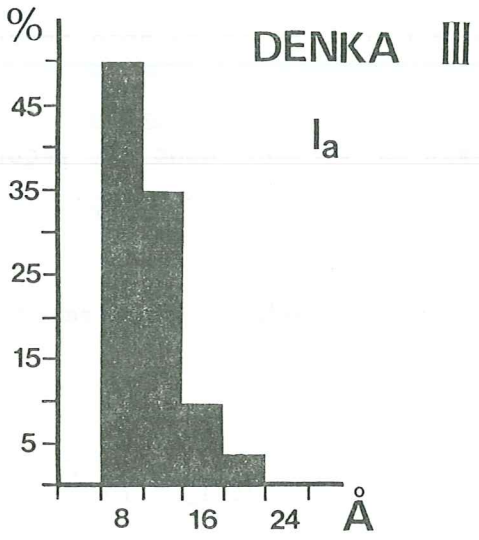


Figure 44 : TYPE III (DENKA). Histogramme de l_a DENKA (96 mesures).

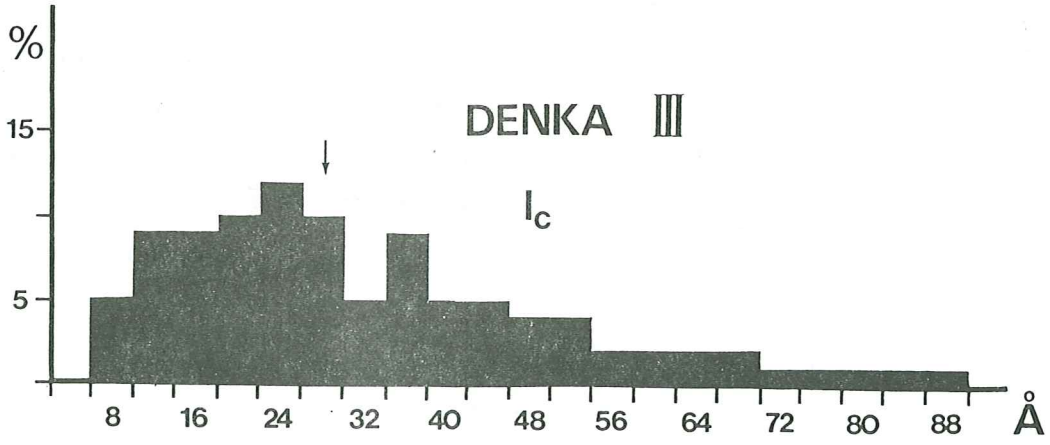


Figure 45 : TYPE III (DENKA). Histogramme des fréquences de l_c (353) mesures).

périodique que nous expliquerons en contraste de phase. En effet la taille du domaine cohérent augmentant, le respect de la loi de Bragg est de plus en plus strict. **On mesure donc maintenant l_a par défaut** à cause de très légères torsions du paquet de couches. Il faudrait pouvoir contrôler nos données avec celles d'une autre réflexion, par exemple des images en fond noir 11. Malheureusement celles-ci ne sont pas enregistrables.

L'histogramme de l_c est représenté figure 45. Son étalement est tel que le meilleur moyen de le caractériser est d'utiliser la classe médiane (qui contient la mesure correspondant à 50% des mesures en fréquences cumulées). Ainsi le type III se caractérise par un histogramme avec un mode très étalé pour lequel 50% des mesures enregistrées ont moins de 30 Å.

3.2 Contraste de phase

Les images en contraste de phase (cl. 20 et 21, pl. III) laissent apparaître soit des colonnes associées (simples flèches) soit de grands empilements épais et de diamètre important (double flèches).

Les mesures de L_2 ne peuvent plus conduire à des valeurs statistiques. Elles marquent une croissance notable du diamètre ($L_2 > 50$ Å). Deux cas apparaissent : soit les franges "distordues" appartienent à plusieurs domaines en colonne (limités par des zones de distorsions) soit les franges sont "raides" et font partie d'un domaine cohérent unique ($L_1 \sim L_2$). Ceci explique qu'en FN002 l_a reste soit très faible (colonne) en présentant une pseudo périodicité d'extinction soit mesure des franges de Bragg de tailles variables. La différence entre les deux, étant due à une densité de distorsions plus importante dans le premier cas. Une des conséquences est que les régions de grand diamètre se trouvent beaucoup plus rarement sous l'angle de Bragg 002 et donc que la valeur moyenne de l_a échappe à l'expérience (fig. 44).

La proportion relative des deux états de l'empilement de type III ne peut pas être quantifiée mais l'existence de cette variation est très nettement mise en évidence. Cependant la taille L_2

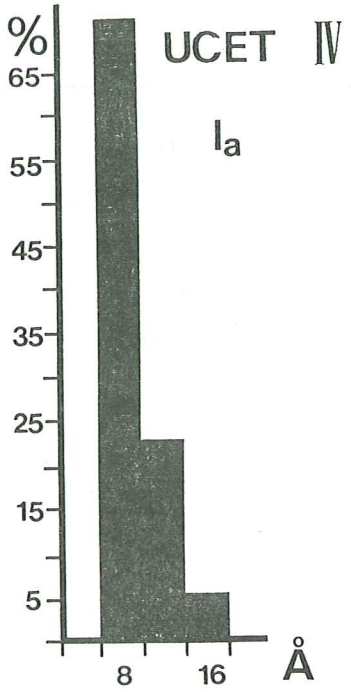


Figure 46 : TYPE IV (UCET). Histogramme des fréquences de l_a (112 mesures).

de la couche ne change pas fondamentalement. Ce qui varie dans ce cas c'est la densité de distorsions qui correspond à deux degrés d'ordre croissant mais très proches.

L'empilement de type III se caractérise donc par la double inégalité :

$$l_a < l_c < L_2$$

à

$$l_a \sim l_c \sim L_2$$

4. TYPE IV (UCET)

4.1 Contraste de diffraction

A partir de ce type on n'observe plus ancune particule d'apparence sphérique ou polyédrale individualisée. Chaque agrégat (cl. 22, pl. IV) rappelle plutôt la texture dite en "papier froissé" (DE FONTON et al. 1980). Les bords sont soulignés d'une bande d'épaisseur constante assez uniformément contrastée sur de grandes longueurs. Les tentatives faites pour établir des histogrammes de l_a (cl. 23 et 24) conduisent à des valeurs identiques à celles du type I soit 8 Å (fig. 46) imcompatibles avec les images de fond clair et de franges de réseau. Ceci signifie que **nous n'avons plus accès au diamètre réel du domaine cohérent mais uniquement aux rares régions exactement sous l'angle de Bragg.** Par ailleurs la densité de distorsions est suffisante pour produire par endroit le phénomène de pseudo extinction périodique des franges (déjà observé dans certains empilements de type III).

En ce qui concerne les mesures de l_c, doit-on s'attendre à la même variation des contraintes à la loi de Bragg ? Même si le diamètre des couches est important l'épaisseur du domaine cohérent suivant l'axe c reste faible. Le phénomène de diffraction conserve dans cette direction (uniquement) un certain relâchement des contraintes à la loi de Bragg. Nous avons donc toutes raisons de penser que la dimension mesurée suivant l'axe c respecte la taille de l'empilement (ou que celui-ci échappe complètement à la diffraction).

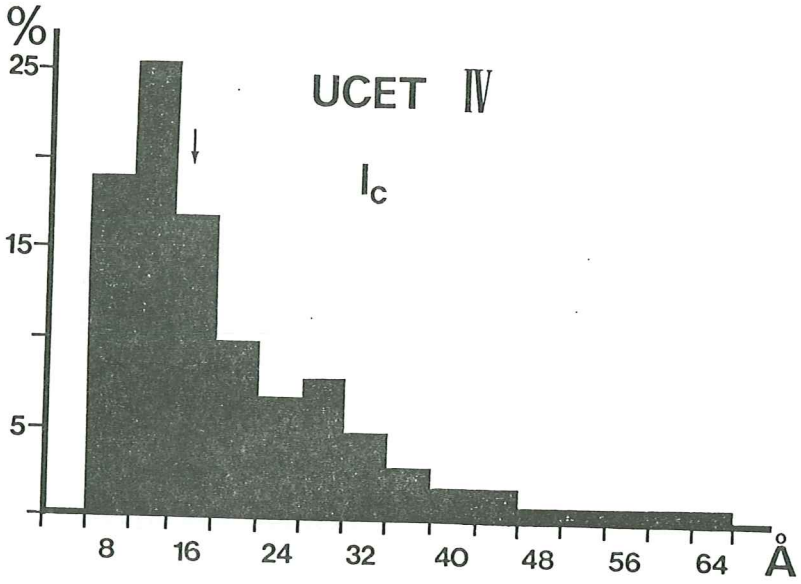


Figure 47 : TYPE IV (UCET). Histogramme des fréquences de l_c (514 mesures).

Nous avons vérifié ce fait de manière indirecte dans le chapitre 3 en contrôlant après traitement thermique à 2800°C c'est-à-dire dans des conditions d'organisation voisine des couches (et donc de diffraction) que les épaisseurs varient du type I au type V et notamment III, IV et V dans l'ordre mesuré en FN002 sur le noir brut.

L'histogramme des fréquences de l_c apparaît très dissymétrique (fig. 47). Le mode est centré sur la classe 12 Å, la médiane est la classe 16 Å (30 Å dans le type III). La comparaison de cet histogramme à celui du type III indique de façon très nette une diminution de l'épaisseur des empilements de type IV par rapport au type III alors que la taille L_2 de la couche augmente. Cette épaisseur l_c situe le type IV ente les types II et III.

4.2 Contraste de phase

Les clichés 26 et 27 planche IV montrent des paquets de franges continues de très grand diamètre (L_2 > 100 Å) associées en un seul empilement distordu. Si on considère les changements de direction le long d'une frange (angle de torsion γ) ceux-ci sont faibles : L_1 et γ ne sont pas mesurables.

Le modèle d'empilement de type IV correspond à une extension latérale des couches (L_2) très forte qui peut atteindre plusieurs centaines d'angströms avec une certaine densité de distorsion. Cette extension dans le plan est liée à une épaisseur suivant c relativement faible :

$$l_c \ll L_2$$

5. TYPE V (S70)

5.1 Contraste de diffraction

L'aspect morphologique des images en fond clair (cl. 28, pl. V) est similaire aux précédentes. Toutefois les bords de particules sont plus polyédriques.

En FN002 (cl. 29, 30, 31, pl. V) on observe assez souvent de larges zones illuminées. Lorsque l'échantillon se déplace même

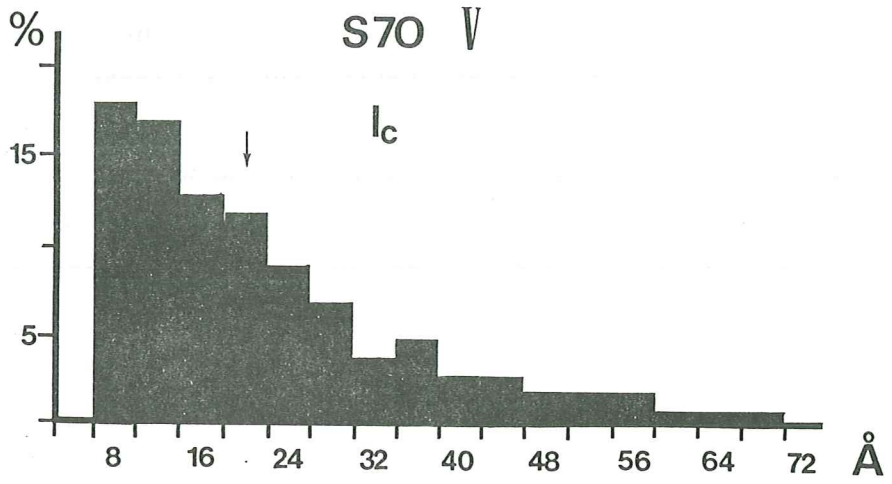


Figure 48 : TYPE V (S70). Histogramme des fréquences de l_c (492 mesures).

légèrement sous le faisceau les zones illuminées se déplacent elles aussi de façon tout à fait progressive le long de la bande de bordure. On observe une sorte "d'éclairement roulant" homologue de l'extinction roulante observée au microscope optique entre nicols croisés pour certains cristaux courbes.

L'histogramme de l_c (fig. 48) est très comparable à celui que nous avons obtenu dans le type IV avec cependant un mode dissymétrique prononcé. Comme dans le cas précédent (type IV) les valeurs les plus faibles sont liées au coeur désorganisé ou ayant un rayon de courbure plus élevé. La classe médiane se trouve à 20 Å. La comparaison avec le type IV montre que l'épaisseur l_c des empilements s'est accrue légèrement avec l'augmentation d'ordre de la couche.

5.2 Contraste de phase

La caractéristique de toutes les images est **l'extrême "raideur" des couches.** Cependant il subsiste encore des pertes de contraste des franges de sorte qu'on observe des alternances de domaines intenses et de domaines presque éteints (flèches sur les clichés 32 et 33) mais toujours par paquet.

Les longueurs de franges L_2 peuvent dépasser 500 Å. Les distorsions de la couche se réduisent à des rayons de courbure du paquet de couches, qui marquent les limites des empilements.

L'empilement de type V se caractérise comme le type IV, avec cependant une organisation de la couche plus élevée associée à une épaisseur d'empilement légèrement plus forte :

$$l_c \lll L_2$$

CHAPITRE 2

INTERMEDIAIRES ET MELANGES

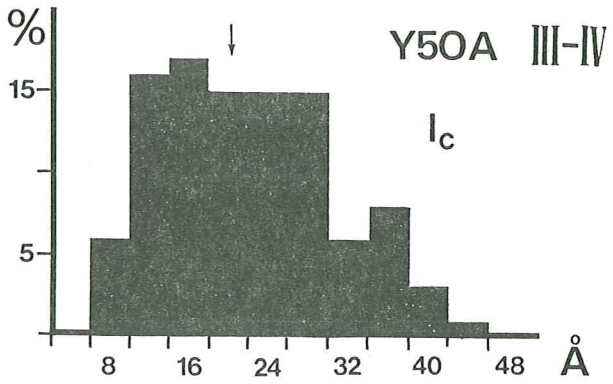


Figure 49 : Intermédiaire III-IV. Histogramme des fréquences de l_c (120 mesures).

1.DERIVES ET DEFORMATIONS

Nous venons de voir que l'utilisation du MET permet de "démoyenner" les mesures que l'on ne peut obtenir que de façon globale en diffraction-X. Par contre, la nécessité de quantifier les données locales pour les extrapoler au global ne doit pas conduire à "remoyenner".

Le fait que chaque type se décrive par un histogramme de fréquence dans la plupart des cas dissymétrique, implique que la mesure moyenne que l'on peut en tirer ne définit pas forcément le modèle moyen du processus de croissance. Le plus souvent il s'agit d'une moyenne entre le modèle et les écarts au modèle. Ces écarts sont soit des **dérives** qui se définissent comme le passage d'un type à l'autre, soit des **déformations** aléatoires du modèle, qui entraînent généralement une régression d'ordre par inhomogénéité. **Nous avons tenu compte de l'une et l'autre en ne considérant que les classes les plus abondantes dans les histogrammes dissymétriques (ou les classes médianes lorsque le mode est plus étalé).**

Les dérives nous montrent que dans une même particule certains empilements appartiennent encore au type précedent (dérive négative) ou déjà au type suivant (dérive positive). **Il y a donc une continuité certaine entre les différents types.** C'est un point important. C'est ainsi que l'on observe des dérives continues des types I à II et II à III et par ailleurs des dérives entre le type IV et le type V. Deux questions se posent immédiatement : quelles sont les dérives négatives du type IV et les dérives positives du type III ?

- Dans ce dernier cas on a constaté une augmentation de contraste, ainsi qu'une diminution des distorsions des couches individuelles traduite par une augmentation de l_a. La dérive n'est pas directement vers le type IV.

- Par ailleurs, les dérives négatives du type IV sont difficiles à mettre en évidence et à différencier des dépôts de surface ou des déformations de couche.

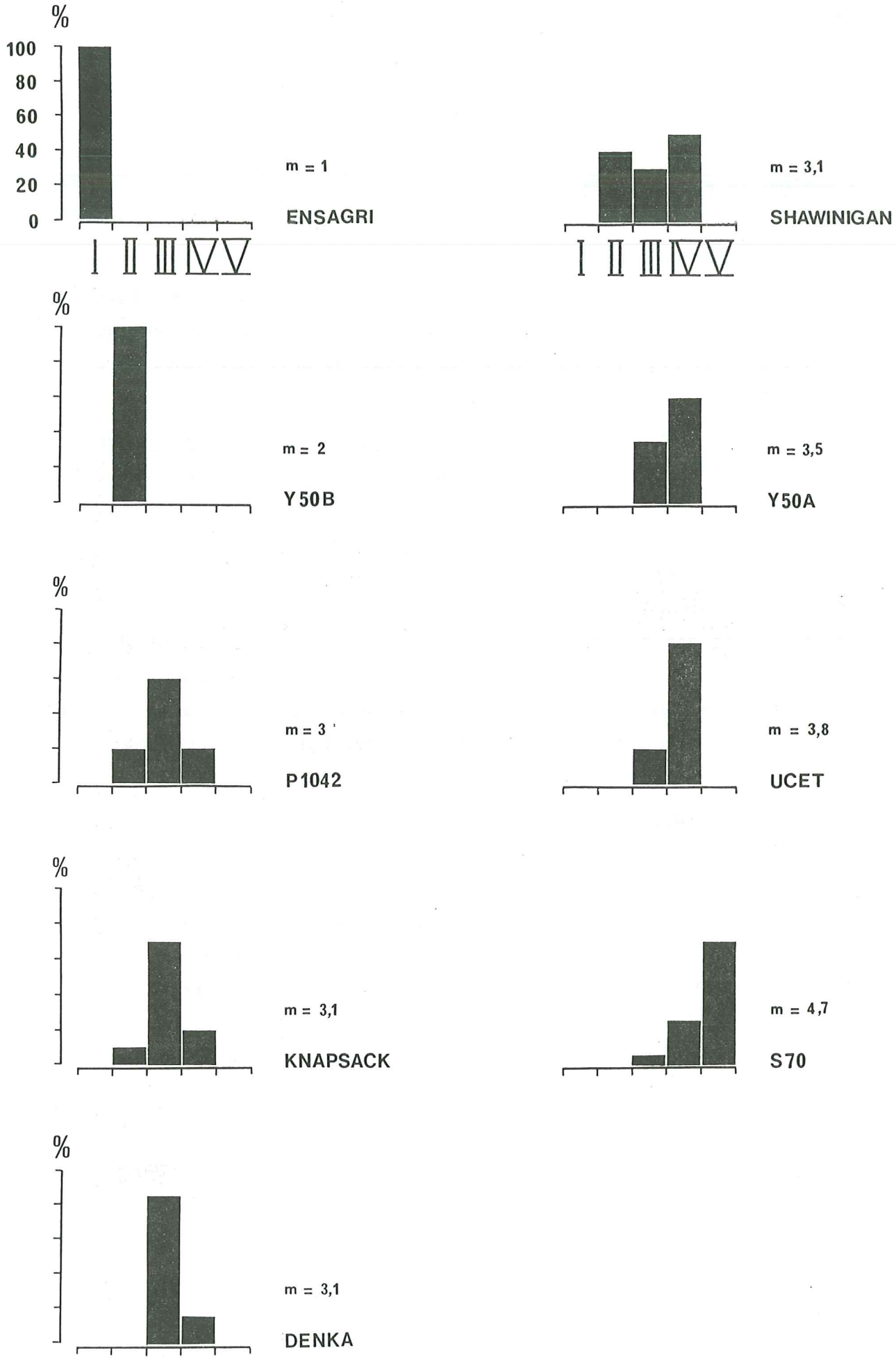


Figure 50 : Comparaison des différents échantillons étudiés suivant le ou les types dont ils sont formés, m est la moyenne pondérée.

Ces déformations pourraient laisser croire à l'effet d'un double processus de croissance. Cependant, **un échantillon présente une organisation intermédiaire entre le type III et le type IV.** Par ailleurs, l'étude des mélanges va nous montrer que les classes sont toujours des classes qui se jouxtent. Il n'existe pas par exemple de mélange II et IV.

Il est donc fort probable que l'on trouve une suite continue entre les processus de croissance des types I et V.

2. L'ECHANTILLON Y50A : INTERMEDIARES III-IV

Le cliché 34 planche VI montre une image de franges de réseau de l'échantillon intermédiaire. On y reconnait encore des particules sphériques (flèche simple sur le cliché 34). Cependant, on voit une quantité très importante de couches mises en commun le long de l'agrégat (flèche double) qui préfigure les aspects du type IV.

D'une manière générale ce type dit III-IV se caractérise de la manière suivante : la continuité des couches est forte (caractère de type IV) mais L_2 est moins élevée que dans le type IV. Les rayons de courbures sont encore forts (caractère du type III). Enfin l_c est intermédiaire entre III et IV (fig. 49).

3. MELANGES

Les clichés 35 et 36 de la planche VI illustrent en FC et FN le cas d'un mélange de type III et de type IV.

La figure 50 montre les histogrammes de fréquence des types microtexturaux des différents échantillons que nous avons étudiés. Nous les avons classés en suivant l'ordre donné par la moyenne pondérée m.

On constate que les histogrammes sont toujours restreints à un petit nombre de classes (1 à 3). Celle-ci sont toujours adjacentes.

Les échantillons Y50A et SHAWINIGAN possèdent quant à eux 40 et 20% de phase intermédiaire qui n'apparaît pas sur l'histogramme (en effet la phase intermédiaire III-IV est répartie pour moitié en III et pour l'autre en IV).

4. TRAITEMENT THERMIQUE A 2800°C

Il paraît nécessaire à ce stade de vérifier si il existe une mise en commun des couches d'une particule à l'autre (ordre à grande distance) dans les types I, II et III. C'est une des raisons du traitement thermique à haute température.

Aux noirs étudiés jusqu'à maintenant nous avons également joint un noir thermique (P33) dont la particularité à l'état brut est d'être formé de particules sphériques souvent isolées. Lorsqu'elles sont agrégées on ne voit aucune couche commune à deux sphères.

Le cliché 37 de la planche VII montre, pour référence, que les particules sont restées individuelles mais sont devenues polyédriques. Les couches y sont raides et parfaites.

Les clichés 38, 39 et 40 représentent le type I. Les particules individuelles sont toujours visibles mais polyédriques et contenant des couches parfaites (cl. 38 et 40). On observe que la proportion de couches mises en commun est importante (cl. 38 double flèches) par rapport aux zones concentriques des particules (simples flèches). D'autre part, en comparant avec le noir thermique on observe plusieurs particules polynucléées (flèche sur le cliché 40). Il n'y a cependant pas de paquets de couches en commun dans tout un agrégat (FC cl. 39).

Les clichés 41 et 42 correspondent au type le plus extrême (type V) qui a conservé un aspect très similaire à celui du noir brut à part la "raideur" accentuée des couches (comparer les clichés 41 et 42 de la planche VII avec les clichés 28, 32 et 33 de la planche V).

Le traitement thermique permet de différencier **deux groupes formés des types I, II et III puis des types IV et V** : le premier évolue vers une mise en commun partielle des couches, le deuxième conservant une mise en commun totale dans tout l'agrégat.

Cependant le contraste accentué des franges dû au traitement thermique permet de se rendre compte qu'il existe un passage continu entre la polynucléation du cliché 40 et l'absence (apparente) de nucléi individualisés dans les clichés 41 et 42. Ce passage déjà mis en évidence sur le cliché 34 est accentué par le

traitement thermique : un nombre croissant de nucléi, eux-mêmes de moins en moins individualisés mettent en commun des paquets de couches de diamètre croissant.

CHAPITRE 3

DIFFRACTION DES RAYONS-X

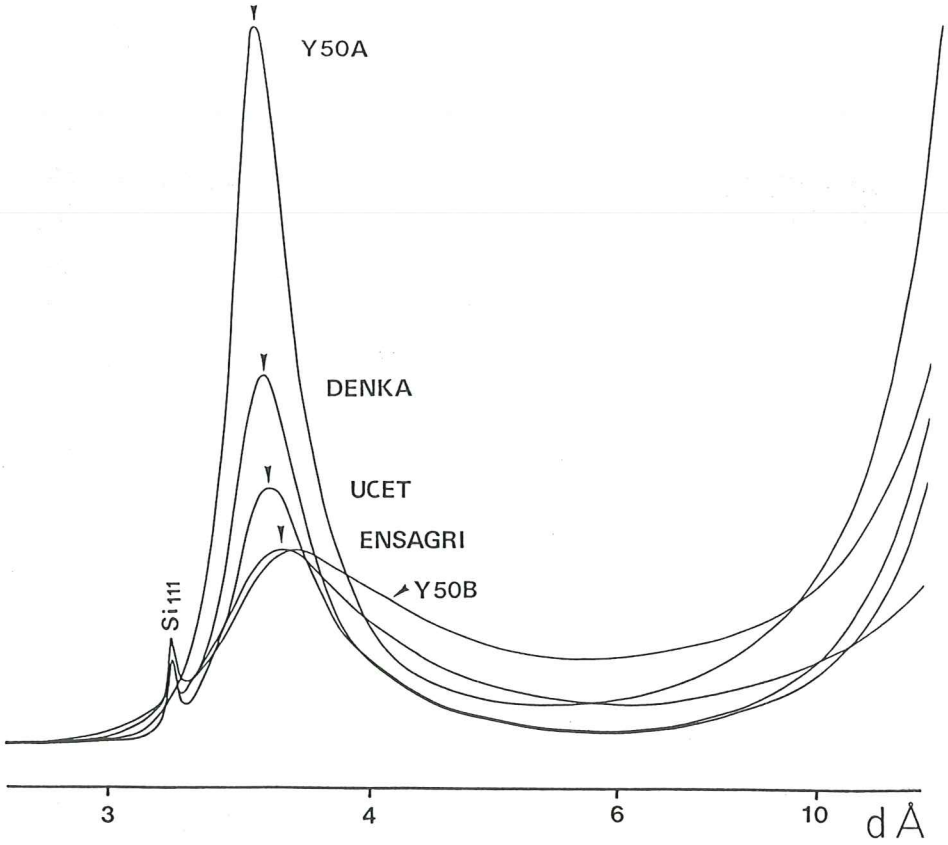


Figure 51 : Comparaison de spectres bruts : profil du pic 002.

1	2	3	4	5	6	7	8
	TYPE	m	d_{002} Å	ℓ_c (SCHERRER) ATOCHEM Å	002 (Å)	10 (Å)	11 (Å)
ENSAGRI	I	1	3,48	20		26	26
Y50B	II	2	3,52	18	11	29	34
P1042S	III (II, IV)	3	3,47	30			
U.V.	III (IV)	3,1	3,45	36			
DENKA	III (IV)	3,1	3,44	37	26	47	50
SHAWANIGAN	IV, II (III)	3,1	3,46	28			
Y50A		3,5	3,45	39 Å			
UCET	IV (III)	3,8	3,46	32	21	39	46
S70	V, IV	4,7	3,47	25	23	44	53

Tableau 3 : Résultats des mesures de diffraction des rayons-X.

1. ECHANTILLONS BRUTS

1.1 La raie 002

Les spectres bruts de quelques noirs obtenus entre $5 < 2\theta < 35°$ (pour K_α du Cu) sont reportés sur la figure 51. L'interprétation de ces spectres est complexe : ils possèdent tous un pic 002 dissymétrique, suivant les cas ils possèdent également un massif de diffusion quelquefois important. On note surtout que **la position des maximums et les largeurs de raie varient d'un échantillon à l'autre.**

1.1.1 Dissymétrie de la raie

La dissymétrie des pics 002 a été très souvent décrite et diversement interprétée.

Elle s'explique en premier lieu ici par la superposition de la raie et d'une ligne de base croissante vers les petits angles due à la diffusion aux petits angles liée à la texture sans qu'aucune analyse soit possible avec l'équipement utilisé ici. On constate qualitativement l'existence de deux groupes d'échantillons :

1) ENSAGRI et Y50B qui sont très fortement dissymétriques ; Y50B l'est encore plus qu'ENSAGRI ce qui fausse à la fois la détermination du maximum de la raie 002 et de sa forme propre.

2) les autres échantillons montrent une raie 002 plus symétrique superposée à une ligne de base dont l'intensité et la pente ont largement diminuées (mais variables suivant les échantillons).

La dissymétrie du pic 002 est également liée au fait que pratiquement tous les échantillons sont des mélanges des différents types (fig. 50).

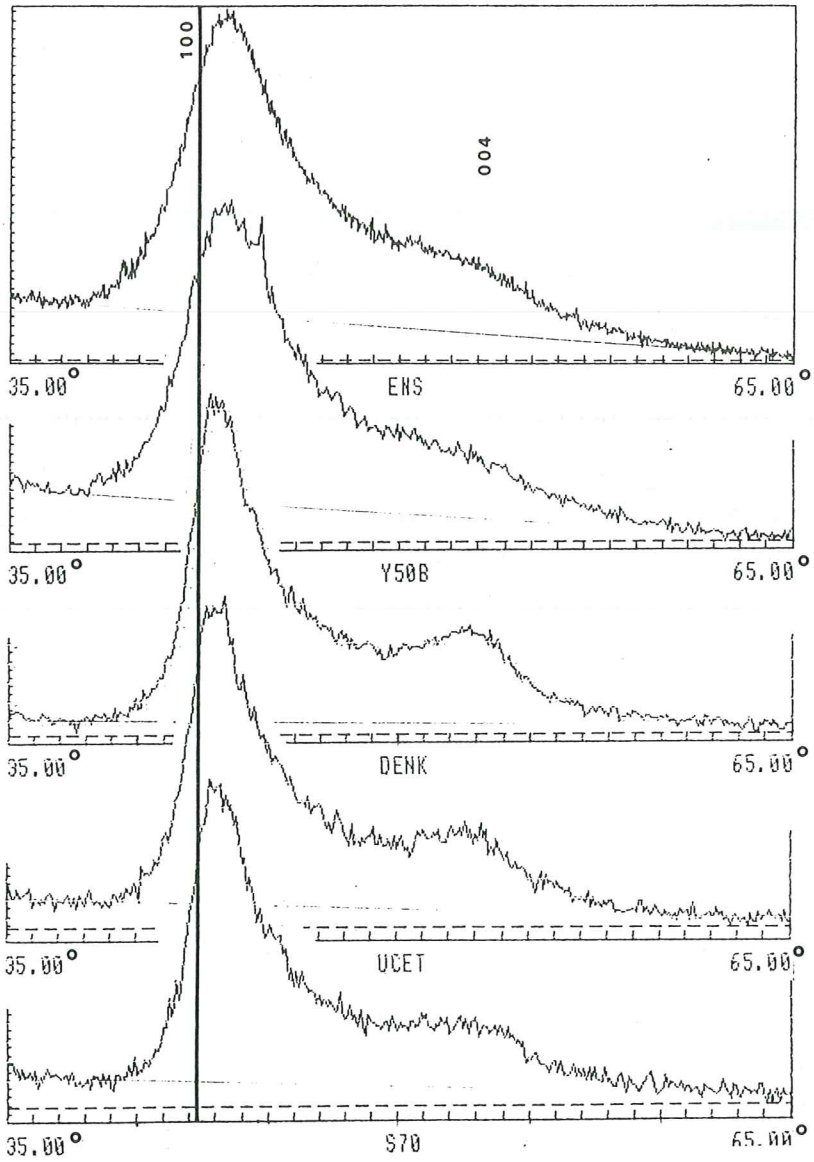


Figure 52 : Profils des bandes 10 (spectres bruts). De haut en bas, ENSAGRI, Y50B, DENKA, UCET et S70 (en abcisse ° 2 θ pour la radiation K_α du cuivre).

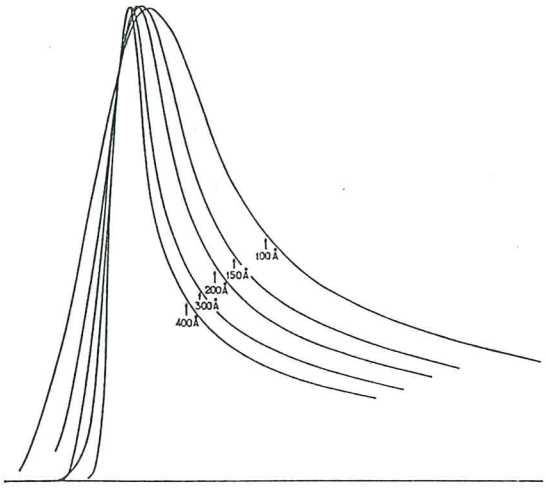


Figure 53 : Abaque de HOUSKA et WARREN (1952) calculé pour la bande 10.

1 1.2 Mesure de d_{002}

Les mesures ont été faites au goniomètre par le laboratoire d'ATOCHEM puis contrôlées à l'aide d'une chambre Guinier de Wolff monochromatisée, en utilisant Si_{111} comme étalon interne. Ces mesures sont reportées dans le tableau 3 colonne 4. Elles sont en très bon accord avec celles effectuées par ATOCHEM. Dans ce tableau nous avons classé les échantillons (colonne 2) par leurs types (ou mélange de types) en fonction de la moyenne pondérée "m" que fournissent les histogrammes de la figure 50 (colonne 3). Ces valeurs ont été matérialisées par les cercles vides de la figure 55.

Ces données montrent qu'il y a bien deux groupes : le premier groupe (types I et II) avec des valeurs autour de 3,5 Å, le second rassemble tous les échantillons avec des valeurs voisines de 3,45 Å.

On note également que d_{002} diminue lorsque le nombre de couches de l'empilement augmente (différence entre DENKA et S70).

1.1.3 Largeur de raie

Nous nous sommes bornés à comparer les inverses de largeurs à mi-hauteur des pics 002 (en y appliquant toutefois la formule de SCHERRER) que nous avons exprimées en angströms dans la colonne 5 du tableau 3 dans le simple but de classer les échantillons (et non pas de mesurer l'épaisseur des empilements). Nous avons comparé et complété ces mesures avec les valeurs L_c données par le laboratoire d'ATOCHEM (colonne 6). Ici encore on trouve deux groupes. Les types I et II d'une part avec des valeurs de 10 - 20 Å et d'autre part, tous les autres, avec des valeurs de 25 - 40 Å.

1.2 Bandes 10 et 11

La figure 52 regroupe les profils des bandes 10 pour les échantillons les plus représentatifs des cinq types. **Aucune modulation n'apparaît dans ces bandes (seul l'épaulement 004 est visible) ce qui montre qu'aucun ordre tridimensionnel n'existe dans ces échantillons.**

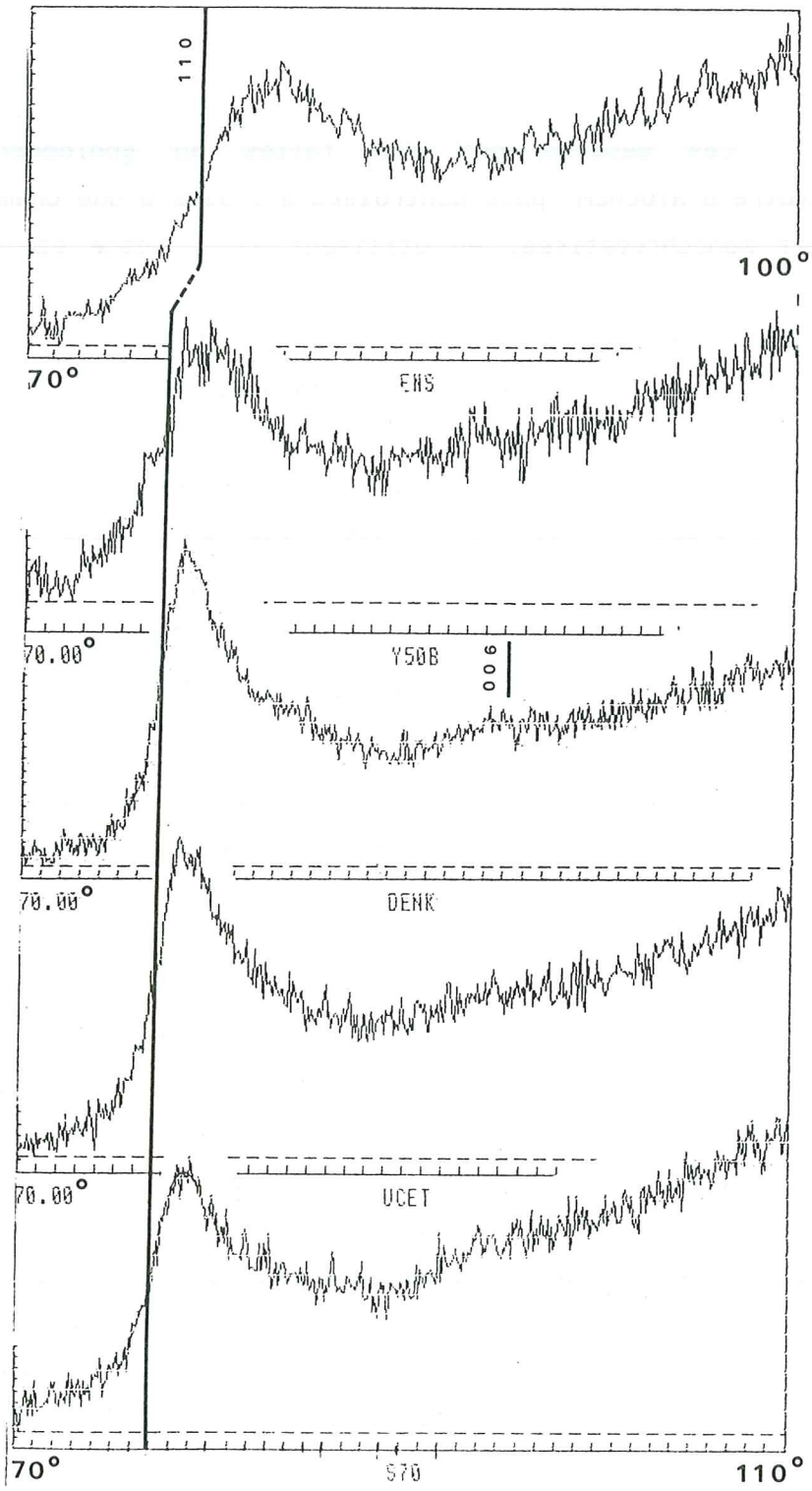


Figure 54 : Profils des bandes 11 (spectres bruts). De haut en bas, ENSAGRI, Y50B, DENKA, UCET et S70. ENSAGRI est enregistré uniquement de 70 à 100° (° 2 θ pour la radiation K_α du cuivre).

En comparant ces bandes aux abaques de Warren 1952 (fig. 53), on constate que le déplacement du maximum de la bande vers les grands angles s'atténue du haut en bas de la figure c'est-à-dire de I à V. La ligne continue matérialise 100 du graphite ; on constate aussi un affinement du maximum. Le simple examen visuel permet encore de classer les échantillons en deux groupes : I et II ; puis tous les autres.

Remarquons aussi que la contribution de 004 est plus marquée dans le cas des types III, IV et V. L'intensité comparée des pics 004 de DENKA et S70 confirme l'amélioration de l'ordre d'empilement déjà constatée par la diminution de d_{002}.

La colonne 7 du tableau 3 rassemble les largeurs de pic 10. Ici encore deux groupes à 25-30 Å (I et II) et vers 50 A (DENKA, UCET et S70).

La figure 54 à comparer à la figure 52 correspond à la bande 11 et la ligne continue représente 110 du graphite. Le maximum de la bande s'en rapproche et il s'affine (col. 8 du tab. 3). La contribution de 006 inexistante pour I et II apparaît pour l'autre groupe. Les largeurs mesurées permettent encore de mettre I et II dans le même groupe, DENKA, UCET et S70 dans l'autre.

2. GRAPHITABILITE

Les cinq échantillons types ont été chauffés à 2800°C afin d'évaluer leur graphitabilité.

Aucun échantillon n'est graphitable, les bandes 10 et 11 ne montrent aucune modulation. Cependant, d_{002} varie d'un échantillon à l'autre, comme le montre la figure 55. La valeur de l'espacement interfeuillet moyen décroît assez fortement pour le premier groupe et varie peu pour le second. Tous les échantillons se retrouvant vers 3,42-3,44 Å, valeurs communes à tous les carbones non graphitables.

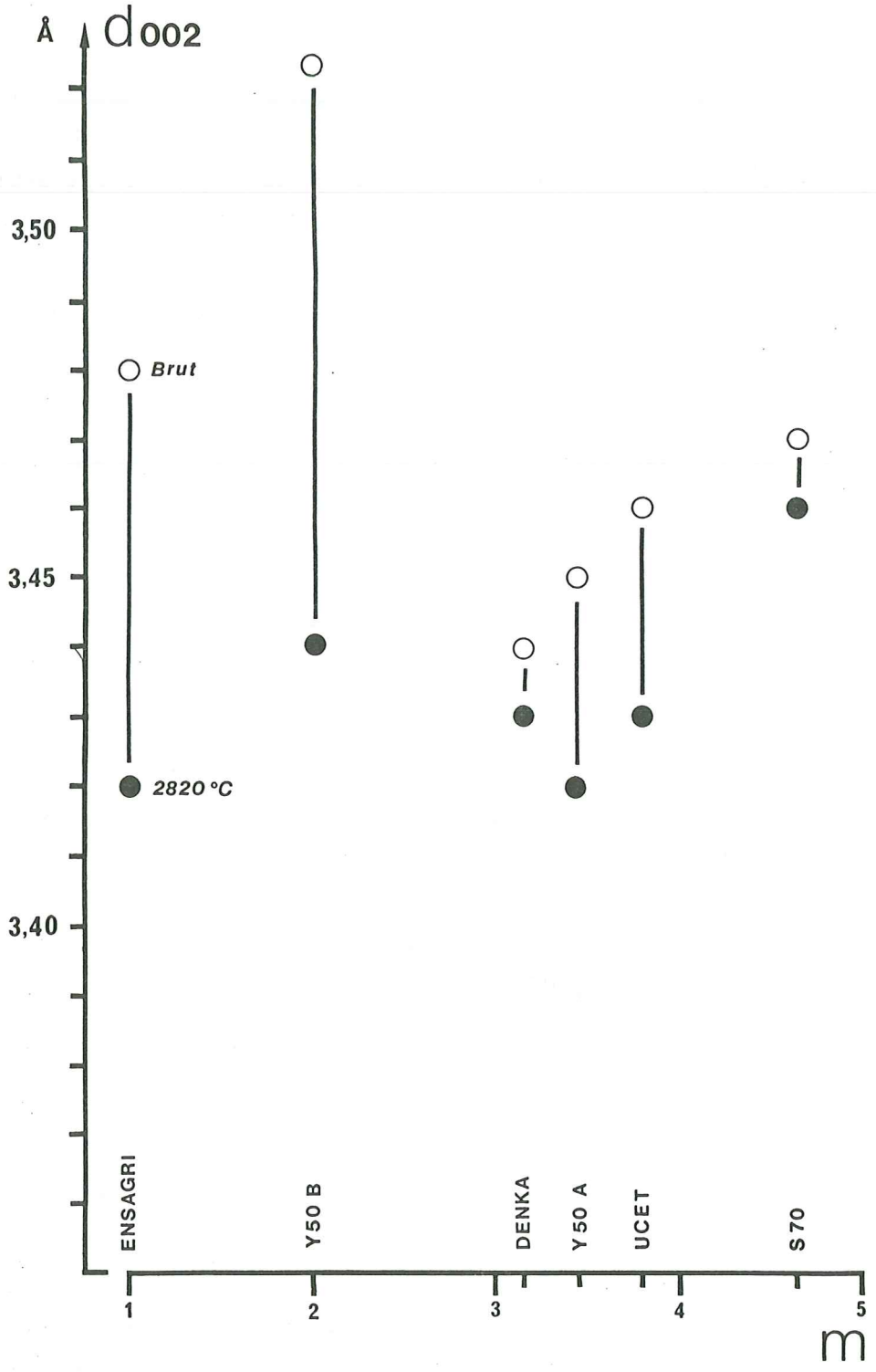


Figure 55 : Mesures de d_{002} des échantillons bruts. Mesures de leur graphitabilité (le point plein est la mesure effectuée après TT = 2820°C).

On remarque également que S70, le mieux organisé, a la valeur de d_{002} la plus élevée après le traitement de graphitation.

3. CONCLUSION

Les évaluations données par la diffraction des rayons-X et l'étude de la graphitabilité des noirs nous apportent les données suivantes :

- on vérifie que même pour les types les mieux organisés (IV et V) **aucun ordre tridimensionnel** n'apparaît. Ainsi **les noirs d'acétylène (et les noirs conducteurs en général) ne possèdent pas d'ordre tridimensionnel même après traitement de graphitation** (ils ne sont pas graphitables). Les noirs d'acétylène ne sont pas graphitables car trop petits,

- la décroissance des largeurs de pic 001, la décroissance des largeurs de bandes (hk) ou bien la diminution de d_{002}, montrent que les évaluations données par la diffraction des rayons-X s'accordent bien avec les données de MET puisque l'on trouve deux groupes et que se superpose à cette notion un **classement des types** dans le même ordre que celui suggéré par la MET,

- en considérant la figure 52 nous observons une certaine tendance de d_{002} à augmenter du type III vers le type V (DENKA vers S70). Ceci montre que la perfection accrue des couches dans le précurseur n'est pas favorable à son évolution thermique vers le graphite. Ce fait est commun dans les carbones. Lorsque l'aromatisation du produit est telle que les couches carbonées sont à la fois développées et parfaites, la graphitabilité est diminuée voire même annulée (cas des carbones catalytiques ; COMTE-TROTET, 1976 ; AUDIER, 1981). La raison en est simple puisque l'unique moyen de passer de la structure turbostratique à celle du graphite est de faire migrer localement des défauts ponctuels et non pas de déplacer des couches entières qui nécessiterait une énergie que l'on ne peut atteindre que sous pression.

CHAPITRE 4

CONCLUSION

TYPE	I	II	III	IV	V
RELATION DES PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES DE L'EMPILEMENT	$\ell_a \sim \ell_c$ $L_1 = L_2$	$\ell_a = L_1 < \ell_c$ $L_1 = L_2$	$\ell_a < \ell_c < L_2$ à $\ell_a \sim \ell_c \sim L_2$	$\ell_c << L_2$	$\ell_c <<< L_2$
DOMAINE(S) COHERENT(S) DE L'EMPILEMENT					
COUCHES	N ∿ 3 $L_1 = L_2 \sim 8$ Å	N ∿ 4 $L_1 < L_2$	N ∿ 10 $L_2 \sim 50$ Å	N ∿ 5/6 $L_2 > 50$ Å	N ∿ 7/8 $L_2 > 100$ Å

Tableau 4 : Synoptique de synthèse des cinq types d'empilement. Ligne 1 : relations caractéristiques des paramètres cristallographiques (MET). Ligne 2 : forme et relations du (ou des) domaine(s) cohérent(s) appartenant à l'empilement. Ligne 3 : schéma des couches dans les empilements.

Dans toute la série de noirs que nous avons analysée la microtexture se caractérise par une augmentation du diamètre de la couche aromatique et une diminution de ses distorsions.

En définissant cinq ordres d'empilement croissants nous avons établi une typologie susceptible de classer les microtextures suivant la distribution de taille des couches et leur degré de distorsion en établissant **le lien entre la taille, l'état de la couche et l'ordre qui en découle dans leur répétition à l'intérieur de l'empilement.**

Le tableau 4 résume les cinq relations que nous avons obtenues entre les paramètres l_a, l_c, L_1 et L_2. La ligne 2 représente **le domaine cohérent de l'empilement (type I ou II)** ou **les associations caractéristiques de domaine cohérent dans un même empilement (type III, IV et V).**

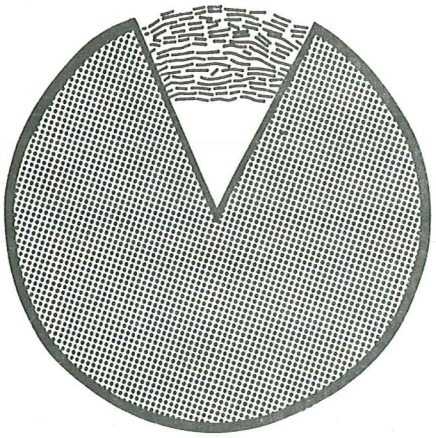
Nous avons vu que malheureusement plus l'ordre augmente, plus il est difficile d'accéder à la mesure du diamètre, l_a, des couches en étudiant la réflexion 002. Nous avons cependant une mesure par défaut et la comparaison avec les mesures en FR002.

La ligne 3 représente très schématiquement l'empilement type et ses dimensions (mesurées dans l'échantillon type). N est le nombre de couches moyen de l'empilement, calculé par la relation $N \sim l_c/d_{002}$.

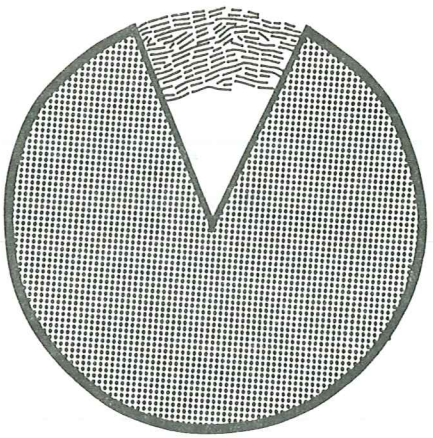
Les modèles du tableau 4 (suite) sont des reconstitutions schématiques des distributions spatiales des couches dans les particules de type I, II et III ainsi que dans les agrégats de type V où la notion de particule a disparu.

Les noirs conducteurs présentent toutes les organisations microtexturales du type I au type V. Nous avons également constaté que les **noirs ex-acétylène sont généralement des mélanges depuis le type II jusqu'au type IV. On ne trouve le type V que dans un seul, le noir S70 obtenu par un mélange acétylène-air.**

Enfin, un grand nombre de conclusions auxquelles nous sommes parvenus concernent spécialement la croissance et l'ordre à grande distance : la très forte mise en commun des couches dans tous



a



b

c

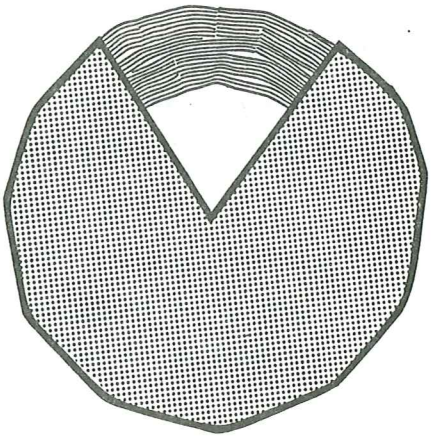
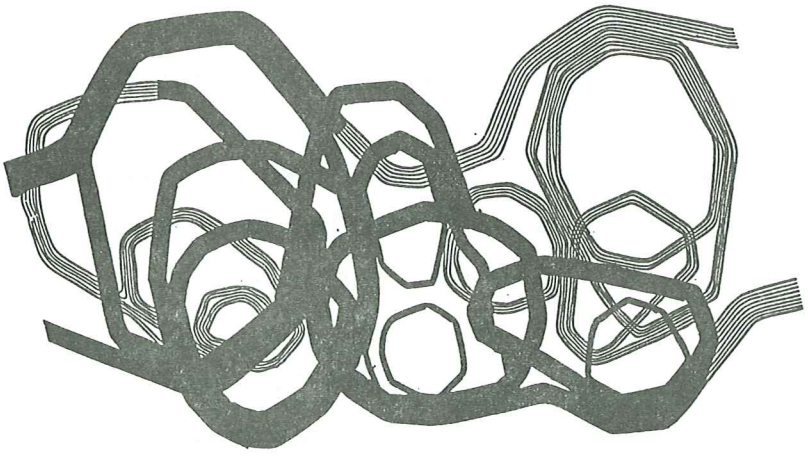


Tableau.4 (suite) :

Modèles de microtexture des particules élémentaires de type I (a), de type II (b) et de type III (c) ainsi qu'une représentation partielle d'agrégat de type V (d). Le type IV est équivalent au type V avec une densité de distorsions plus importante.



d

les noirs conducteurs, le passage continu du type I au type V avec tous les intermédiaires, etc. Nous développerons ces aspects dans la sixième partie.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE DE LA TEXTURE À LONGUE DISTANCE

(MESURE DES DIMENSIONS FRACTALES DES AGRÉGATS)

Beaucoup de propriétés des noirs sont liées à leur texture à grande distance, c'est-à-dire la forme des agrégats. De fait, un grand nombre d'études ont cherché à relier les paramètres de forme aux propriétés des noirs. C'est notamment le cas des propriétés mécaniques ou électriques dans les composites où les noirs servent de charge.

Nous avons essayé pour notre part de **caractériser la texture des agrégats par le concept de dimension fractale.** Il s'agissait au départ de tester si cet outil présente un intérêt pour **quantifier la croissance à longue distance, de type IV ou V, lorsque celle-ci n'obéit plus aux modèles classiques d'agrégation** (connus dans les noirs de carbone de basse température, type I).

Nous verrons que les noirs d'acétylène restent bien des objets fractals et que l'intérêt de ces mesures dépasse de beaucoup ce résultat déjà important par les relations qui existent entre la texture à longue distance et les propriétés de ces agrégats (propriétés électriques essentiellement).

Nous allons donc rappeler brièvement, dans un premier chapitre les tentatives de caractérisation des formes, qui se sont appuyées sur la "géométrie euclidienne".

Dans un deuxième chapitre nous introduirons les notions nécessaires pour appliquer la théorie des fractales au problème qui nous occupe. Le développement récent que fait MANDELBROT (1975) du concept de dimension fractale ouvre en effet un champ très intéressant de quantification des images.

Dans le troisième chapitre nous exposerons les méthodes de mesure développées et les résultats obtenus que nous discuterons dans le quatrième chapitre.

CHAPITRE 1

ETUDES ANTERIEURES SUR LES AGREGATS DE NOIRS DE CARBONE

L'étude des agrégats de carbone s'incrit dans le contexte plus général de la science des agrégats, des colloïdes et des fines particules. Quatre générations d'approche se sont succédées dans l'étude des formes de ces objets.

1. ETUDES DE FORME PAR LA GEOMETRIE LINEAIRE

Les premières méthodes développées s'apparentent à l'analyse géométrique des paramètres linéaires tels que longueur, largeur, épaisseur, diamètre de Feret, etc. Ces méthodes ont été en grande partie initiées par HEYWOOD (1937) et sont encore utilisées pour caractériser les noirs de carbones qui servent de charge dans les composites (NOIRS/ELASTOMERES). Citons par exemple la détermination de la taille de la particule élémentaire de l'agrégat et sa distribution dans l'échantillon. L'analyse des images a d'abord été faite de manière manuelle au compteur de points puis par la méthode de la distribution des "longueurs de cordes" analysées par des tracés à travers la silhouette de l'agrégat. De cette manière il est possible d'obtenir après calibration une information sur la taille de la particule élémentaire.

D'autres paramètres sont accessibles par les relations linéaires. C'est le cas de la masse réelle de l'agrégat. MEDALIA et al. (1967, 1971) ont montré par simulation et confirmé sur des cas réels, qu'il est possible de calculer le nombre de particules de l'agrégat et d'en tirer sa masse à partir de la surface projetée en appliquant des relations stéréologiques.

En ce qui concerne la texture et l'étude de forme des agrégats, de très nombreuses études ont été basées sur des **rapports d'anisométrie** ou **facteurs de formes.** Nous empruntons à MEDALIA (1973) la figure 56 qui décrit cinq protocoles d'analyse couramment utilisés.

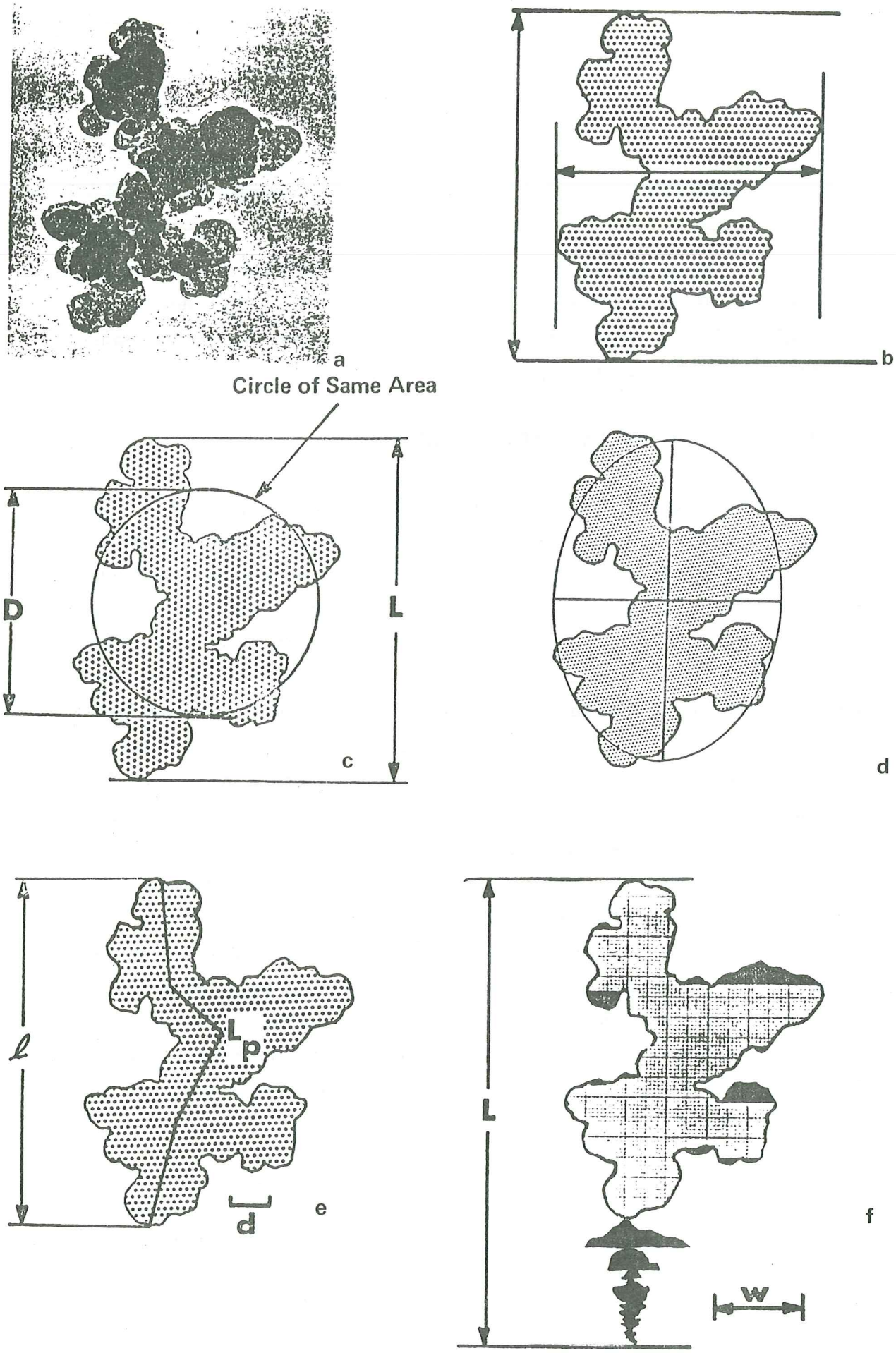


Figure 56 : Analyses de formes effectuées classiquement sur les agrégats de noirs (a) d'après MEDALIA (1973).

La figure 56a est l'image de l'agrégat analysé.

La figure 56b montre la méthode proposée par HESS, McDONALD et URBAN (1973). Les diamètres de Feret sont mesurés dans quatre directions symétriques mais arbitraires et le facteur F vaut : F = plus grand Feret/plus petit Feret. La figure montre le diamètre maximum de Feret et le diamètre associé à 90°.

La figure 56c montre deux protocoles voisins. MEDALIA et HECKMAN (1971) proposent comme facteur de forme F = L/D où L est le diamètre maximum de Feret et D le diamètre du cercle de même surface. DANNENBERG (1960) propose un "facteur de structure" : $T = F^2 - 1$.

La figure 56d est une illustration de la méthode de MEDALIA (1967) qui définit "l'anisométrie" par le rapport des moments d'inertie de la silhouette de l'agrégat par rapport à ses axes principaux.

la figure 56e montre le facteur de forme de COHAN et WATSON (1951) où $F_1 = l/d$ (où l est le diamètre maximum de Feret et d le diamètre moyen de particule), $F_2 = L_p/d$ où L_p est la longueur en "zig-zag" le long de la chaîne, ces auteurs définissent alors $F = (F_1 + F_2)/2$.

Enfin la figure 56f décrit la convention proposée par BURGESS, SCOTT et HESS (1971). La silhouette est orientée suivant son diamètre maximum de Feret le long de l'axe y et est balayé suivant l'axe x. La longueur L est la longueur de l'agrégat plus les longueurs cumulées des zones noircies. W est la longueur de balayage moyenne à la fois dans la zone quadrillée et les zones noircies. Dans ces conditions le facteur de forme est défini par : F = L/W.

Toutes ces études de forme ont prouvé que la caractérisation de la texture tridimensionnelle des agrégats à l'aide des paramètres qui viennent d'être décrits est impossible dès que l'agrégat s'éloigne des formes géométriques simples.

2. INTRODUCTION DE LA "FORME D'ONDE DU PROFIL" DANS L'ETUDE DES AGREGATS

Le développement de l'analyse d'image a permis de développer des procédures mathématiques pour caractériser de façon spécifique les formes des profils grâce à l'utilisation de fonctions complexes comme la fonction de WALSH ou la transformée de FOURIER (TF). C'est la deuxième génération d'approche du problème de l'étude des formes.

SCHWARTZ et SHANE (1969) développent de cette manière le concept de "signature géométrique de la forme d'onde d'un profil". Le profil est obtenu en reportant l'amplitude d'un vecteur R qui décrit la forme par rotation en fonction de l'angle azimutal Θ . La

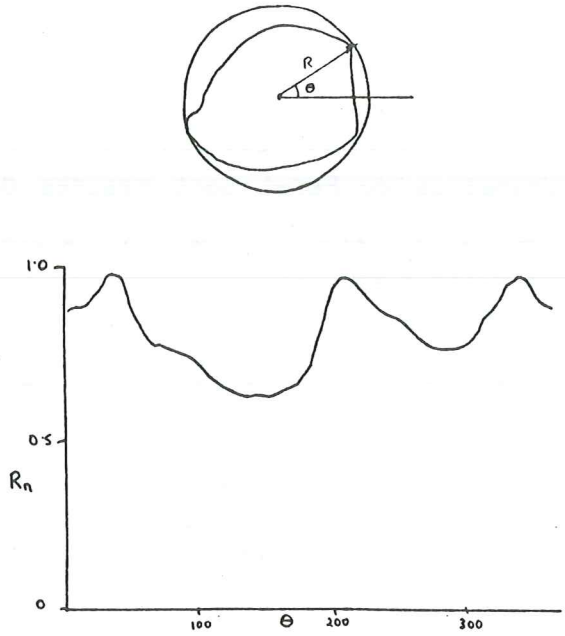


Figure 57 : Signature géométrique de forme selon SCHWARTZ-SHANE (1969).

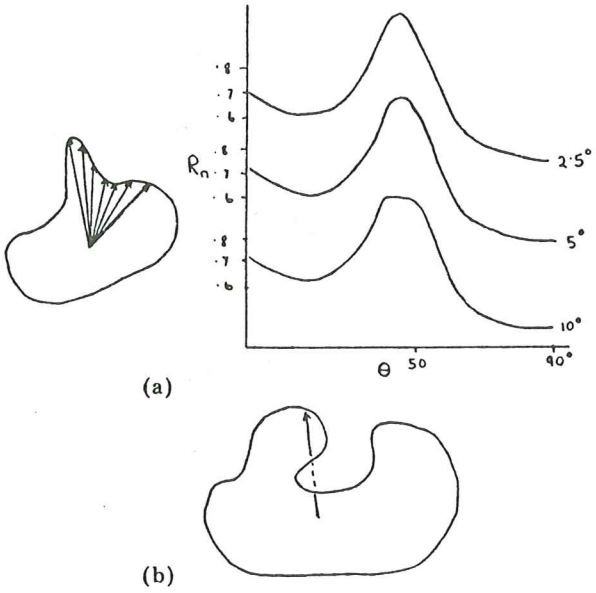


Figure 58 : Problèmes posés par la méthode SCHWARZ-SHANE :

a. nécessité d'une forte résolution pour les protubérances,

b. problème de signification physique dans les parties convexes.

figure 57 illustre la méthode. Le centre de rotation est le centre du cercle circonscrit. BEDDOW et al. (1977) utilisent le centre de gravité du profil en faisant l'hypothèse que le profil est celui d'une lamelle d'épaisseur constante.

La forme d'onde que l'on obtient par la variation de l'amplitude du diamètre de Feret pour une série systématique d'orientations dans l'espace a également conduit à une caractérisation de forme (B.H. KAYE, 1978). Dans tous les cas la T.F. de la forme d'onde permet son analyse grâce à la décomposition en ses harmoniques.

Dans certains champs d'investigation le concept de la signature géométrique par la forme d'onde du profil a aussi permis d'établir des classifications et même des reconnaissances automatisées de certaines particules (BEDDOW et VETTER, 1977 et MELOY, 1977).

Plusieurs limitations ont stoppé le développement de ces méthodes, notamment dans l'étude des agrégats de noirs de carbone. Il est difficile par exemple d'accorder une signification physique à l'amplitude du vecteur R lorsque celui-ci traverse une partie concave comme le montre la figure 58b. D'autre part les profils qui présentent des protubérances nécessitent une résolution élevée pour obtenir un profil fidèle (la T.F. se complique par une dérive vers les hautes fréquences) (fig. 58a).

L'approche que l'on peut qualifier de "géométrique euclidienne classique" a donc montré l'absence de moyen satisfaisant pour mesurer des agrégats, notamment les agrégats fortement concaves (ORR, 1975).

3. DEBUT DE L'ANALYSE DISSOCIEE DU PROFIL ET DE LA TEXTURE ANALYSE PAR DIFFRACTION OPTIQUE

HAUSNER (1967) a le premier envisagé de traiter non pas de la forme mais de la texture. Il suggérait l'utilisation de rectangles circonscrits qui pourraient être tracés le long du profil et dont la surface tendrait vers un minimum. Dans son principe, cette démarche

cherche à déplacer le double problème de la texture et de la concavité en remplaçant le profil lui-même par un profil équivalent aux formes géométriques régulières.

Ce sont JOHNSTON et ROSEN en 1976 qui, les premiers, posent le problème de l'analyse séparée de la forme et de la texture. KAYE et NAYLOR (1972) ont essayé d'utiliser l'analyse par diffraction optique du profil. Le diagramme FRAUNHOFER est alors analysé par une fente collectrice en V qui tourne autour de la figure de diffraction et qui collecte les rayons vers une cellule photoélectrique. Le signal est alors traité comme une forme d'onde. Ce système appelé S.H.A.D.O.W. : Shape Analysis by Diffraction Originated Waveform connaît quelques difficultés.

En effet, la présence d'une texture complique le diagramme. Les faisceaux diffractés caractéristiques de la forme se superposent aux faisceaux de diffraction des bords.

Dans le cas d'agrégats complexes comme les noirs de carbone, KAYE et NAYLOR (1972) suggèrent de poser par définition que l'interaction de l'information portée par la texture et/ou celle portée par la forme est unique pour un profil complexe donné : on obtient ainsi directement un diagramme équivalent à un diagramme de diffraction.

4. CONCLUSION

Nous retiendrons que l'approche basée uniquement sur des critères géométriques de forme reste généralement limitée.

Le seul vrai succès de l'analyse de forme a été obtenu par MEDALIA (1971) sur les noirs en introduisant des données liées aux propriétés mécaniques pour définir ce que les auteurs ont appelé **le facteur de forme dynamique.** MEDALIA décrit le profil de l'agrégat comme s'il s'agissait d'une fine lamelle et il calcule les dimensions de l'ellipse qui possèderait les mêmes rayons de giration par rapport à ses axes principaux. Il définit alors deux facteurs de forme liés au profil de l'agrégat en utilisant les dimensions de l'ellipse qui aurait des propriétés mécaniques équivalentes. L'ANISOMETRIE (anisometry) se définit comme le rapport des deux axes majeur et

mineur de l'ellipse. L'ENCOMBREMENT (bulkiness) est le rapport de la surface de l'ellipse à celle du profil. Ces facteurs de forme sont liés au comportement des noirs dans les composites, d'où le succès de l'analyse introduite par MEDALIA.

Les travaux qui ont succédé aux précédents concernent la mise en oeuvre de la mesure de dimension fractale. A ce jour, trois auteurs (B.H. KAYE, A.G. FLOOK et G. MULHOLLAND) ont abordé ce problème avant nous. Pour plus de clarté, nous allons d'abord introduire cette notion puis nous exposerons leurs travaux.

CHAPITRE 2

APPROCHE THEORIQUE ET MESURE DE LA DIMENSION FRACTALE

1. NOTIONS DE DIMENSION

Depuis la fin du siècle dernier le concept de dimension s'est élargi. Les mathématiciens ont montré que ce concept recouvre des notions très différentes que nous allons expliciter successivement.

1.1 Dimension topologique : D_T

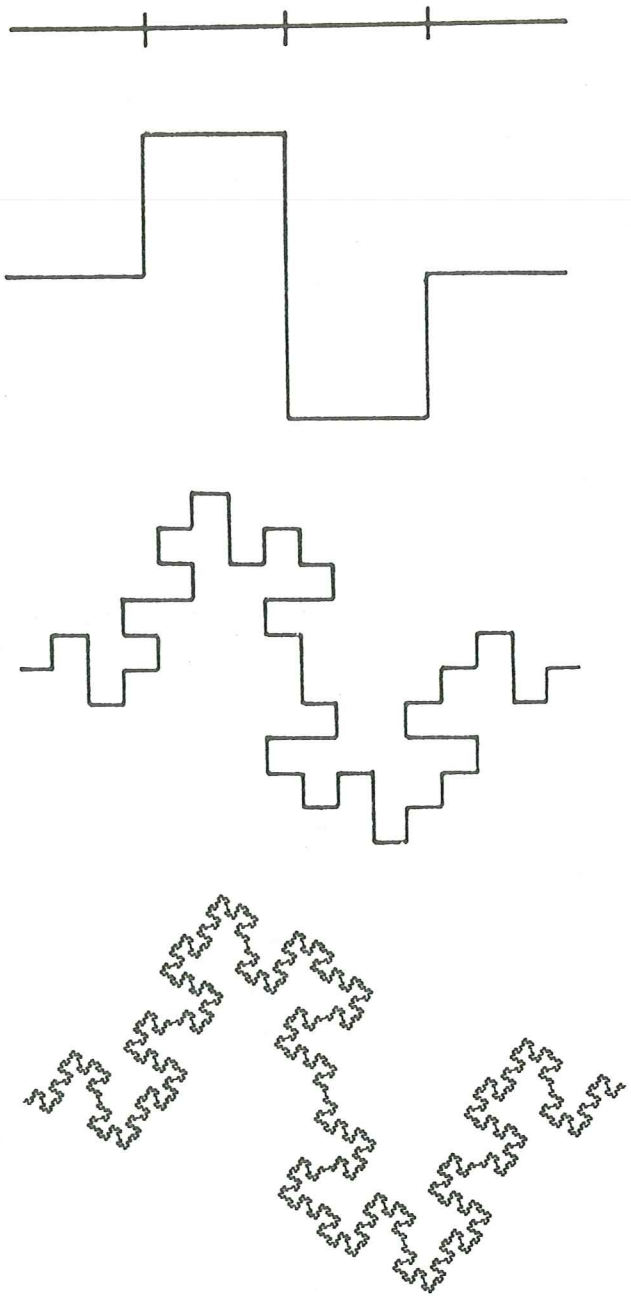
La première notion et la plus courante est celle de dimension TOPOLOGIQUE, D_T. **Cette dimension reflète la manière dont les éléments d'une forme sont connectés entre eux.** POINCARE a proposé un certain nombre de définitions :

- un point est un objet de dimension topologique égale à zéro : "il n'a aucune extension spatiale, il est non sécable" c'est-à-dire qu'il est isolé,

- "ce qu'il y a de commun entre toutes les lignes, c'est qu'il suffit d'en retirer un seul point pour obtenir deux nouvelles lignes". La ligne est un ensemble qui perd sa CONNEXITE lorsqu'un sous-ensemble de dimension juste inférieure, le point, lui est soustrait. On observe que toutes les lignes courbes, brisées, fractales répondent à cette définition. Elles possèdent toutes une dimension topologique de valeur, $D_T = 1$,

- les plans ou d'une manière plus générale, les surfaces planes, courbes, fractales se différencient des lignes en ceci qu'elles ne perdent pas leur CONNEXITE lorsqu'on leur soustrait un point. Il faut leur soustraire une ligne. On attribue donc aux surfaces une dimension $D_T = 2$. Le même raisonnement s'applique aux volumes : $D_T = 3$. Les volumes sont des ensembles qui perdent leur connexité lorsqu'on leur soustrait un sous-ensemble : $D_T - 1 = 3 - 1 = 2$.

C'est à partir de ces notions que K. MENGER (1943) et d'autres ont construit une définition exacte de la dimension topologique qui ne nous intéresse pas directement ici.



$$D_H = \frac{\text{Log } 8}{\text{Log } 4} = 1.5$$

construction
d'une courbe
de Von Koch

Figure 59 : Construction de la courbe théorique de VON KOCH.

1.2 Dimension d'homothétie interne : D_H

La notion d'homothetie interne recouvre aussi bien les objets réguliers que les objets fractals comme la courbe de VON KOCH (1904) que nous allons étudier (§ 1.2.2). Elle débouche sur une mesure de la dimension d'homothétie interne D_H.

1.2.1 Homothétie interne d'un objet régulier

Considérons un segment [o, x [de longueur L(x). Soit un entier positif non nul. Il est possible de "paver" le segment [o, x [sur toute sa longueur de N_λ éléments de longueur $L(x)/\lambda$. Chaque point est recouvert une fois et une seule et appartient à un des éléments de la forme :

$$(k - 1)\, L(x)/\lambda < x < k\, L(x)/\lambda$$

$$\text{ou } k = 1, 2, \ldots, \lambda$$

Chaque élément de recouvrement peut être déduit du tout par le rapport de similarité :

$$\lambda = 1/N_\lambda$$

De la même manière le remplissage d'un parallélépipède rectangle peut être obtenu par des **volumes homothétiques** où :

$$\lambda = 1/(N_\lambda)^{1/3}$$

1.2.2 Homothétie interne d'un objet fractal

Examinons non plus le cas d'objet régulier mais le cas de la courbe quadrique de VON KOCH, fractale. On peut suivre sa construction étape par étape à partir du segment [0,1] de la figure 59. Chaque itération consiste d'abord à partager tout segment de droite en quatre parties égales : **rapport de similarité $\lambda = 1/4$.** Ensuite elle consiste à remplacer les deux morceaux médians par les trois côtés du carré que l'on peut construire sur lui. Chacun des segments de l'itération précédente est ainsi remplacé par huit segments plus petits. Chacun de ces huit nouveaux segments est, à un déplacement près, dans **le rapport d'homothétie :**

$$\mathbf{r = 1/\lambda = 1/(1/4) = 4}$$

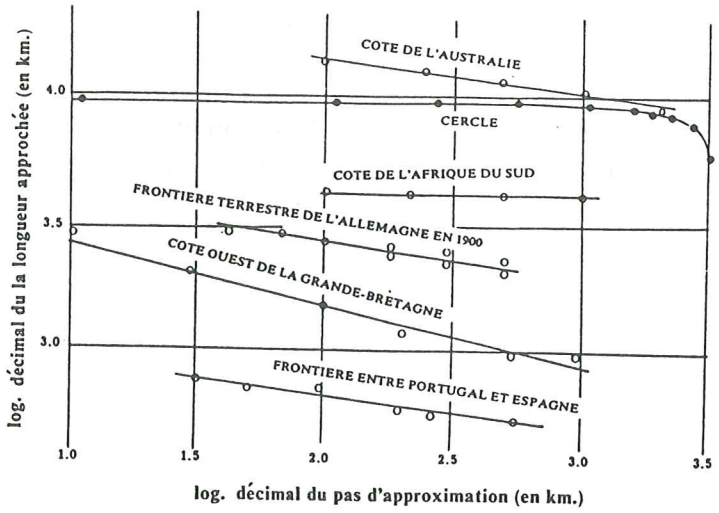


Figure 60 : Longueurs approchées des côtes selon L.F. RICHARDSON (1961).

Comme dans le cas précédent (§ 1.2.1) on peut énoncer plus généralement que la courbe quadrique de VON KOCH est un ensemble à homothétie interne qui répond à la définition générale suivante :

"un ensemble E est un ensemble à homothétie interne si E est la réunion $\bigcup_{i=1}^{N} E_i$ de N ensembles E_i disjoints deux à deux et homothétiques à un déplacement près dans un rapport constant d'homothétie r".

1.2.3 Dimension d'homothétie : D_H

Nous venons de voir que les objets de dimension topologique D_T = 1, 2 ou 3 peuvent être pavés d'objets homothétiques de rapport de similarité λ . De même la construction d'objet non-euclidien comme la courbe de VON KOCH s'opère à chaque itération par une substitution de chaque segment par des segments homothétiques de rapport de similarité λ .

Nous allons introduire **la loi de RICHARDSON** sur ces deux exemples **qui s'applique à toutes les courbes possédant une homothétie interne** pour montrer comment MANDELBROT définit la dimension d'homothétie interne.

La loi que L.F. RICHARDSON (1961) a établie empiriquement permet de connaître l'évolution de la longueur apparente L(x) d'une courbe à homothétie interne en fonction de "l'ouverture de compas" (λ) utilisée pour la mesurer :

$$L(x) = K \lambda^{-a}$$

En fait L.F. RICHARDSON avait entrepris de mesurer la longueur des côtes (de l'Angleterre, de la Bretagne, etc.) ou plus précisément, d'établir l'approximation de la longueur des côtes en fonction du pas d'ouverture (pas de compas) avec lequel on les mesure. Il découvrit la relation suivante :

$$L(x) = K \lambda^{-a}$$

où L(x) est l'approximation de la longueur cherchée, λ le pas d'ouverture et K une constante qui dépend des unités. RICHARDSON a montré qu'il s'agissait d'une loi de puissance où "a" est caractéristique de la côte mesurée : c'est ce que montre la figure 60 où l'on peut voir que chaque exemple s'aligne le long d'une droite de

pente caractéristique en coordonnées bilogarithmiques. RICHARDSON a conclu que la longueur de tels objets n'a pas de sens puisqu'elle varie en fonction de l'ouverture avec laquelle on la mesure. MANDELBROT (1967) alla plus loin en montrant que l'exposant "a" est indépendant de la méthode choisie pour estimer la longueur et qu'il est caractéristique de la "rugosité" de la côte que l'on mesure en introduisant la dimension fractale D :

$$D = 1+a$$

L'application de la loi de RICHARDSON à la courbe quadrique de VON KOCH (fig. 59) peut se faire en posant que la longueur du segment initial $\lambda_o = 1$ si les unités sont choisies de façon à ce que Log K = 0 :

$$\text{Log } L(x) = \text{Log } K \lambda^{-a}$$

$$\text{Log } L(x) = \text{Log } K - a \text{ Log } \lambda$$

$$\text{Log } L(x) = - a \text{ Log } \lambda$$

Lors de la construction, à chaque itération il est possible d'écrire :

$$L(x) = N_\lambda \times \lambda$$

$$\text{donc Log } N_\lambda = - a \text{ Log } \lambda - \text{Log } \lambda$$

$$\text{Log } N_\lambda = - (a+1) \text{ Log } \lambda$$

Par exemple pour la première itération $N_1 = 4$, $\lambda_1 = 1/r = 1/4$

ou pour la $i^{ème}$ itération $N_i = (N_1)^i$, $\lambda_i = (\lambda_1)^i$

$$\text{soit} \quad i \text{ Log } N_1 = -i(a+1) \text{ Log } \lambda_1$$

MANDELBROT a montré que -(a+1) est une constante qui dépend du processus homothétique où le rapport d'homothétie $r = 1/\lambda_1$

$$\text{Log } N_1 = (1+a) \text{ Log } (1/\lambda_1)$$

$$= (1+a) \text{ Log } r$$

MANDELBROT pose que $1+a = D_H$, dimension d'homothétie

$$D_H = \text{LogN/Logr}$$

Dans le cas de "l'ile quadrique" de VON KOCH (fig. 59) on peut suivre les itérations successives :

$$D_H = \text{Log } N_1 / \text{Log}(1/\lambda_1) = \text{Log } 8 / \text{Log } 4$$

$$= \text{Log } 64 / \text{Log } 16 = \text{Log } N_i / \text{Log}(1/\lambda_i) = 1.50$$

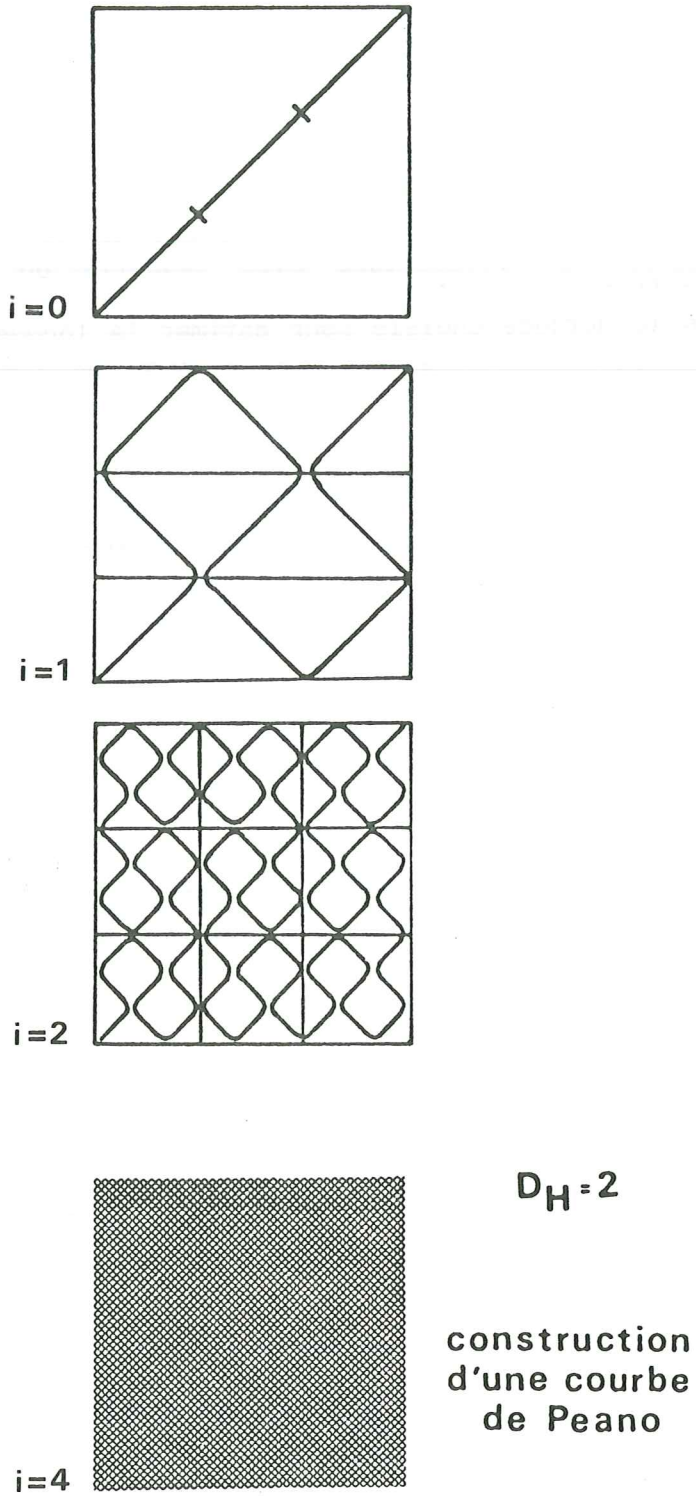


Figure 61 : Construction d'une courbe de PEANO (1890).

1.2.4 Portée générale de la dimension d'homothétie

On peut montrer de la même manière dans le cas **d'objets réguliers** (§ 1.2.1) que pour une droite :

$$D_H = \text{Log } N / \text{Log}(1/\lambda) = \text{Log } N_r / \text{Log } r = 1 \quad \text{donc } D_H = D_T = 1$$

dans le cas d'un plan :

$$D_H = \text{Log } N / \text{Log } r = \text{Log } N / \text{Log}(1/N)^{1/2} = 2 \quad \text{donc } D_H = D_T = 2$$

ou dans le cas d'un volume :

$$D_H = \text{Log } N / \text{Log } r = \text{Log } N / \text{Log}(1/N)^{1/3} = 3 \quad \text{donc } D_H = D_T = 3$$

On peut également se demander ce qui se passe pour la courbe de PEANO (1890) qui est connue pour être une courbe de dimension euclidienne $D_T = 1$, mais dont la longueur tend vers l'infini dans un domaine fini de dimension 2 :

$$D_H = \text{Log } N / \text{Log}(1/\lambda)$$

pour la première itération (fig. 61)

$$D_H = \text{Log } 9 / \text{Log } 3 = 2 \text{ donc } \mathbf{D_H = 2 \text{ pour } D_T = 1}$$

1.3 Dimension de contenu de HAUSDORFF-BESICOVITCH : D_c

Un aspect important de la notion de dimension est lié à la **mesure d'un contenu.** De façon traditionnelle les deux aspects de dimension topologique et de dimension de contenu sont confondus : on se contente du **contenu de longueur** pour décrire les objets de dimension topologique égale à 1, **d'aire** pour les objets de $D_T = 2$ et de **contenu volumique** pour les objets de $D_T = 3$.

En effet un point ($D_T = 0$) a une longueur, une aire et un contenu volumique nul. Une ligne régulière (non fractale) possède une longueur non nulle (finie ou infinie) mais une aire et un volume nuls. Une surface ($D_T = 2$) a une longueur infinie, une aire non nulle (finie ou infinie) et un volume nul. Enfin un volume a un contenu volumique non nul (fini ou infini) une longueur et une aire infinies (il s'agit bien de l'aire d'une surface qui remplirait le volume et non de l'aire extérieur du volume).

A chaque forme, en plus de la dimension topologique liée à la connexité, il faut donc associer une dimension de contenu. Dans le paragraphe précédent nous avons montré que la dimension d'homothétie d'un segment se faisait en superposant des éléments homothétiques de longueur unitaire (c'est-à-dire de dimension de contenu $D_c = 1$. Dans le cas d'une surface ($D_T = 2$) les éléments qui servent à "paver" ont un contenu d'aire, de dimension de contenu $D_c = 2$ et enfin pour remplir un volume il faut des éléments homothétiques de contenu volumique c'est-à-dire de dimension de contenu $D_c = 3$. **Il y a une parfaite identification des deux notions de dimension topologique et dimension de contenu dans ces cas particuliers d'objets réguliers qui apparaissent ainsi comme des exceptions. Nous allons voir ce qui se passe lorsque la dimension de contenu est supérieure à la dimension topologique.**

On peut introduire le développement du formalisme de la dimension de contenu de HAUSDORFF par une approche intuitive.

Dans le cas de la courbe de VON KOCH nous avons entrevu une "distorsion" entre les deux notions. Cette courbe (fig. 59) a bien une dimension topologique $D_T = 1$ mais sa longueur est infinie, ne semble-t-il pas qu'elle occupe une certaine surface ? En fait si on mesure son **aire**, on se rend compte que celle-ci est nulle. Intuitivement on peut dire que sa **rugosité** donne à cette ligne une dimension de contenu supérieur à 1 mais inférieur à 2.

Contrairement à la dimension topologique qui prends des valeurs discrètes la dimension de contenu, liée à "l'irrégularité" ou à la "rugosité" de l'objet peut être fractionnaire et varier continûment.

L'approche de HAUSDORFF consiste à effectuer la mesure du contenu par une comparaison d'un contenu unité de dimension D_c à l'objet tout entier. Le résultat est une mesure approchée à l'unité près. La mesure exacte est obtenue en faisant tendre l'unité vers 0. Si la mesure approchée a une limite finie, alors cette limite constitue la mesure exacte.

Ainsi pour mesurer une ligne régulière on prend une unité de longueur u : sa longueur est $N(u) \times u$ à une unité près ou très exactement $\lim N(u) \times u$ quand $u \longmapsto 0$. Pour une mesure **d'aire** on

utilise une unité d'aire u^2 dans ce cas la mesure exacte est : $\text{Lim } N(u) \times u^2$ quand $u \longmapsto 0$.

D'une manière générale, on mesure la dimension de contenu $D_c = d$ si : $\text{Lim } N(u) \times u^d$ tend vers une valeur finie lorsque u tend vers 0 ; d = 1, 2, 3 dans les cas particuliers de longueur, d'aire ou de contenu volumique. **Cet exposant conserve un sens même lorsque d est fractionnaire : c'est la mesure de contenu.**

On peut donc dire que **HAUSDORFF a montré que la dimension de contenu des formes, même sans homothétie interne, peut se définir d'une manière générale par la dimension "d" pour laquelle le contenu de cette forme peut être mesuré c'est-à-dire lorsque la limite prend une valeur finie différente de 0.**

De manière plus rigoureuse*, dans un espace euclidien R^n, contenant un ensemble X, il est possible d'approximer X en utilisant un ensemble fini de boules B(R,d) de rayon R de façon à ce que chaque point de l'ensemble X appartienne au moins à l'une d'elle. Ces boules B(R,d) sont définies dans un espace d < n. Le contenu de chaque boule B(R,d) est défini par l'expression (donnée avec les notations de COSTER et CHERMANT, 1985) :

$$\text{Mes } B_i(R,d) = \frac{[\Gamma\ (1/2)\ ]^d R^d}{[\Gamma\ (1 + d/2)\ ]} = w_d\ R^d$$

R : rayon de la boule

d : dimension de l'espace dans lequel est défini la boule

Γ : fonction mathématique gamma : $\Gamma\ (x) = \int^{\infty} e^t\ t^{x-1}\ dt$

$\Gamma\ (1/2) = \pi$, $\Gamma\ (N) = (N - 1)!$, $\Gamma\ (x^o + 1) = X\ \Gamma\ (x)$

w_d : la mesure de la boule unitaire de l'espace

Mes B_i : est l'approximation de Mes(X).

Lorsque $R \longmapsto 0$ cette mesure tend vers une limite qui a une valeur finie différente de 0 pour une valeur de dimension $d = D_c$.

Pour $d = D_c$ Si $R \longmapsto 0\ \Sigma\ \text{Mes } B_i\ (R,d) \longmapsto K,\ K \neq 0,\ K \neq \infty$

Pour $d > D_c$ Si $R \longmapsto 0\ \Sigma\ \text{Mes } B_i\ (R,d) \longmapsto 0$

Pour $d < D_c$ Si $R \longmapsto 0\ \Sigma\ \text{Mes } B_i\ (R,d) \longmapsto \infty$

D_c définit la dimension de contenu de HAUSDORFF-BESICOVITCH (1919, 1935) qui se généralise à l'ensemble des courbes, régulières et à homothétie interne. Enfin cette démonstration illustre bien la difficulté que l'on a à donner une image de la notion de dimension de contenu lorsqu'elle est fractionnaire. En effet il est difficile d'imaginer des boules B(R,d) de dimension fractionnaire. Cependant, il est possible de comprendre que si $d = 1 < D_c$, dans l'exemple de la courbe de VON KOCH, alors la limite tendra vers l'infini (la courbe de VON KOCH est bien une ligne infinie) par contre si $d = 2 > D_c$, la limite tendra vers 0 puisque la ligne a une surface (ou mieux une aire) égale à 0. Il existe une valeur de d, $d = D_c$, pour laquelle la limite tend vers une valeur finie non nulle.

---

*Ce paragraphe est emprunté dans sa forme à COSTER et CHERMANT (1985)

1.4 Dimension de recouvrement

La dimension de contenu de HAUSDORFF s'applique à toutes les formes fractales ou non, cette notion est plus générale que la dimension d'homothétie. C'est sur elle que B. MANDELBROT fait reposer sa définition de dimension fractale. Comme on l'a vu précédemment elle ne peut pas être déterminée expérimentalement à partir de la définition elle-même puisqu'il est impossible de simuler expérimentalement des boules de dimension fractionnaire et d'en effectuer un recouvrement de l'objet à mesurer comme on l'a vu.

La dimension d'homothétie par contre est très facilement accessible dans le cas de courbes à homothétie interne régulière comme la courbe de von KOCH ou celle de PEANO. Dans ce cas on vérifie que la dimension d'homothétie (facilement accessible) est bien équivalente à la dimension de contenu de HAUSDORFF (ce n'est pas toujours le cas : comme l'ensemble de BESICOVITCH décrit par MANDELBROT, 1984, chapitre IX).

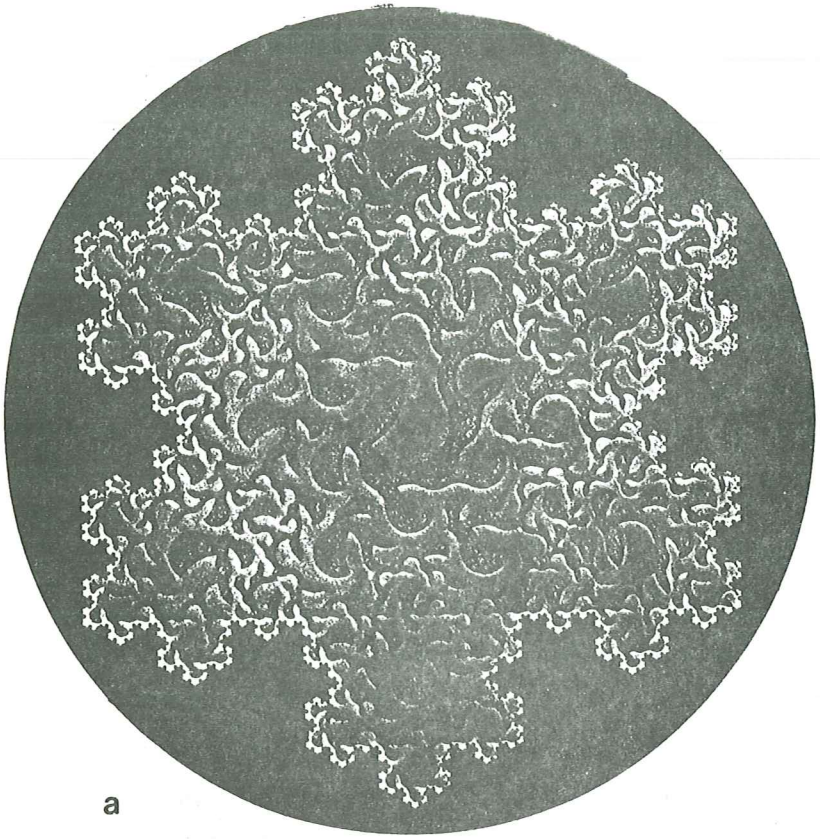
Dans le cas des formes expérimentales, il faut avoir recours aux "dimensions de recouvrement".

Tout d'abord, nous allons examiner d'une manière plus générale les problèmes rencontrés dans le cas de la mesure de D en physique. Nous examinerons ensuite plus particulièrement ces méthodes de recouvrement.

2. D EN PHYSIQUE

Les différentes définitions mathématiques qui précèdent se prêtent mal à un usage en physique dans la mesure où elles impliquent généralement un passage à la limite. D'autres difficultés, propres à la dimension de contenu, ont déjà été soulignées. Pour ces raisons, on n'utilise généralement en physique que des **dimensions d'homothétie interne (statistique)** mesurées par des **méthodes de recouvrement, dans un domaine limité d'échelle de longueur.**

A priori, les recouvrement peut s'appliquer soit au périmètre de l'objet à étudier, soit à son espace massique interne



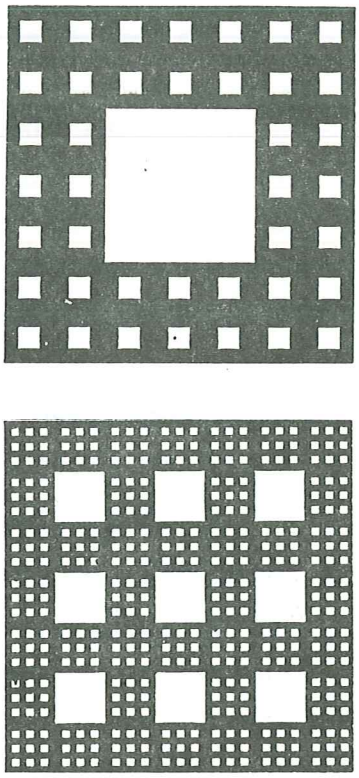


Figure 62 : Distinction entre fractal de surface "le flocon de VON KOCH" (**a**) et un fractal de masse, "le tapis de SIERPINSKI" (**b**) (fig. tirée de MANDELBROT, 1977).

(ou à son espace poreux). Ceci conduit à distinguer une **dimension fractale de surface d'une dimension fractale de masse** (ou de pores), selon que l'on recouvre le périmètre de l'objet ou son espace interne. Cette distinction, qui se fait sans la moindre ambiguïté en analyse d'image (voir plus loin), est beaucoup moins évidente lorsque la mesure de D repose sur une méthode physique ou physico-chimique telle que la diffusion d'un rayonnement ou l'adsorption de molécules par exemple.

La distinction entre fractals de masse et fractals de surface est illustrée dans la figure 62. L'objet de gauche (un flocon de von KOCH) est exclusivement un fractal de "surface". Le recouvrement de son périmètre conduit à une loi de puissance pour la longueur du périmètre, du type :

$$\text{Longueur} = R \times N(R)$$

où N est le nombre de cercles ou, d'une manière plus générale, de "boîtes" de taille R nécessaires pour recouvrir le périmètre. Si R_{max} est la taille de la plus petite boîte couvrant l'objet entier,

$$N(R) = (R_{max}/R)^{D_S}$$

et

$$\text{Longueur} = R_{max}^{D_S} \cdot R^{1-D_S}$$

D_S, la dimension fractale de "surface", est 1.26. En revanche, un recouvrement de l'espace intérieur de cet objet conduit à une loi de puissance du type :

$$\text{Aire} = R^2 \times N(R) = R^2(R_{max}/R)^{D_M}$$

avec un exposant D_M (la dimension fractale de "masse") qui prend la valeur triviale de 2. L'objet est donc un fractal de "surface", mais pas un fractal de "masse" (les mots "surface" et "masse" doivent ici être pris dans le sens de "contour" et "espace interne". Cette ambiguïté de vocabulaire disparaît naturellement lorsque l'on considère des objets dans un espace tridimensionnel).

Le second objet de la figure 62b (un tapis de SIERPINSKI) est fondamentalement différent. La mesure de son aire réelle (les parties noires de la figure) conduit à un exposant D_M = 1,896 = Log 40/Log 7. Il s'agit donc d'un fractal de masse (il

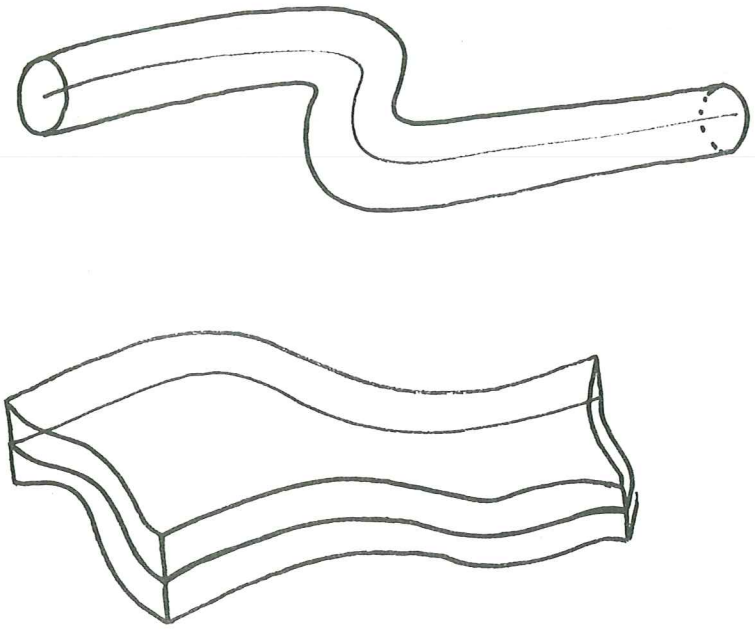


Figure 63 : Méthode de recouvrement de BOULIGAND dans le cas d'une ligne et dans le cas d'une surface.

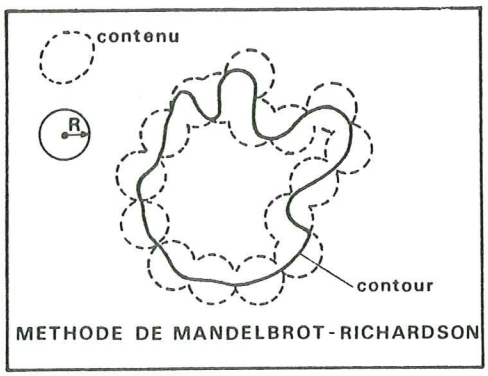


Figure 64 : Méthode de recouvrement de MANDELBROT-RICHARDSON (1977) (fig. tirée de COSTER et CHERMANT, 1985).

est à noter que l'espace poreux - les parties blanches - n'obéit pas à la loi de similitude interne).

Enfin, il est fréquent de mesurer D_S ou D_M sur des objets réels en faisant varier non pas R, la taille de la boîte de mesure (en gardant R_{max} constant), mais R_{max}, la taille de la boîte à mesurer (en gardant R constant). Les relations précédentes montrent en effet que le nombre de boîtes de mesure varie comme :

$$N(R_{max}) \sim \left(R_{max}\right)^{D_S} \quad \text{ou} \quad \sim \left(R_{max}\right)^{D_M}$$

pour un recouvrement du "contour" ou de la "masse"

3. LES METHODES DE RECOUVREMENT

BOULIGAND a été le premier à généraliser l'utilisation de ces méthodes de recouvrement proposées par MINKOWSKI (1901), PONTRJAGIN et SCHRINELMAN (1932) ou KOLMOGOROV et TIHOMIROV (1959, 1961). Nous retiendrons les plus utilisées dans le domaine des agrégats.

3.1 Méthode de recouvrement de BOULIGAND

Soit E partie de R^3, tel que $E_R = \{ x , dist(x,E) \leqslant R \}$. La méthode de BOULIGAND consiste à dilater l'objet dans les trois dimensions (fig. 63). De là, BOULIGAND introduit la dimension Δ :

$$\Delta = 3 - \text{Lim}(\text{Log Vol } E_R/\text{Log } R) \text{ quand } R \longmapsto 0$$

3.2 Méthode de recouvrement de MANDELBROT-RICHARDSON (1977)

MANDELBROT (1977) propose de recouvrir la ligne (fig. 64) par un ensemble de cercles centrés sur cette ligne de telle sorte que chaque point de la ligne soit recouvert par au moins un cercle. La variation de la longueur, c'est-à-dire du nombre de cercles, en fonction du rayon R suit la relation :

$$\text{Log Longueur} = (1 - D_S) \text{ Log } R + k$$

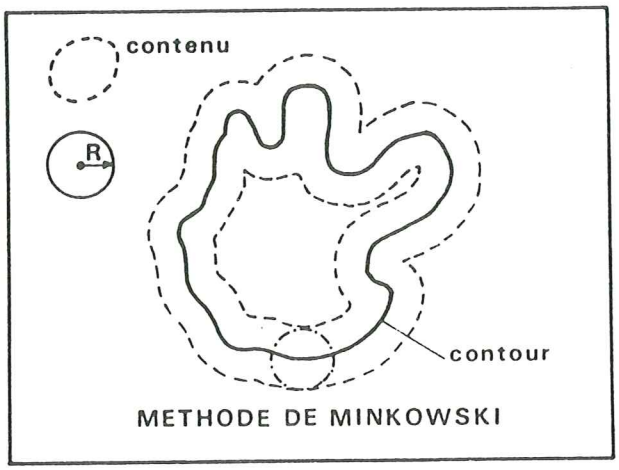


Figure 65 : Méthode de recouvrement de MINKOWSKI (1901) (fig. tirée de COSTER et CHERMANT, 1985).

Si la ligne analysée possède une homothétie interne, on en déduit $D_H = D_S$, la dimension fractale. Cette méthode représente une des méthodes pratiques de mesure de la dimension fractale, applicable avec une table de digitalisation.

3.3 Méthode de recouvrement de MINKOWSKI (1901)

On utilise également la méthode qui fut mise au point par MINKOWSKI lors de ses études sur la topologie des ensembles de l'espace euclidien. Il a suggéré de "régulariser la forme" en associant à chaque élément de l'ensemble une boule de rayon R et en prenant l'union de toutes les boules. Son intérêt apparaît sur l'exemple de la figure 65 qui concerne un contour fermé. Dans ce cas, à chaque point de la ligne on associe un cercle de rayon R centré sur la ligne. L'union des cercles forme un ruban. La longueur approximative de la ligne peut être obtenue en divisant l'aire (A) du ruban par le diamètre 2R du cercle :

$$\text{Longueur} = [\ A\ (\cup \text{ cercles } R)\ ]\ /2R$$

J.P. KAHANE et R. SALEM (1963) ont montré que la dimension de recouvrement qui s'en déduit est d'une manière générale égale à la dimension de HAUSDORFF mais jamais plus petite.

4. EN CONCLUSION : QU'EST-CE QU'UN OBJET FRACTAL ?

B. MANDELBROT a donné la définition suivante :

"un ensemble fractal défini dans un espace métrique est tel que sa dimension de HAUSDORFF D_c est supérieure à sa dimension topologique D_T".

Il ajoute aussitôt qu'il "continue de croire qu'on ferait mieux de ne pas avoir de définition" ! Car elle repose sur D_c et D_T et il lui semble bien que la notion de structure fractale est plus fondamentale que ne le sont la dimension de HAUSDORFF et la dimension topologique.

Cette définition implique des caractéristiques particulières, notamment le caractère **essentiel d'homothétie interne.** Nous avons défini précédemment la dimension d'homothétie qui apparaît

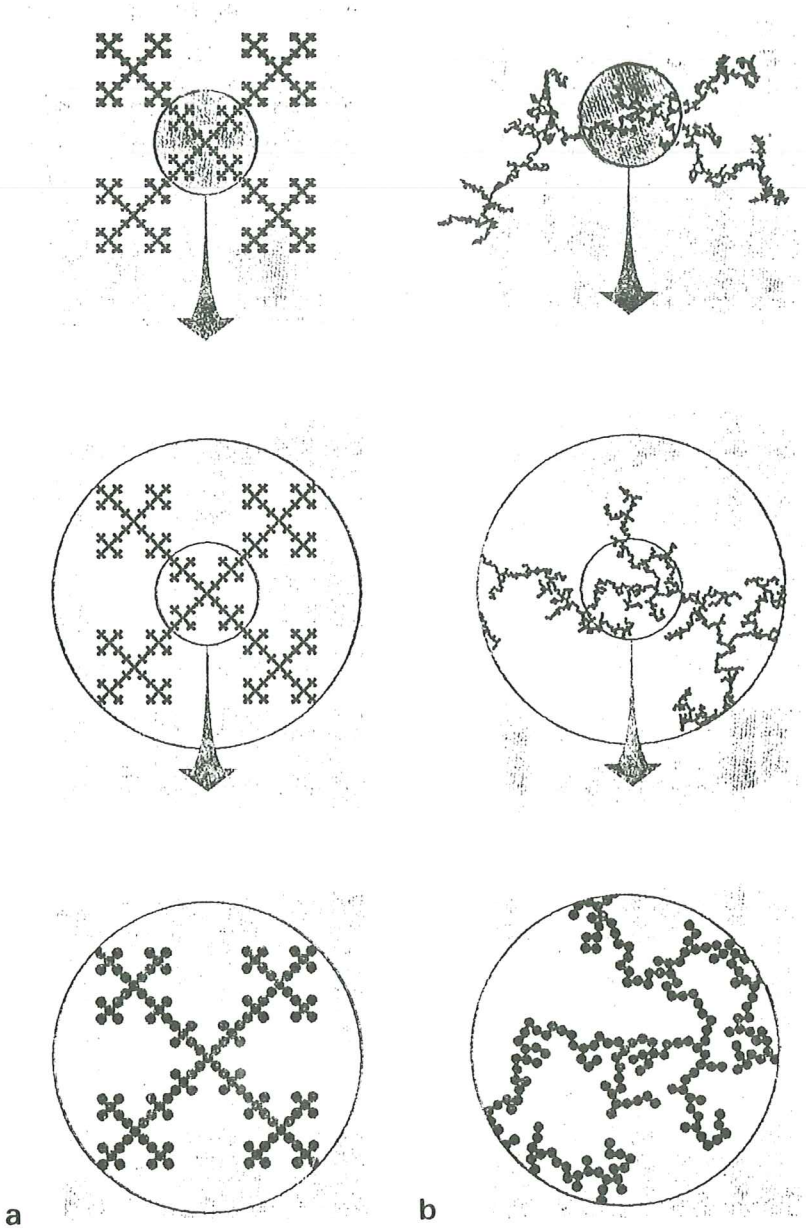


Figure 66 : Illustration de l'autosimilarité d'une construction fractale déterministe (**a**) et l'autosimilarité statistique (**b**) d'un objet fractal naturel (JULLIEN et al., 1885).

avec évidence pour des courbes théoriques qui sont des fractales régulières (tel l'exemple de la fig. 66a que donne JULLIEN et al. 1985).

Lorsqu'il s'agit d'objets naturels, il n'est plus question de "superposer l'image grandie r fois à l'original".

L'autosimilarité ne se traduit plus d'emblée par la même "figure", néanmoins **cette propriété se conserve statistiquement sur l'ensemble d'une population.** Autrement dit, cette superposition redeviendrait possible en considérant une forme "moyenne" de toutes les combinaisons envisageables lors de la croissance de l'objet considéré.

CHAPITRE 3

RESULTATS

DIMENSIONS FRACTALES DES AGREGATS DE NOIRS DE CARBONE

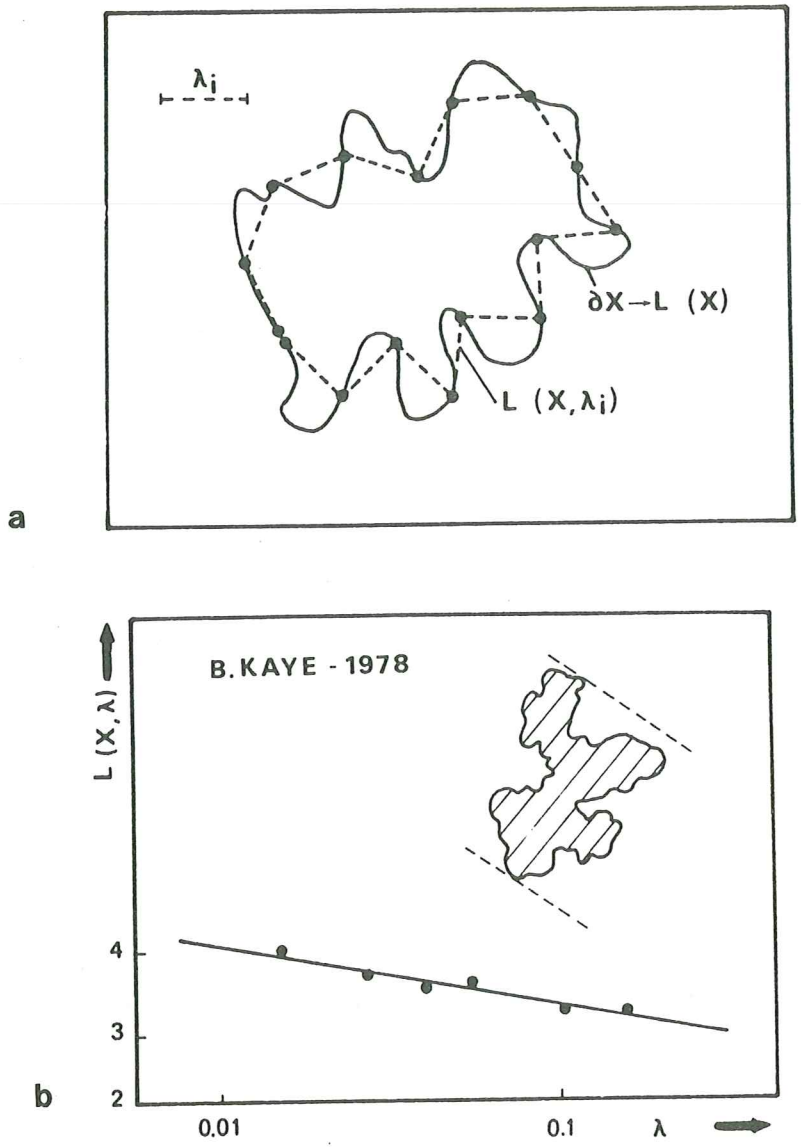


Figure 67 : Méthode MANDELBROT-RICHARDSON (a) appliquée par KAYE (1978) sur l'exemple de la figure 56a (COSTER et CHERMANT, 1985; KAYE, 1978).

1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

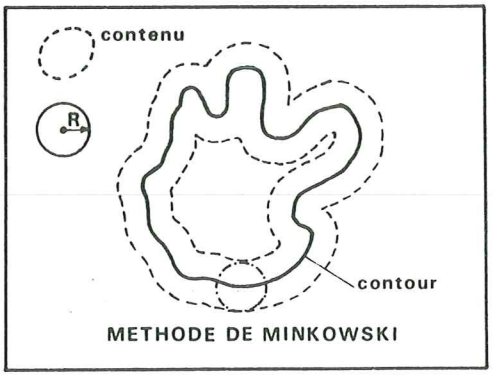
Le travail théorique de MANDELBROT qui a conduit comme on l'a vu à l'introduction du concept de dimension fractale (1967, 1977), marque le début d'un développement nouveau des travaux sur la forme des agrégats en général. Dans le domaine des noirs de carbone B.H. KAYE (1977, 1978) est le premier à initier l'utilisation de la méthode MANDELBROT-RIDCHARSON. La figure 67a montre la façon de reporter à partir d'un point origine un segment de longueur R sur la totalité du contour et d'en déduire la longueur approchée L(R). En reprenant l'exemple de la figure 56 il montre (fig. 67b) que la longueur du contour du noir, L(R) est une loi de puissance de R. Le contour de ce noir possède donc une homothétie interne.

A.G. FLOOK (1978) développe la technique de MINKOWSKI pour étudier le profil des agrégats de carbone par la morphologie mathématique sur un analyseur d'images. Il utilise une série de dilatations (SERRA, 1972) pour simuler la perte de résolution avec laquelle MINKOWSKI (1901) mesure successivement le périmètre du profil : une série de cercles de rayon R centrés sur chaque point du profil dont le rayon va croissant à chaque itération (fig. 68). La surface de la bande de recouvrement divisée par sa largeur 2R donne une estimation de la longueur L(R) du profil au fur et à mesure que la "résolution" diminue. La dimension de recouvrement D est donnée par la loi de puissance :

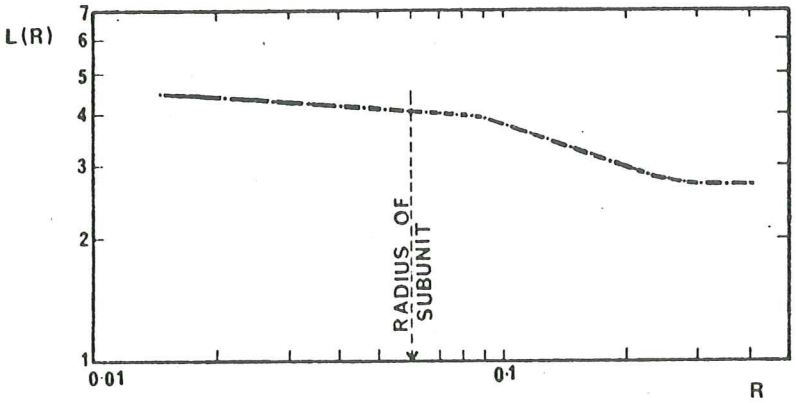
$$L(R) \sim R^{1-D} + k$$

Les travaux publiés jusqu'à présent sur les noirs de carbone ne concernent qu'un nombre limité de mesures et n'apportent pour cette raison qu'un intérêt méthodologique.

Les premiers résultats probants concernent les agrégats formés en aérosol à partir de vapeurs de Fe, de Zn ou de SiO_2 (FOREST et WITTEN, 1979). Ces auteurs développent deux techniques de mesure sur l'image analogique obtenue par la projection 2D de l'agrégat. La première est une analyse de la fonction d'autocorrélation de densité calculée à partir de la matrice binaire formée par l'image



a



b

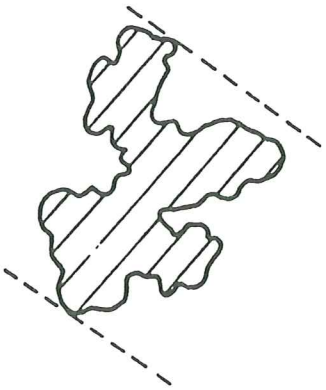


Figure 68 : Méthode de MINKOWSKI (a) appliquée par FLOOK (1978) sur le même exemple (b).

binarisée :

$$C(\vec{R}) = 1/N \sum_{i=1}^{N} \rho(\vec{r_i}) \times \rho(\vec{r_i} + \vec{R})$$

où $C(\vec{R})$ est la fonction d'autocorrélation, N le nombre points de l'agrégats, r le rayon ; on montre que :

$$C(\vec{R}) = 1/ \mid \vec{R} \mid^{2-D_M}$$

Ces auteurs ont également développé la méthode des "nested squares" qui consiste à mesurer la surface de la projection de l'agrégat compris dans une série de carrés emboîtés de côté R décroissants, méthode que nous avons utilisée (§ 2.3). Ces auteurs sont les premiers à étudier une expérience d'agrégation en utilisant le concept de fractal autosimilaire, en avançant pour cela des valeurs numériques sur la forme des agrégats.

Des travaux plus récents concernent d'une part la caractérisation d'agrégats ou de colloïdes d'espèces chimiques variées ou encore une approche théorique du processus d'agrégation lui-même par simulation expérimentale (C. ALLAIN et B. JOUHIER, 1983) ou numérique (SANDER et WITTEN, 1981) ; (P. MEAKIN, 1983 ; M. KOLB, R. JULLIEN et R. BOTET, 1983).

Enfin, cette initiative est maintenant poursuivie dans le domaine des croissances des noirs de flamme et spécialement des flammes d'acétylène (SAMSON et al., 1987). Ces auteurs ont comparé plusieurs méthodes de mesure et notamment des mesures stéréologiques de petits agrégats pour atteindre une mesure réellement tridimensionnelle. Cependant aucun résultat réellement probant ne ressort de la comparaison des méthodes mises en oeuvre.

2. METHODES DEVELOPPEES DANS LE PRESENT TRAVAIL

2.1 Choix des méthodes de mesure

Notre but est d'arriver à caractériser la **dimension fractale de masse**, c'est-à-dire la répartition des "masses" de l'objet 2D (projection bidimensionnelle de l'agrégat) en fonction du diamètre, ainsi que **la dimension fractale de surface** qui est une mesure de "rugosité" du contour de la même projection de l'agrégat.

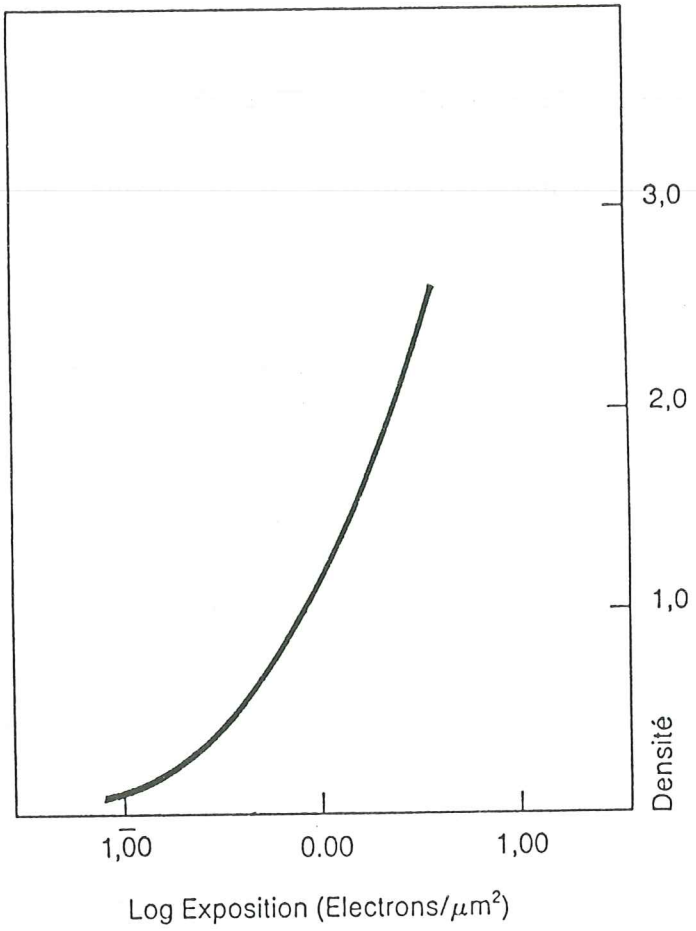


Figure 69 : Courbe de réciprocité de l'émulsion S.0.164 KODACK pour une exposition à 100KV dans les conditions de révélation utilisées.

Dans l'un et l'autre cas il ne s'agit pas réellement de la répartition tridimensionnelle des masses, ni de la surface tridimensionnelle de l'agrégat mais des mesures d'un autre objet, la projection. Nous n'avons pas accès par la microscopie électronique à la 3e dimension*. Il est possible de dépasser l'approximation de la projection dans le cas des petits agrégats (MEDALIA, 1971 ; SAMSON et al., 1987) ou dans le cas où l'on vérifie l'approximation empirique énoncée par MANDELBROT (1975) que nous rappellerons plus loin (p.97).

Nous avons alors mis au point une technique rapide de mesure en partant de la méthode que nous qualifions de "résolution à grandissement variable". Celle-ci donne une mesure de référence de la dimension fractale de masse : D_M et de la dimension fractale de surface D_S. Nous lui avons ensuite comparé la méthode des cercles emboîtés de FORREST et WITTEN (1983) pour la mesure de D_M que nous avons adaptée à notre analyseur et vérifiée. Nous avons ensuite testé la méthode de B. KAYE (1978) puis développé notre propre méthode de recouvrement (type MINKOWSKI) par résolution variable obtenue par fermeture/ouverture de l'objet. Nous avons vérifié sa validité et l'avons adoptée pour la mesure de D_S la dimension du contour de la projection de l'agrégat.

Avant d'exposer en détails ces techniques nous décrirons la qualité des clichés qu'il est nécessaire d'obtenir et ferons la description de l'analyseur d'image utilisé**.

---

* Malheureusement les courbes de réciprocité des émulsions photographiques utilisables ont une pente très forte (fig. 69), de sorte qu'il y a pas de relation linéaire entre le noircissement de la plaque photographique et l'épaisseur du matériau, si ce n'est dans un domaine très restreint. On ne dispose donc pas de moyen d'accès à la 3e dimension.

** Nous remercions ici très vivement Monsieur C. GATEAU du B.R.G.M.

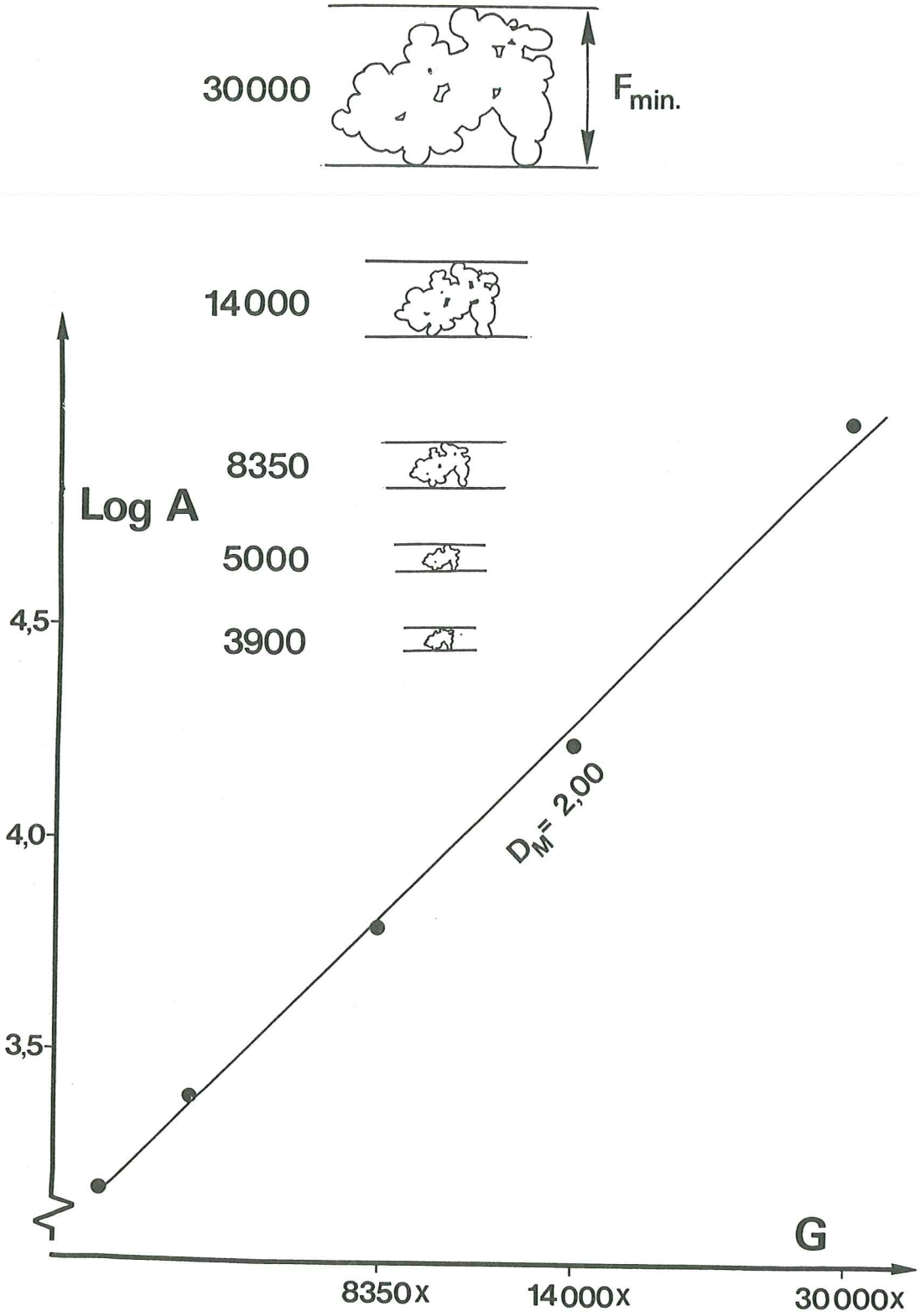


Figure 70 : Mesures de D_M par la méthode des grandissements variables.

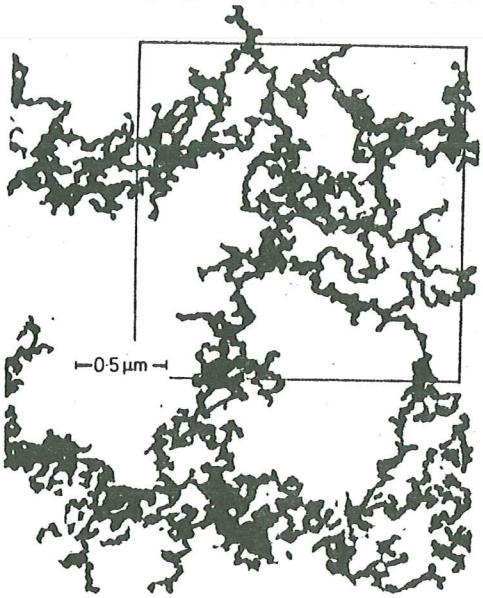
2.2 Préparation des images et analyseur d'image

Les images analysées sont numérisées directement à partir du négatif de microscopie sur un négatoscope à l'aide d'une caméra électronique qui permet d'obtenir une image 900 X 700 pixels.
L'analyseur est un CAMBRIDGE QUANTIMET 900 muni d'un modul "AMENDER 2D" qui permet notamment les fonctions de dilatation que nous allons utiliser. La suite des commandes de fonctions que nous avons adoptées est reproduite en annexe 2.

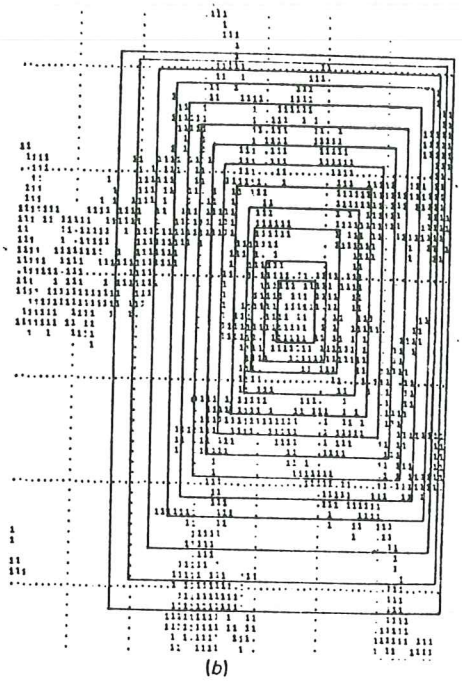
Cette technique de saisie des données ne présente aucune difficulté si la qualité du cliché est bonne. Ceci veut dire que le cliché possède un contraste maximum, entre l'agrégat et le fond. Le seuil doit être franc c'est-à-dire que la partie la plus fine de l'objet doit être systématiquement plus claire que les zones les plus claires du fond. Pour cela l'éclairage de l'objet par les condenseurs du MET doit être homogène sur l'ensemble du champ . Ces contraintes ne posent aucun problème particulier au niveau de la microscopie électronique. Elles sont compatibles avec la méthode de mesure de dimension fractale adoptées. Celles-ci consistent à analyser le fond clair contrasté de l'agrégat en projection 2D. Dans ce cas le meilleur résultat est obtenu avec une ouverture objectif faible (0,2 $\mathring{A}^{-1}$) et un éclairement qui permet d'atteindre la densité optique la plus élevée compatible avec la courbe de réciprocité pour la membrane c'est-à-dire la partie du cliché sans objet (voir fig. 69 pour la courbe de réciprocité de l'émulsion utilisée). D'autre part la lentille objectif est défocalisée de façon à ce que dans toute son épaisseur l'objet soit en position de sous focalisation. De cette manière, le contour de l'objet est accentué par la frange de Fresnel brillante. C'est la position la plus favorable sur la grande profondeur de champ nécessaire pour imager un agrégat.

Après la saisie, l'image est binarisée. Nous travaillons sur une image de type 1-0, selon que le pixel appartient à l'objet ou non.

En toute rigueur, un objet fractal ne peut être numérisé sans perte d'information : il est régularisé à l'échelle du pixel (comme il l'a déjà été à l'échelle du grain de l'émulsion du négatif de microscopie électronique). Cette régularisation ne faussera pas la



(a)



(b)

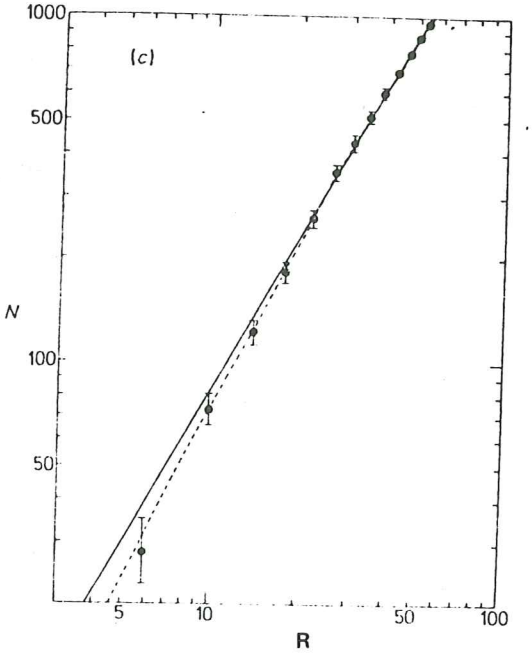


Figure 71 : Méthode des "boîtes" de FORREST et WITTEN (1979).

mesure car elle se produit en deça de la limite inférieure du champ d'autosimilarité des agrégats qui est à peu près la particule élémentaire (A.G. FLOOK, 1978).

2.3 Mesures de la dimension fractale de masse

2.3.1 Méthode des grandissements variables

Cette méthode constitue notre mesure de référence. Elle consiste à réaliser une série de clichés de grandissements variés (3900 fois à 30000 fois) du même objet (fig. 70) et de numériser tous ces clichés dans les mêmes conditions. L'extraction après binarisation permet de connaître l'aire (A) de l'objet en pixels en fonction du grandissement (G). C'est cette relation qui est portée dans le diagramme de la figure 70 :

$$\text{Log } A = D_M \text{ Log } G + k$$

Le grandissement G est directement relié à une résolution croissante, toutes choses étant égales par ailleurs. La dimension fractale sur l'exemple choisi vaut $D_M \geqslant 2{,}00$. Il s'agit du noir P33, le noir thermique étudié comme référence (voir cl. 37). La limite de la méthode est atteinte ici car D_M mesuré sur la projection (de l'objet 3D) a la dimension de l'espace de projection lui-même ($D_T = 2$). Les méthodes de projection ne sont valables que si la dimension D_M est inférieure à 2. D'autres agrégats de P33 ont été mesurés entre $1{,}90 < D_M < 1{,}95$.

2.3.2 Méthode des cercles emboîtés

Elle consiste à comparer l'objet à un grandissement donné, à une série de masques autosimilaires de dimension $D_T = 2$, des cercles de rayon R croissant.

Le traitement de l'image consiste alors à évaluer la surface de l'objet c'est-à-dire le nombre de pixels contenus par la série de cercles de rayons emboîtés décroissants. Plusieurs procédures ont été testées. La première consiste à emboîter des masques concentriques autour de plusieurs centres pris au hasard et de faire la moyenne de ces séries (méthode CHEVALIER et al., 1986). Il est possible également à chaque itération de prendre un masque

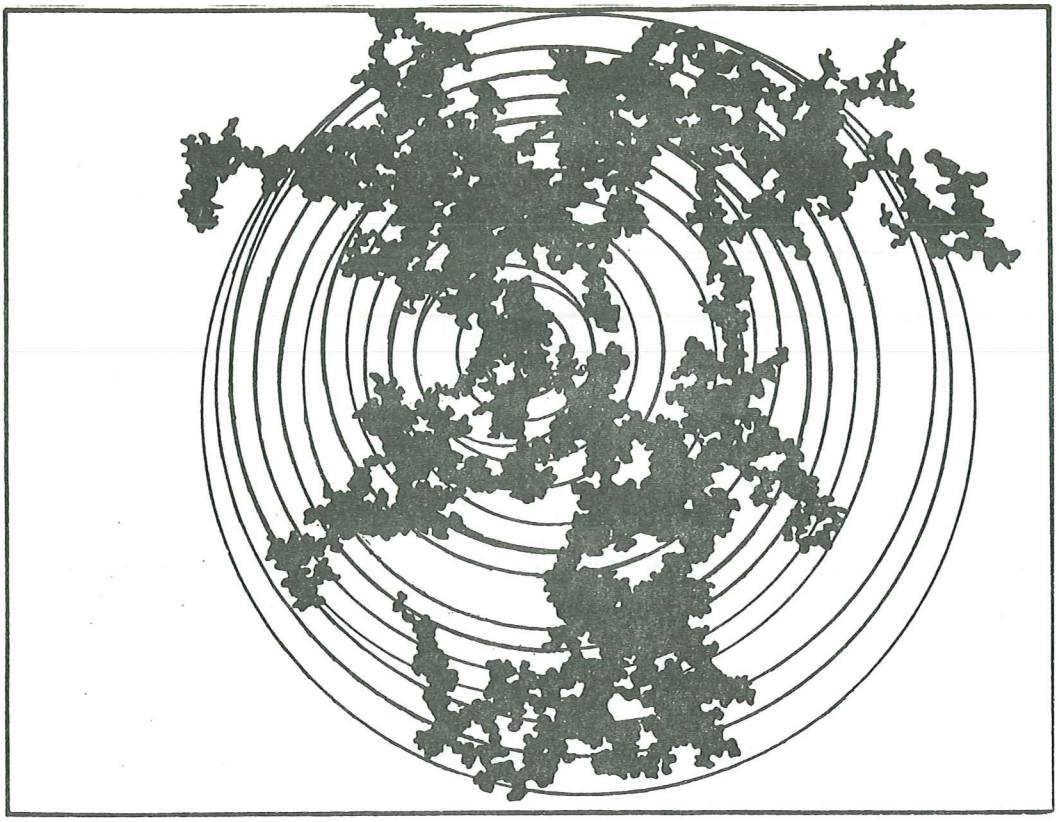


Figure 72 : Méthode des cercles emboîtés adaptée par nous.

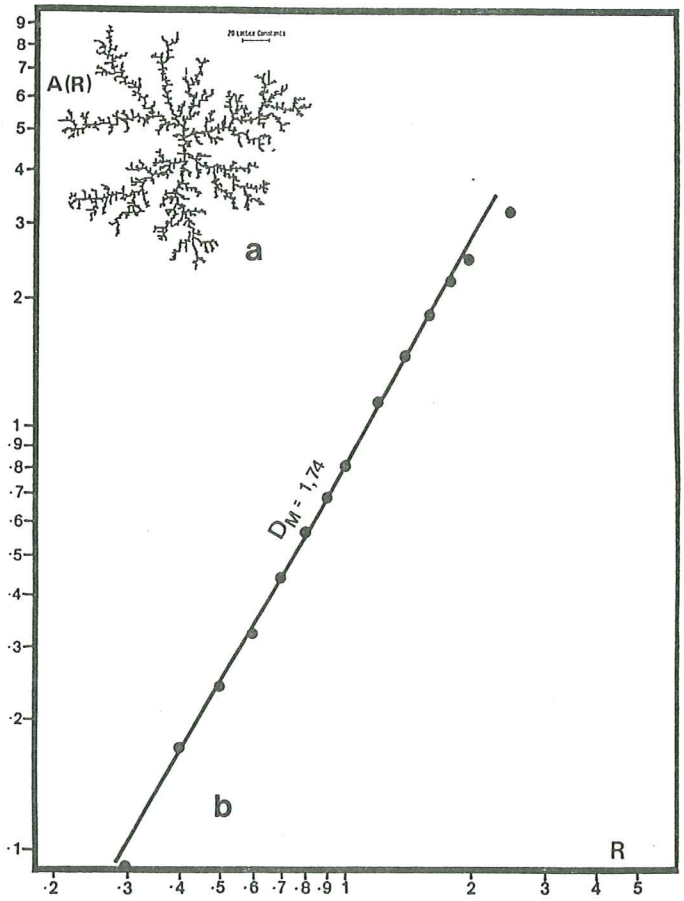


Figure 73 : Test de notre méthode des cercles emboîtés sur un objet connu, un agrégat (D_M = 1,73) de WITTEN et SANDERS (1981) (a) et la droite de régression avec une pente D_M = 1,74 dans sa partie linéaire (b).

centré autour du centre de gravité (FORREST et WITTEN, 1979). Ces auteurs limitent l'excentricité du masque uniquement aux cas où celui-ci reste contenu dans le précédent , sinon la mesure est déclarée nulle.

Sur la figure 71a est représenté l'agrégat traité par ces auteurs et le masque (carré) le plus grand qui délimite la partie analysée. Sur la figure 71b la série de masques emboîtés (dilatés en rectangles) et superposés à l'image binarisée de l'agrégat. Enfin (fig. 71e) est reporté dans un diagramme bilogarithmique le nombre N de pixels en fonction du côté R du carré : il s'agit d'une loi de puissance qui définit une dimension D_M :

$$N \sim R^{D_M}$$

Nous avons adopté une procédure dérivée en imposant à chaque itération le cercle inscrit ayant la plus grande masse. Le test est obtenu en effectuant une recherche parmis cinq possibilités examinées successivement autour de cinq centres décrivant une étoile centrée à quatre branches. La position donnant la masse maximum est retenue : dans la mesure où la décroissance du rayon du masque est faible par rapport au précédent, il effectue bien une recherche du centre de gravité où tout au moins une optimisation. Dans notre cas une solution est imposée dans le masque précédent même si le centre de gravité réel devait excentrer le masque à l'extérieur du précédent. Cette méthode est illustrée figure 72.

i. Tests de la méthode

Ils ont consisté à analyser un certain nombre d'objets de dimension fractale connue. Un exemple (fig. 73) est donné par l'agrégat de synthèse sur réseau carré de WITTEN et SANDER (1981) de dimension $D_M = 1,73$. La méthode des cercles emboîtés donne une dimension $D_M = 1,74$ tout à fait satisfaisante correspondant à la pente de la droite de régression comprise entre $40 < R < 180$.

Nous avons également testé la méthode sur l'exemple du paragraphe précédent (noir P33). La valeur que l'on trouve pour le grandissement de 30000 fois est représentée sur la figure 74. On note

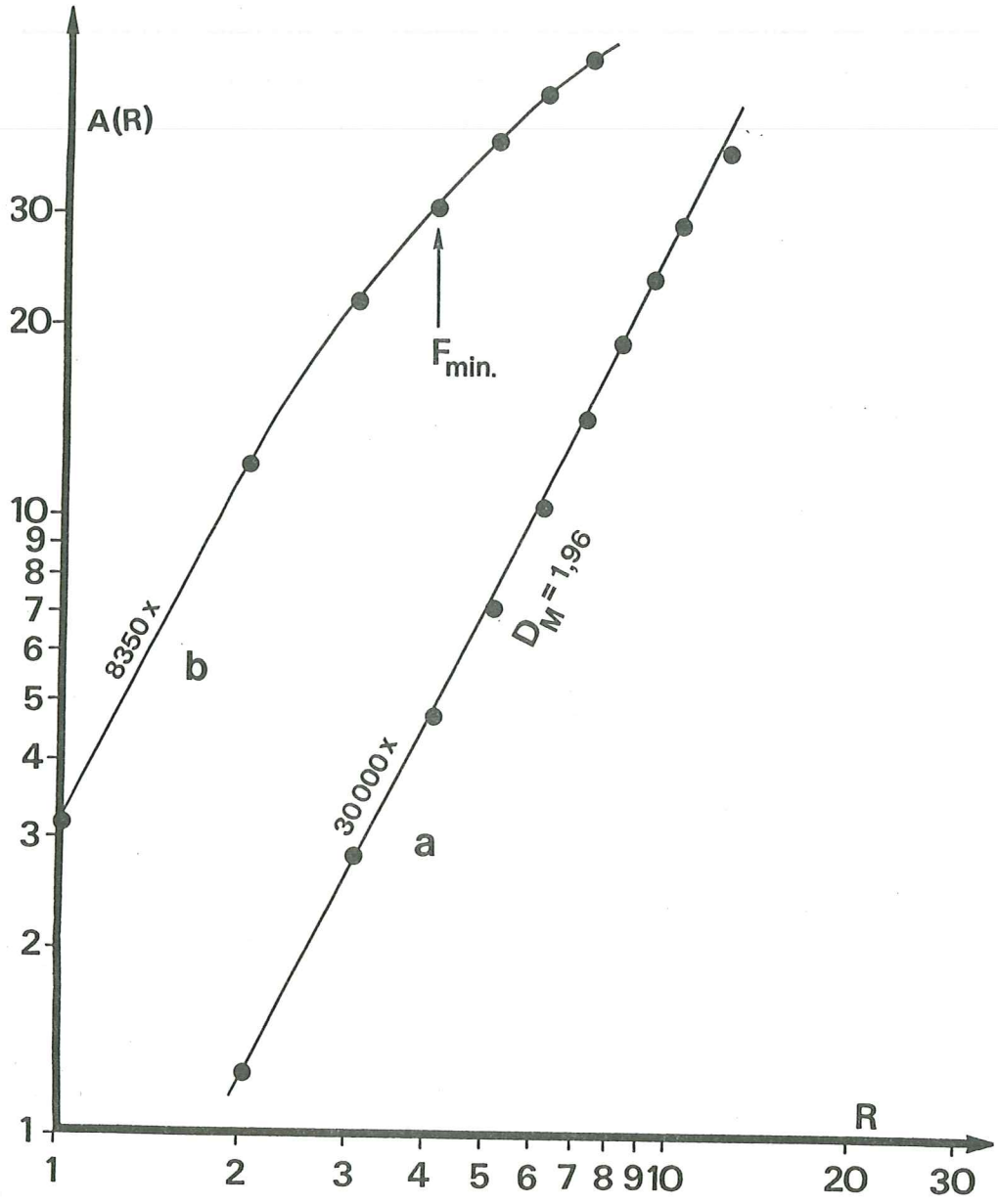


Figure 74 : Mesure de D_M sur P33 grandi 30000 fois (a) comparaison avec le grandissement 8350 fois (b).

que la valeur $D_M = 1,96$ est en bon accord avec la valeur $D_M \geqslant 2,00$ mesurée précédemment.

Tous les exemples que nous avons testés sont vérifiés dans une fourchette de ± 5%.

i.i. Domaine de validité

Les limites supérieures de cette méthode sont en général voisines du diamètre minimum de Feret.

L'exemple de la figure 74b compare les résultats obtenus sur un grandissement plus faible (8350 fois). Dans ce cas la majorité des masques couvre des surfaces **au-delà du diamètre minimum de Feret** (F_{min} sur la droite), la mesure enregistre un "défaut" de masse croissant, elle perd donc toute signification. Les points situés au-delà de la rupture de pente correspondant au minimum de Feret sont systématiquement éliminés du calcul de régression linéaire.

Vers les petites dimensions les travaux de B.H. KAYE (1978) ont montré que **l'ordre de grandeur de la particule élémentaire de l'agrégat constitue la limite inférieure.**

Les derniers masques dans notre analyse sont de l'ordre de grandeur des particules élémentaires : pour un grandissement des clichés de 23000 fois, le diamètre du masque le plus petit est de l'ordre de 1000 A (réel) ce qui correspond aux plus grosses particules des noirs analysés. Dans ces conditions la simple disposition des particules (et leur projection) peut impliquer une incertitude importante sur la variation de masse en fonction des derniers petits diamètres. Sur l'ensemble des analyses, on constate que les deux ou trois plus petites valeurs sont systématiquement décorrélées de la droite tracée dans la zone de validité. Pour cette raison elles sont systématiquement éliminées des droites de régression linéaires.

i.i.i. Mesures donnant lieu à la détermination de la dimension fractale D_M

Cette mesure a été faite pour chaque agrégat. La pente D_M

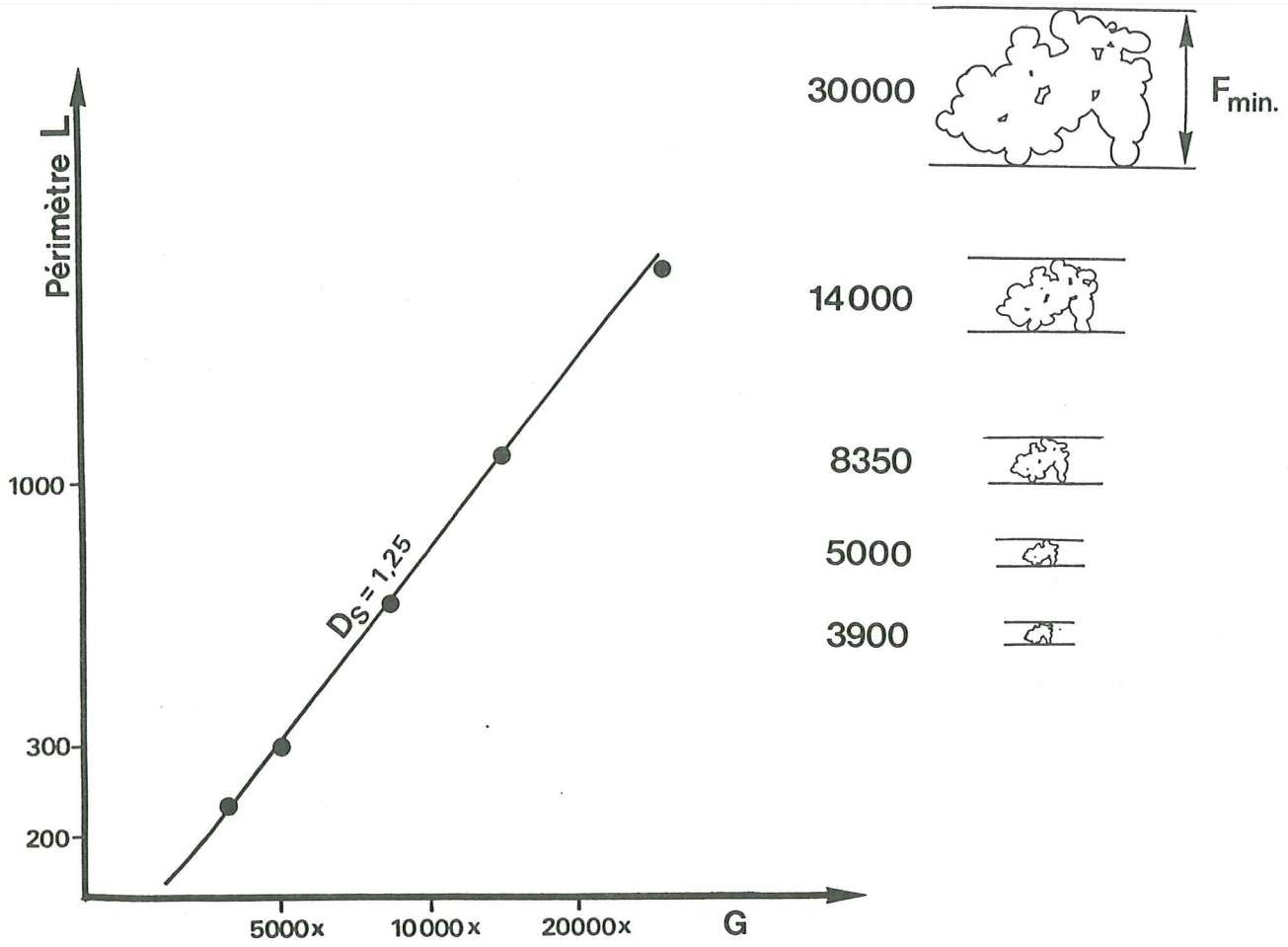


Figure 75 : Mesure de D_S par la méthode des grandissements variables.

de la droite :

$$\text{Log } A = D_M \text{ Log } R + k$$

est obtenue par une régression linéaire par les moindres carrés sur les points de la zone de fiabilité. La moyenne de toutes les valeurs mesurées sur les agrégats d'une même famille conduit à la "moyenne des D_M" (tableau 5 colonne 2).

Il est possible d'effectuer également une mesure statistique sur l'ensemble de la population en faisant pour chaque diamètre de masque, la moyenne des surfaces occupées par les agrégats d'une même population. De cette manière nous "reconstituons" statistiquement un agrégat moyen :

$$D_M = \text{Log } A \ / \ \text{Log } R$$

et nous obtiendrons la dimension fractale moyenne D_M.

2.3.3 Mesure de l'agrégat tridimensionnel

Le problème des structures tridimensionnelles mesurées en projection a été abordé par MANDELBROT (1977).

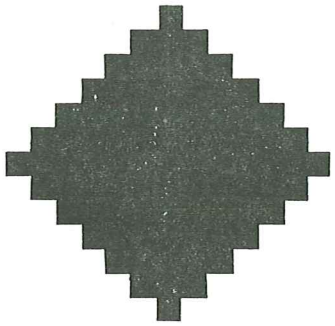
Dans l'étude des propriétés des ensembles possédant une dimension de HAUSDORFF, il montre quelle est la relation entre un tel ensemble et sa projection dans un espace euclidien donné.

Soit S un ensemble fractal de dimension D projeté le long d'une direction indépendante de S sur un sous-espace euclidien de dimension E_o. MANDELBROT énonce d'une façon empirique que la projection S* satisfait la relation :

$$\text{dimension } S^* = \min (E_o, D)$$

Il est donc possible d'atteindre selon cette relation la mesure de l'agrégat (3D) par sa projection sur le sous-espace $E_o = 2$ à condition que la dimension de sa projection soit : $D < 2$.

Faute de pouvoir vérifier si l'hypothèse de MANDELBROT est effectivement vérifiée dans ce cas, nous l'admettrons a priori, comme le font généralement les auteurs dans ce cas (WEITZ et HUANG, 1984) sur la base de raisonnements expérimentaux.



ω	a	R
0	1	0,50
1	5	1,26
2	13	2,03
3	25	2,82
6	85	5,20

Figure 76 : Aires successives (a) de l'élément structurant pour chaque itération (ω) et R rayon du cercle de même surface.

2.4 Mesure de la dimension fractale de surface D_S

2.4.1 Méthode des grandissements variables

Si l'on reprend les mesures effectuées au paragraphe 2.3.1 à différents grandissements et que l'on s'intéresse maintenant à l'extraction du périmètre, nous obtenons pour des grandissements croissants une résolution de plus en plus fine comme dans l'expérience originale de L.F. RICHARDSON (chap. 2, § 1.2.3). Si le contour possède une homothétie interne, cette longueur augmente avec la résolution suivant une loi de puissance en D_S. On obtient bien un effet figure 75 une droite qui indique que la dimension fractale D_S = 1,25.

2.4.2 Méthode par Fermeture/Ouverture

La méthode précédente est très longue. Nous avons développé une méthode plus rapide pour atteindre cette mesure à partir d'une seule image en utilisant des fonctions de morphologie mathématique.

Dans son principe cette méthode consiste à mesurer la variation du contour de l'objet après avoir effectué une série : Dilatation, Erosion, Erosion puis Dilatation (MATHERON, 1965, 1967 ; SERRA, 1969) à l'aide d'un élément structurant de taille croissante à chaque itération. L'élément structurant que nous avons retenu "B" (en notation ensembliste) est une forme simple en réseau carré, il est centré et relativement isotrope (fig. 76).

Si $F^B(X)$ est la Fermeture de l'ensemble "X" par l'élément structurant "B" et $O^B(X)$ l'Ouverture sur le même ensemble, "D" et "E" désignant les opérations duales de base de Dilatation et d'Erosion, alors une itération de notre programme s'écrit :

1) $F^B(X) = E^{\check{B}}(D^B(X))$

2) $O^B [F^B(X)] = D^{\check{B}}(E^B [F^B(X)])$

$\check{B}$ étant le transposé de l'élément structurant c'est-à-dire dans notre cas $\check{B} = B$ puisqu'il est centré,

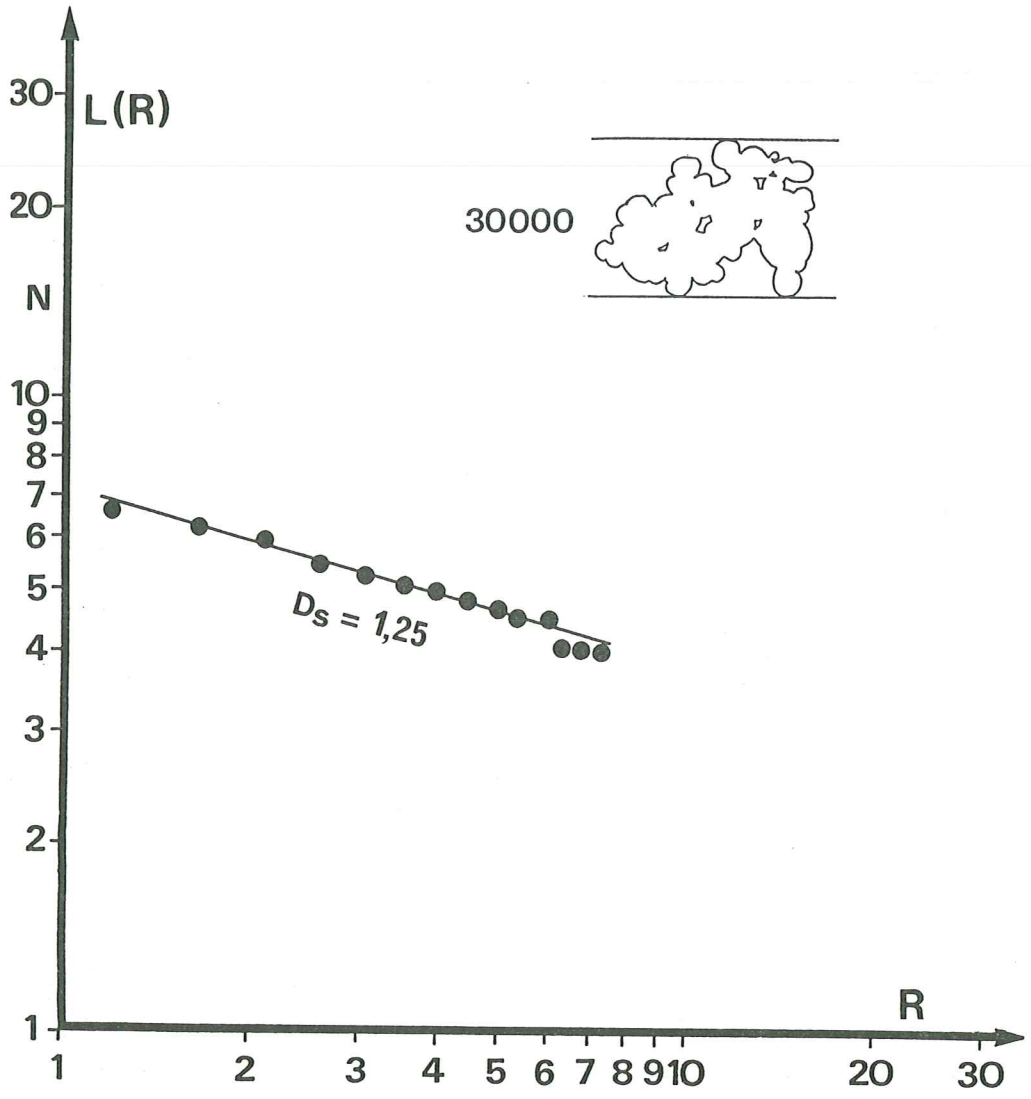


Figure 77 : Test de la méthode Fermeture/Ouverture : courbe Log L(R) = (1 - D_S) Log R .

3) la mesure est faite à chaque itération ω sur l'objet ainsi transformé. Une extraction L du contour de l'objet est opérée.

La mesure de la dimension de recouvrement qui se rapproche dans son principe de celle de MINKOWSKI est obtenue par la loi :

$$\text{Log } L = (1-D_S) \text{ Log } R$$

où R est le rayon du cercle de même surface calculé par la formule :

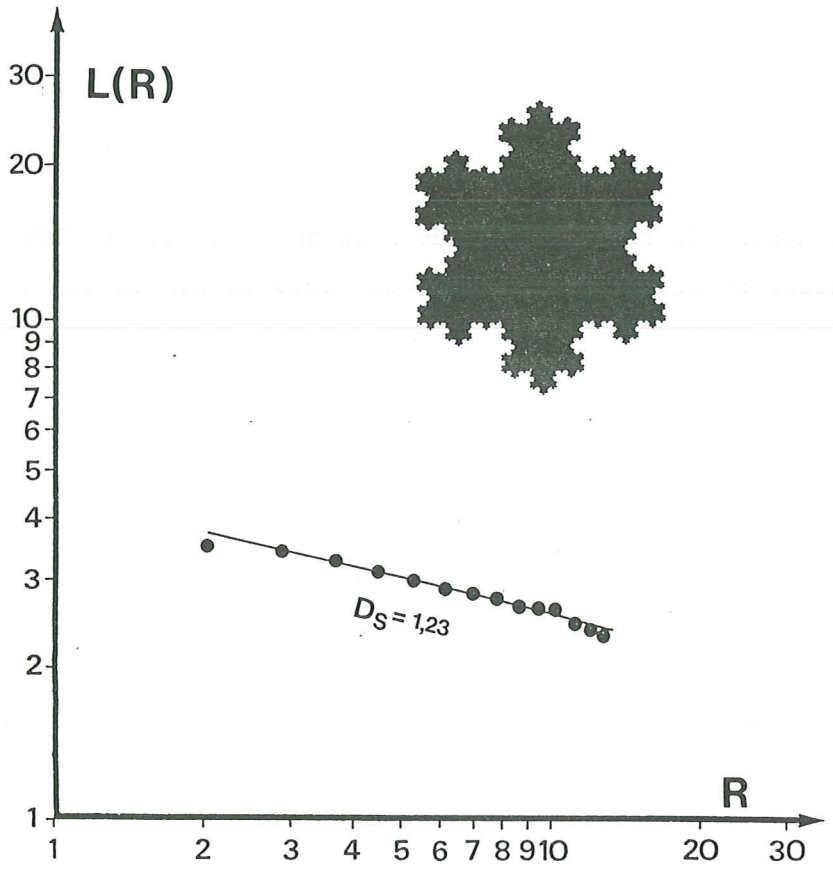
$$R = [\ (2\ \omega^2 + 2\ \omega + 1)\ /\ \pi\ ]^{\frac{1}{2}}$$

<u>Tests de la méthode Fermeture/Ouverture</u> : nous avons appliqué cette méthode sur l'un des grandissements (30000 fois) utilisé figure 75 (§ 2.4.1). La longueur L du contour en pixel est reportée en fonction de R. Nous constatons sur la figure 77 que la longueur L est bien une fonction en (1 - D) du rayon R et que D = 1,25. La concordance des résultats est excellente.

Nous constatons ici, comme dans la quasi généralité des mesures, qu'il existe un décrochement dans la courbe qui correspond aux éléments structurants de grand rayon, pour lesquelles la transformation crée trop de distorsions (par rapport à la méthode de MINKOWSKI). C'est la limite supérieure de validité de cette méthode. Elle reste de toute façon valable dans un domaine comparable à la méthode de FLOOK (1978).

Les autres tests ont consisté à mesurer des objets connus comme les courbes fractales régulières. La figure 78 montre le cas des courbes triadiques et quadriques de VON KOCH (respectivement D_S = 1,262 ET D_S = 1,500) que nous mesurons par la méthode Fermeture/Ouverture avec 3 et 4% d'erreur. Nous constatons que le décrochement se produit généralement à des valeurs de R d'autant plus faibles que la dimension fractale mesurée est élevée. Cette constatation nous permet de penser que notre méthode connaît ses limites à cause d'une trop forte Erosion qui "insularise" l'agrégat.

Il faut ajouter que quelle que soit la méthode, la mesure du contour est limitée par la variation relativement peu étendue des échelles d'invariance accessibles.



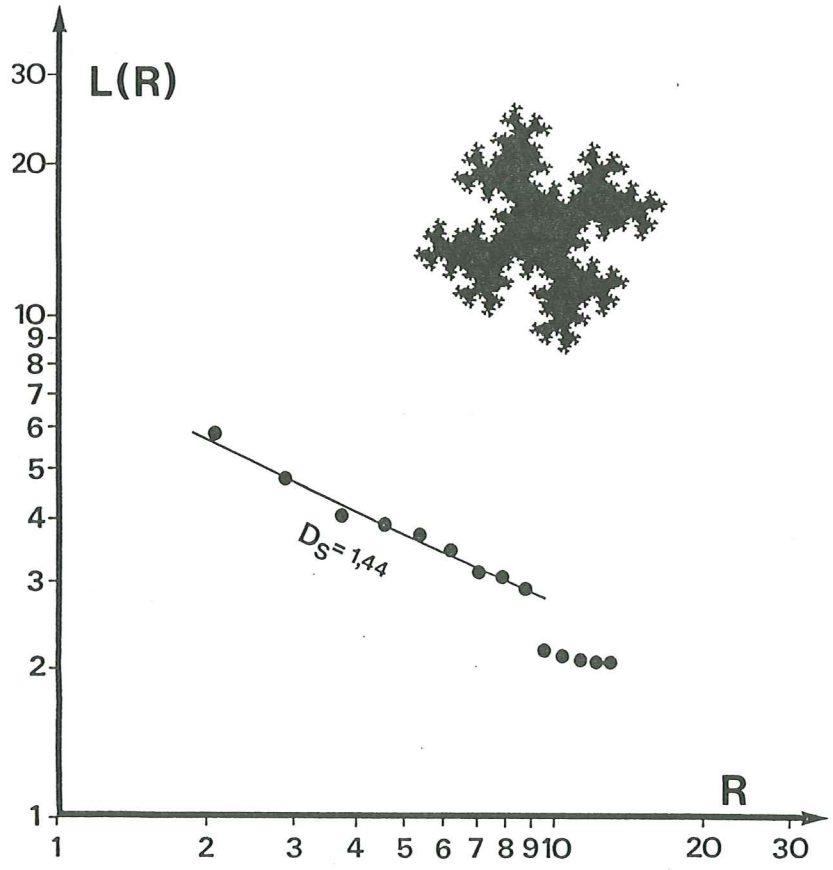


Figure 78 : Test de la méthode Fermeture/Ouverture sur les exemples des courbes triadique et quadrique de VON KOCH.

3. MESURES DES DIMENSIONS FRACTALES DES NOIRS D'ACETYLENE

Les différents types de noirs ont été représentés chacun par une population de 6 à 12 agrégats isolés. Cette représentation est statistiquement restreinte mais nous a permis d'avoir une première approche du problème, de connaître la validité des méthodes développées et d'obtenir des résultats déjà très cohérents comme nous allons le montrer.

3.1 Dimensions fractales de masse. Moyenne des dimensions

3.1.1 Analyse d'un agrégat

Le cliché 43 de la planche VIII présente un cas d'analyse. La régression linéaire de A en fonction de R, que l'on obtient dans ce cas n'est pas parfaitement linéaire. Elle tend vers une droite. Nous attribuons ce fait à la méthode de mesure et particulièrement à la projection ; en toute rigueur elle devrait se faire suivant une direction quelconque ce qui n'est pas tout à fait le cas. Cette direction est liée au dépôt de l'agrégat sur la membrane. Si sa forme n'est pas parfaitement "isotrope", cette direction n'est pas quelconque.

Le tableau 5 colonne 2 regroupe les moyennes des valeurs obtenues pour tous les agrégats de chaque échantillon. Les échantillons sont rangés du type V au type I ; nous avons rajouté P33 (moyenne sur 4 mesures).

3.1.2 Dimension fractale moyenne d'une population

Nous avons également effectué un autre type de moyenne directement sur les valeurs mesurées pour chaque taille de masque. Dans la mesure où les grandissements sont les mêmes (ou très voisins) nous obtenons alors la mesure d'un agrégat moyen et donc la mesure de **la dimension fractale de l'agrégat moyen** de l'échantillon considéré. Les valeurs prises en compte dans les deux cas sont les valeurs qui suivent la régression linéaire pour rester comparables. Les clichés 44, 45 et 46 de la planche VIII illustrent et donnent les courbes moyennes obtenues sur trois types de noir de D_M croissant : S70, Y50A

ECHANTILLON	FRACTALE de MASSE		FRACTALE de SURFACE	
	Moyenne des D_M	D_M moyenne	Moyenne des D_S	D_S moyenne
1	2	3	4	5
S70	1 1,55	1 1,46	2 1,77	2 1,77
Y50A	2 1,71	3 1,69	3 1,58	3 1,65
DENKA	2 1,69	2 1,64	1 1,83	1 1,85
Y50B	2 1,69	4 1,74	3 1,58	4 1,57
ENSAGRI	3 1,78	5 1,80	4 1,57	4 1,60
P33	1,90 à > 2,00	1,90	1,28	

Tableau 5 : Résultats des différentes mesures de dimension fractale.

et ENSAGRI. Les régressions linéaires sont obtenues avec des coefficients $r^2 > 99$. **Toutes ces droites montrent à la fois une bonne corrélation et un domaine d'invariance maximum qui n'est limité que par la taille de l'agrégat.** Un seul échantillon fait exception, DENKA, qui montre un domaine plus faible. Ceci tient à la représentation statistique.

D'ores et déjà, nous pouvons affirmer que tous les échantillons étudiés (du type I au type V) présentent une organisation fractale de masse.

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 5 colonne 3. On observe une différence qui peut être importante entre ces deux types de moyenne (S70). Cependant l'ordre de succession des échantillons les uns par rapports aux autres n'est pas changé. Nous les avons ordonnés de la dimension la plus faible à la plus élevée.

Nous contatons que cet ordre suit (à l'exception de DENKA) l'ordre microtextural des diamètres (L_2) de couches décroissants (type V à I)

3.2 Les dimensions fractales de surface

Nous avons obtenu comme précédemment une valeur de dimension fractale D_S pour chaque agrégat ainsi que la dimension fractale de l'agrégat moyen.

Les figures 79a-c montrent les cinq courbes de L en fonction de R, obtenues en coordonnées bilogarithmiques sur les "agrégats moyens". Comme précédemment les deux valeurs: la moyenne des D_S et la valeur D_S moyenne sont reportées dans le tableau 5 colonnes 4 et 5. Elles sont cette fois classées par ordre décroissant. On peut constater que dans le cas des surfaces, la moyenne des différentes valeurs de D_S ou la valeur D_S moyenne sont moins dispersées que précédemment.

Contrairement aux résultats de KAYE (1978), établis sur un noir de basse température, nous obtenons un **domaine d'invariance étendu et homogène.** Ceci montre que les noirs conducteurs se caractérisent par une **perte d'individualité des particules élémentaires.**

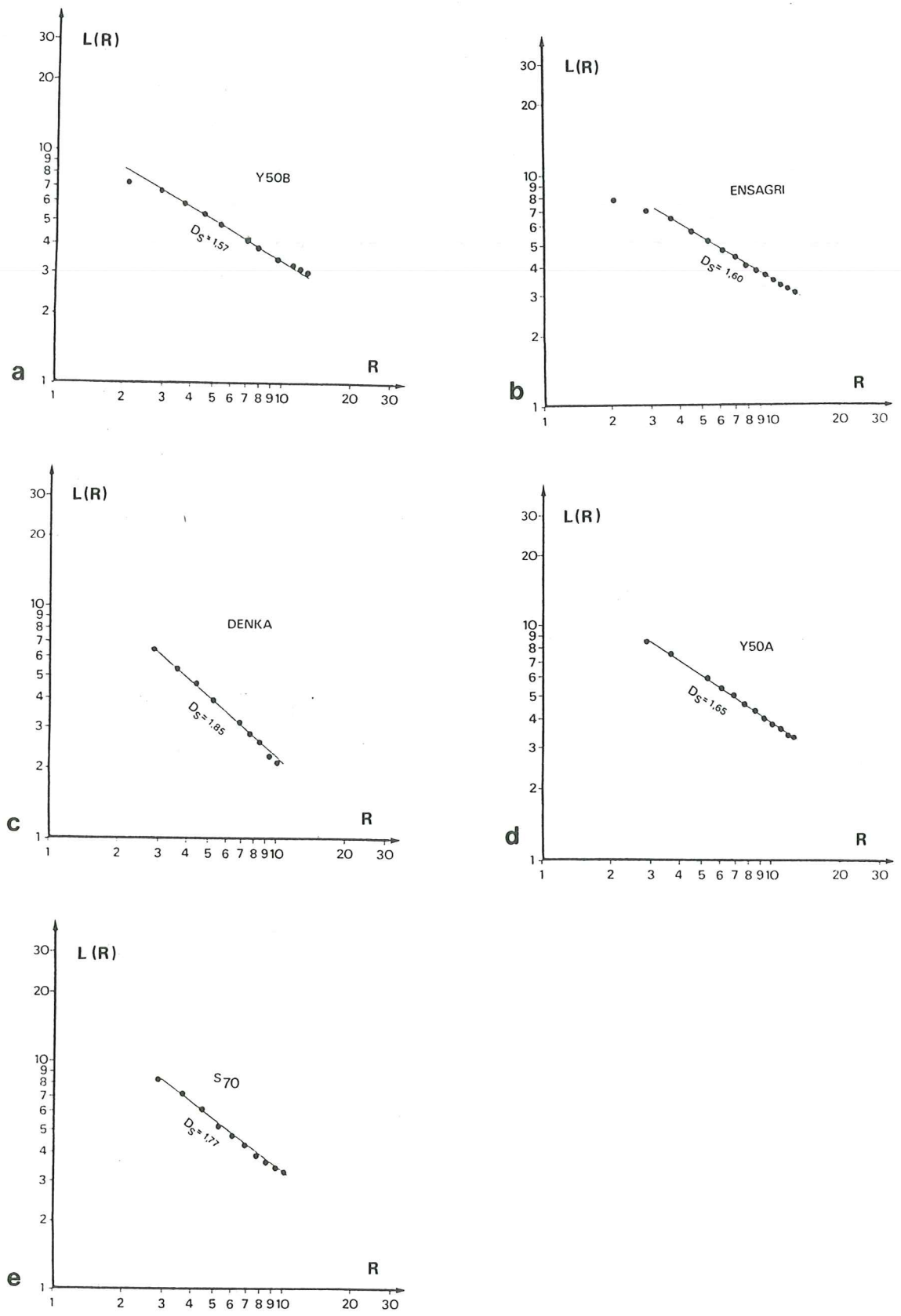


Figure 79 : Mesure de D_S moyen sur cinq échantillons types.

En effet B.H. KAYE (1978) ainsi que A.G. FLOOK (1978) ont montré que pour des dilatations d'ordre inférieur à la particule, on obtenait une valeur de dimension fractale **"texturale"** guidée par la forme euclidienne des particules et que au-delà se distinguait une dimension **"structurale"** liée au phénomène de l'agglomération. Nous rejetons cette distinction et ne prenons en compte que la seconde que nous appelons D_S.

CHAPITRE 4

DISCUSSION - CONCLUSION

1. MICROTEXTURE ET DIMENSION FRACTALE DE MASSE

Notre étude microtexturale (3e partie) nous a montré que la croissance de l'agrégat (texture à grande distance) passe progressivement d'un processus d'agrégation de particules concentriques à un processus de croissance directe (rediscuté en détail dans la partie VI-2). Il est donc très important d'avoir montré que **quel que soit le processus de croissance, par agrégation ou par croissance directe, l'agrégat conserve une répartition des masses caractéristique d'un objet fractal.**

Nous avons vu également (3e partie) que **la croissance à longue distance correspond à une mise en commun de couches de diamètre de plus en plus grand.** Il est donc tout aussi important d'avoir montré que **la dimension de HAUSDORFF (dimension fractale de masse) que l'on mesure varie avec l'élément fondamental de la microtexture : la couche, son diamètre et sa perfection.**

D'une manière plus précise, on peut dire que **les noirs qui possèdent une forte mise en commun des couches d'une particule à l'autre ont les dimensions fractales de masse les plus faibles. Cette dimension est d'autant plus faible que le diamètre de la couche et sa perfection sont élevés.** En revanche les noirs à texture classique (petites couches de 8-10 Å) forment un groupe pour lequel la dimension fractale est élevée. **La dimension serait selon toute attente d'autant plus forte que le diamètre des particules est élevé.** C'est ce que nous avons déjà observé sur le noir thermique P33 pour lequel $D_M > 1,9$. Si les diamètres de particules sont élevés, la mise en commun des couches est très faible ce qui correspond à des coefficients de collage faibles c'est-à-dire des dimensions fractales élevées comme le montre les modèles théoriques de SANDER et WITTEN (1981).

Cette relation entre microtexture et dimension fractale de masse nous semble un des résultats les plus intéressant de nos mesures. **L'abaissement de D_M lorsqu'il y a mise en commun des couches traduit quantitativement la corrélation orientationnelle des couches d'une particules à l'autre, ou si l'on préfère la persistance d'une**

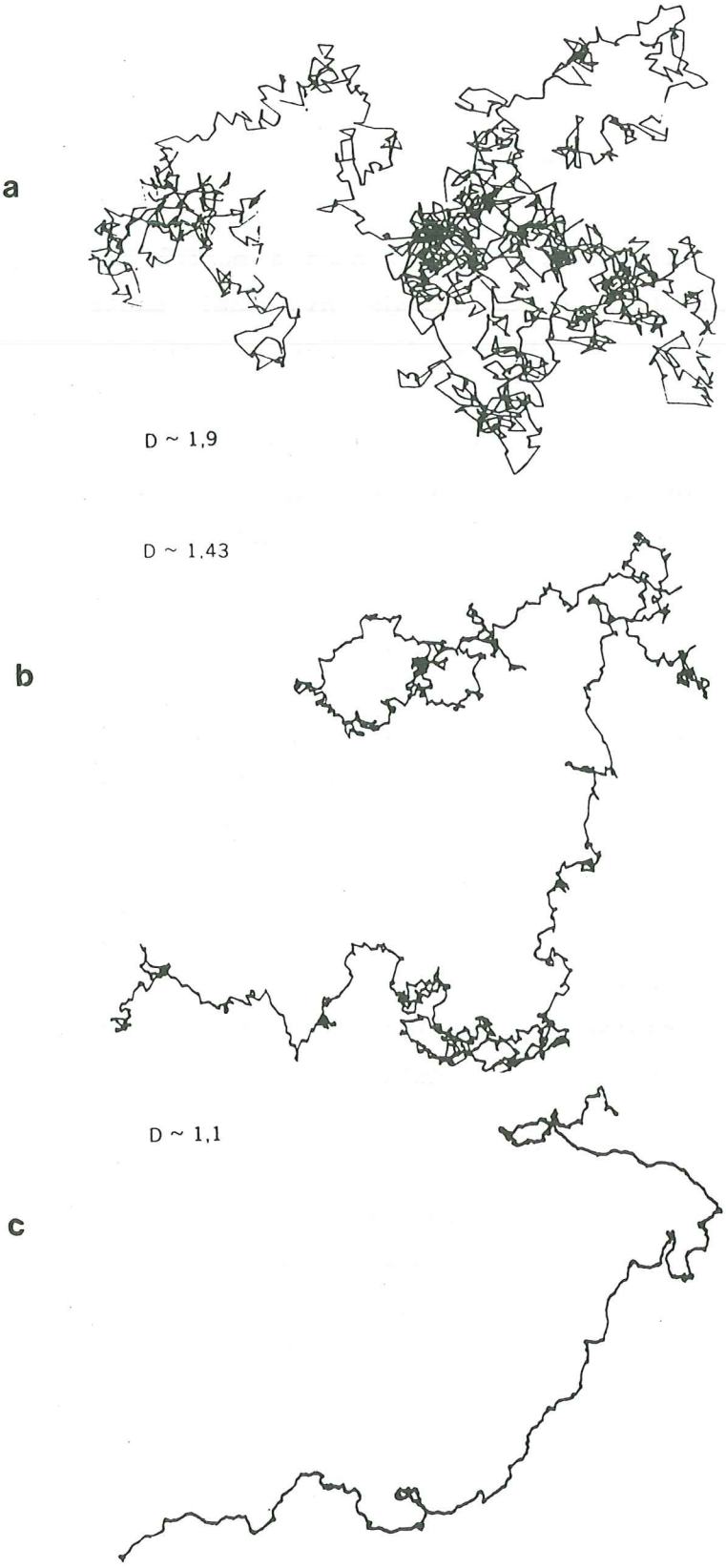


Figure 80 : **"Vols Browniens persistants"** : llustration de l'augmentation de la corrélation (ou persistance) entre un mouvement et celui qui l'a précédé :

a.Exemple de "vol brownien à peine persistant" très proche du mouvement brownien réel pour lequel D = 2.

b.Vol fractionnaire moyennement persistant

c.Très persistant.

orientation de croissance. Ceci n'est pas sans rappeler l'abaissement de la dimension fractale dans les "vol browniens" (MANDELBROT, 1977), c'est-à-dire dans les marches aléatoires ou la direction de chaque mouvement dépend de la direction du (ou des) mouvement(s) précédent(s). Si la corrélation (persistance) est nulle, on retrouve un mouvement brownien classique, dont la dimension fractale est 2, comme le montre la figure 80a. A mesure que la corrélation des mouvements augmente, la trajectoire devient de moins en moins tortueuse et la dimension fractale s'abaisse. C'est ce qu'illustre les deux représentations de la figure 80b et c.

2. DIMENSION FRACTALE ET PROPRIETES

Les dimensions fractales de masse et de surface donnent directement accès à la manière dont la masse et le contour des agrégats emplissent l'espace qui leur est offert. La dimension fractale de masse est naturellement corrélée - on vient de le voir - à l'organisation interne du matériau et aux propriétés qui seront liées à cette organisation, telle que la conductivité par exemple. En revanche, la dimension fractale de surface est naturellement le paramètre qui devrait dominer dans les échanges (de matière, d'énergie) de l'agrégat avec son environnement. Dans les applications qui dépendent à la fois des propriétés intrinsèques et des échanges avec l'environnement, on peut donc s'attendre à voir intervenir les deux paramètres. C'est ce que nous développerons dans la sixième partie, relation structures/propriétés.

3. DIMENSION FRACTALE ET FORME

Nous avons cherché à établir les relations entre D_M et D_S. Comme le montre la figure 81, les deux paramètres varient en sens opposés. Autrement dit, **les agrégats les plus compacts ou les plus homogènes sont également ceux dont la surface est la plus lisse et, inversement les agrégats les plus linéaires sont également ceux dont la surface est la plus "tortueuse".** La raison de ce comportement n'est pas évidente. Il est cependant proche du comportement obtenu

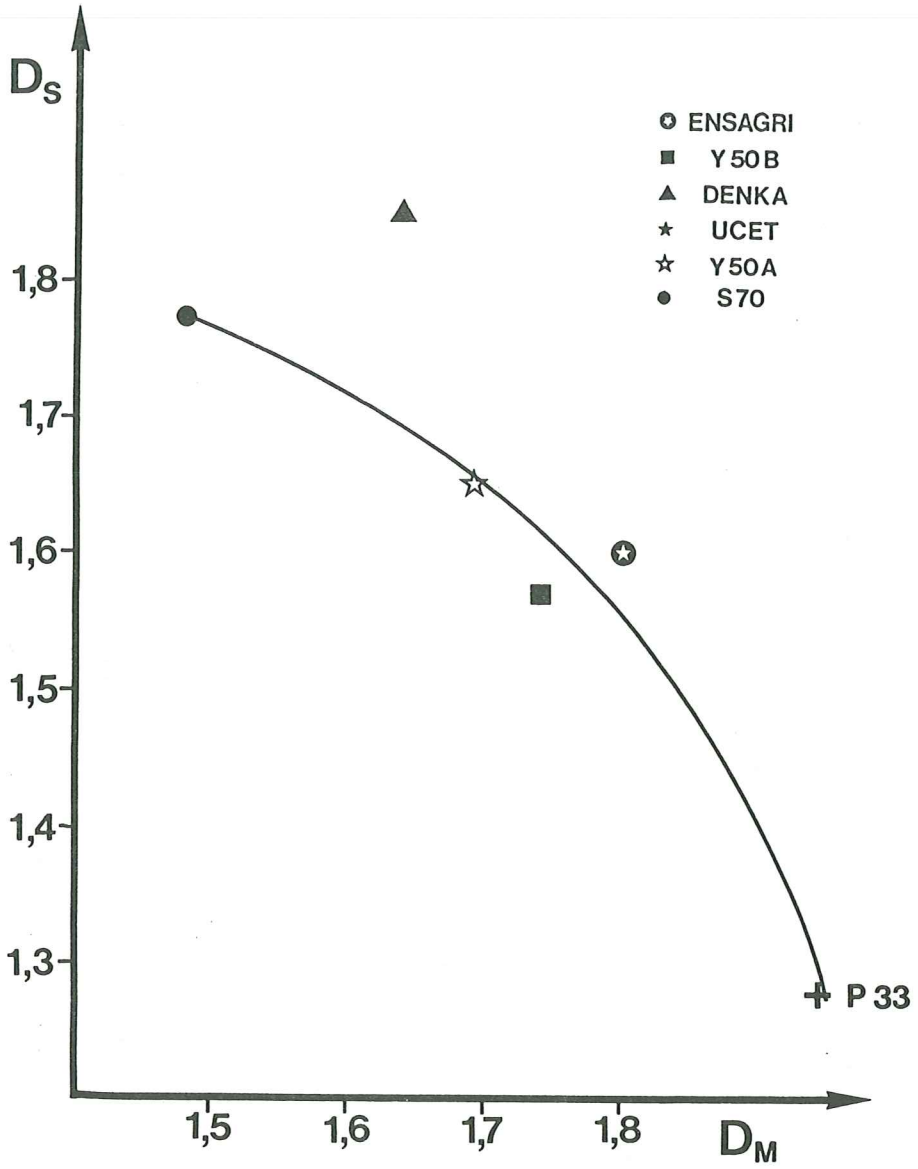


Figure 81 : Anticorrélation de D_M et D_S.

lors de la variation du coefficient de collage dans les processus d'agrégation. On sait en effet qu'une diminution du coefficient de collage dans les processus d'agrégation conduit à des dimensions fractales de masse de plus en plus élevées et donc à des agrégats de plus en plus compacts (MEAKIN, 1983). Cette évolution ne fait que traduire le fait que, à mesure que le coefficient de collage augmente, les nouvelles particules se collant à un agrégat en croissance ont une probabilité de plus en plus grande de pénétrer dans les anfractuosités les plus profondes sans se faire "happer" par les parois de ces anfractuosités. Parallèlement, la rugosité de surface de l'agrégat devient de moins en moins ample.

Ceci nous conduit à déduire un **modèle de forme original** des agrégats :

- le noir type V est un agrégat peu ramifié (D_M faible) qui possède une surface très "rugueuse" ou très contournée (D_S élevée),

- le noir type I est par contre très ramifié (D_M élevé) il possède une surface plus "lisse" (D_S faible).

Comme nous le montrerons dans la discussion générale (6e partie) la double caractéristique de l'agrégat assez ouvert, peu ramifié et possédant une forte "rugosité" de surface apparaissent comme les caractéristiques texturales idéales dans l'application des masses cathodiques de piles Leclanché (résistance interne par exemple).

CINQUIEME PARTIE

RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Dans un champ magnétique H_o, un électron possède un moment magnétique qui peut prendre deux orientations possibles. A ces deux orientations correspondent deux énergies magnétiques, différentes d'une valeur de ΔE :

$$\Delta E = g \beta H_o$$

où g est le facteur de décomposition spectrale* et ß le magnéton de Bohr.

En donnant au système une énergie magnétique de fréquence égale à :

$$\nu_o = \frac{\Delta E}{h} = \frac{g \beta H_o}{h}$$

on provoque des transitions entre les deux états. Ceci est réalisé grâce à une onde hyperfréquence (h.f.). On mesure alors le spectre d'absorption d'énergie correspondant au renversement des moments magnétiques des spins.

Dans les montages expérimentaux la fréquence de l'onde est maintenue constante et c'est le champ H_o qui varie. En enregistrant les courbes d'absorption de puissance on observe un maximum qui correspond à la résonance : lorsque le champ H est voisin de H_o il peut se produire des transitions et l'absorption n'est pas nulle.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) nous permet ainsi d'accéder à plusieurs grandeurs pour caractériser certaines propriétés électroniques des noirs de carbone.

1. LA SUSCEPTIBILITE PARAMAGNETIQUE : χ_p

En l'absence d'effet de peau, **l'aire comprise sous la courbe d'absorption de puissance P(H)** (primitive de la courbe expérimentale $\frac{dP}{dH}$) **est proportionnelle à la susceptibilité paramagnétique** de l'échantillon irradié (POOLE 1967).

---

* qui vaut 2,0023 pour l'électron libre.

L'étude de la variation de χ_p en fonction de la température de mesure (78°K < T < 293°K) permet de déterminer si le paramagnétisme suit la loi de Curie (cas des spins localisés) ou si il suit la loi de Pauli (cas des spins diffusants). Dans le premier cas le paramagnétisme varie avec la température, dans le deuxième cas il en est indépendant.

2. LE FACTEUR DE DECOMPOSITION SPECTRALE : g

La position de raie permet de déterminer le facteur de décomposition spectrale g. Nous verrons dans le deuxième chapitre comment ce facteur varie en fonction de la préparation dans le cas des carbones (à cause de leur anisotropie), puis nous verrons sa variation en fonction du degré d'organisation (V-2 § 2.2.).

3. LA LARGEUR DE RAIE : S_F

Elle est reliée aux temps de relaxation qui caractérisent les échanges d'énergie entre le spin et son environnement c'est-à-dire : interactions spin-réseau (T_1) ou les interactions spin-spin (T_2). Il existe de nombreux facteurs susceptibles d'agir sur la largeur de raie que nous rediscuterons en commentant les résultats (effet oxygène, présence de protons).

Dans le cas d'un conducteur - où nous nous trouvons - la largeur de raie pourra être reliée grâce à la théorie de DYSON (1955), à une estimation de la conductivité de nos échantillons.

4. INTERET DE LA METHODE

Ce bref exposé des grandeurs accessibles par RPE nous montre déjà le grand intérêt de cette technique en complément à la microscopie électronique : notamment en ce qui concerne le lien entre les paramètres structuraux que nous avons étudiés dans la troisième partie et les propriétés électroniques de ces noirs "conducteurs".

Quelle est la loi de paramagnétisme et comment varie-t-elle en fonction de la structure des différents types ?

Sont-ils de bons conducteurs, peut-on estimer la délocalisation des porteurs et avoir une idée de la conductivité en fonction de la structure et de la microtexture ?

Pour répondre à ces questions, il nous faut dans un premier temps discuter les différents aspects du phénomène de résonance paramagnétique des porteurs de charges dans le cas des carbones (chap. 2.1). Nous définirons ainsi la signification des grandeurs qui nous sont accessibles dans le cas des noirs.

Dans le chapitre 2.2. une étude bibliographique nous permettra de montrer, en comparaison, les variations des grandeurs RPE dans le cas des autres noirs de carbone.

Enfin nous aborderons les résultats (chapitre 3) après avoir insisté sur le mode de préparation et son importance pour limiter les effets parasites.

CHAPITRE 2

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1 LE PHENOMENE DE RESONANCE DANS LES CARBONES CONDUCTEURS

Le phénomène résonantiel dans les carbones est diversement compliqué par la forme de l'échantillon (monocristal, poudre) et par sa conductivité. Ces deux facteurs varient avec la structure cristallographique du carbone et varient au cours de la graphitation (TT). Pour simplifier la présentation trois cas seront décrits : **le monocristal de graphite** et le cas des échantillons en **poudre à grains monocristallins** et **polycristallins***. Dans le troisième paragraphe les noirs de carbone seront comparés aux deux premiers.

1.1 Le cas du monocristal de graphite

La résonance dans le cas du graphite est due aux électrons π . Elle suit la loi de Pauli. Les orbitales ont un très fort recouvrement. Il s'agit de porteurs de charge qui se délocalisent dans le plan du feuillet graphitique en occupant des niveaux d'énergie proches du niveau de Fermi. La forte conductivité du graphite est due à un nombre de porteurs faibles mais fortement délocalisés et de mobilité très élevée :

$$\sigma = N e \mu$$

où N est le nombre de porteurs ($\sim 10^{-4}$ porteurs par atome) et μ la mobilité ($\sim$ 100 fois la valeur des métaux usuels).

Ainsi, le graphite va pouvoir montrer un effet de peau comme nous allons le voir dans le prochain paragraphe. La forme de sa raie d'absorption en sera modifiée (forme dysonienne). Par ailleurs, comme beaucoup d'autres propriétés le temps de relaxation T_2 et le facteur g sont des propriétés anisotropes dans le graphite. Nous discuterons ensuite chacun de ces aspects.

---

* Les cas intermédiaires ont été traités par DELHAES et MARCHAND (1968).

1.1.1 Effet de peau

Lorsqu'un conducteur est soumis à un champ électromagnétique de haute fréquence, ce champ ne pénètre que sur une faible épaisseur à la surface du conducteur :

$$\delta = \left[\frac{2}{2\pi\mu\sigma\nu} \right]^{1/2}$$

où σ est la conductivité, ν la fréquence de l'onde et $\mu \sim \mu_o = 4\pi 10^{-7}$. La résonance magnétique des spins électroniques porteurs dans un conducteur soumis à un champ statique H_o et à un champ haute fréquence (9 à 10 GHz) $H_1 \cos(2\pi\nu t)$ perpendiculaire à H_o ne concerne que les électrons qui se trouvent dans l'épaisseur de peau.
Or les porteurs diffusent, de sorte qu'un électron n'est soumis à l'onde h.f. que pendant un temps T_D dont l'expression sera développée au chapitre 3, paragraphe 4.3.

1.1.2 Forme de raie dysonienne

Le déphasage des composantes d'absorption et de dispersion de l'onde complexe produit une asymétrie de la raie qui a été définie par DYSON (1955) comme une des caractéristiques des solides conducteurs. L'analyse numérique du signal (FEHER et KIP, 1955) montre que la forme de la raie d'absorption $\frac{dP}{dH_o}(H_o)$ où P est la puissance absorbée dépend des valeurs relatives de T_D et de T_2, le temps de relaxation spin-spin (la théorie et l'expérience prévoient que dans les métaux $T_1 = T_2$, ce fait a été vérifié dans le cas du graphite (PACAULT et UBERSFELD, 1965).

La conductivité du graphite est une propriété anisotrope ($\sigma_{//} / \sigma_{\perp} \sim 10^3$ à 10^4*) et de fait SINGER et WAGONER

---

* Les symboles "//" et "$\perp$" s'entendent parallèle et perpendiculaire à c.

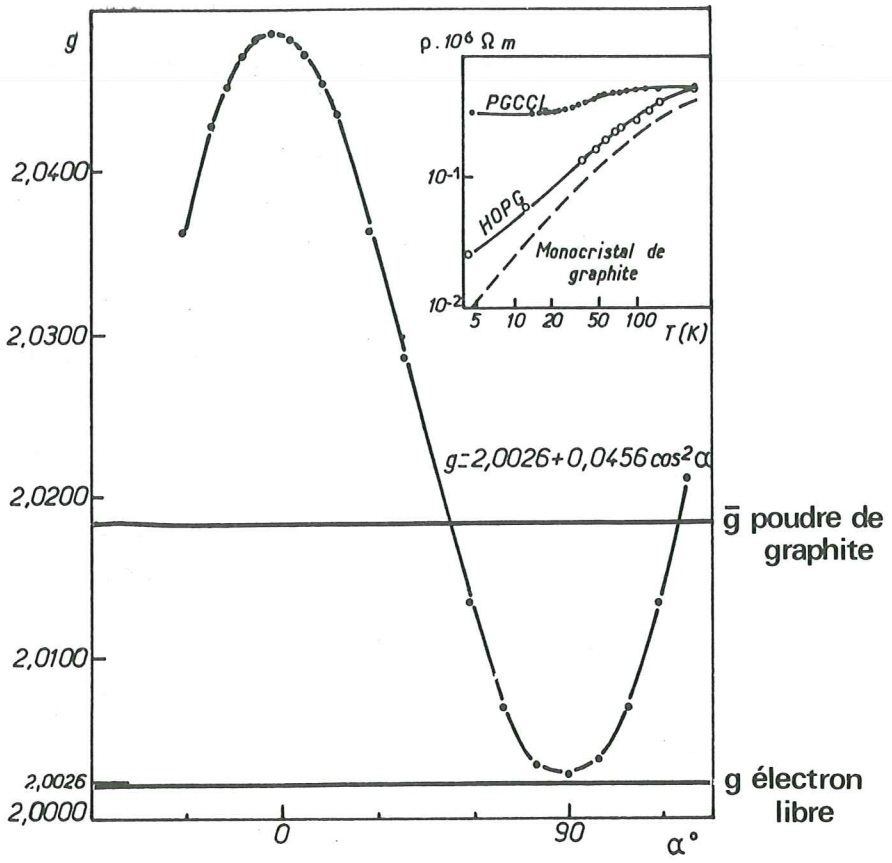


Figure 82 : Variation de g d'un monocristal de graphite HOPG en fonction de α l'angle entre H_o et l'axe c. En encart est donnée la variation de la résistivité ρ en fonction de la température absolue T pour le monocristal de graphite naturel, pour HOPG et PGCCL (pyrographite Le Carbone Lorraine) d'après CARMONA et al. (1979).

(1962) ont montré que l'effet de peau dépend de l'orientation du monocristal dans le champ magnétique statique H_o ($\delta_\perp \sim 5\ \mu m$ et $\delta_{//} \sim 500\ \mu m$, DELHAES et MARCHAND, 1968).

1.1.3 Anisotropie de "g" et de "T_2"

L'orientation cristallographique du monocristal (repérée par rapport au champ magnétique statique H_o) induit une variation des grandeurs mesurées. Le facteur g et le temps de relaxation spin-spin T_2 sont des tenseurs de rang 2 dont les axes principaux sont orientés parallèlement et perpendiculairement aux couches aromatiques. Ces deux grandeurs peuvent donc s'exprimer en fonction de l'angle α existant entre H_o et l'axe c du monocristal :

$$g = g_\perp \sin^2 \alpha + g_{//} \cos^2 \alpha$$

$$\frac{1}{\gamma T_2} = \frac{\sin^2 \alpha}{\gamma T_{2\perp}} + \frac{\cos^2 \alpha}{\gamma T_{2//}}$$

où γ est le rapport gyromagnétique de l'électron. La figure 82 (tirée de CARMONA et al.,1979) illustre la variation de g_{exp} en fonction de α dans le cas du monocristal HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, Union Carbide Co.).

La mesure de l'anisotropie en fonction de la température montre que les deux facteurs $(g_{//} - g_\perp)$ et $(1/\gamma T_{2//} - 1/\gamma T_{2\perp})$ augmentent lorsque la température diminue (CARMONA et al.,1979).

Un exemple de spectre dérivé (de la courbe d'absorption) obtenu sur un monocristal de graphite est donné figure 83a.

1.2 Le cas des carbones conducteurs en poudre

Le cas des poudres se complique par rapport au cas du monocristal. Si on considère d'abord une poudre formée de grains monocristallins, on va voir apparaître un **effet de distribution.** Si on considère ensuite que chaque grain est "polycristallin", suivant

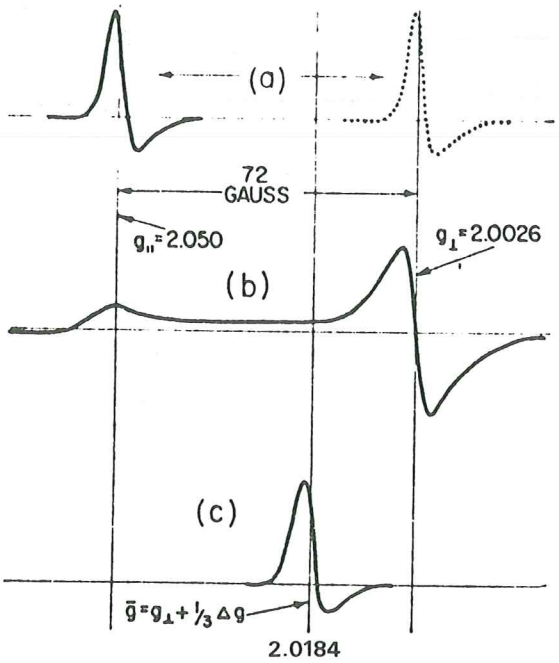


Figure 83 : Schéma résumant les trois cas de figures décrits.

- **a** Le monocristal de graphite.
- **b** La poudre monocristalline présentant un effet de distribution.
- **c** La poudre parfaitement polycristalline où se produit la moyennisation ainsi qu'un effet de peau.

la distribution des "cristallites" ou mieux des empilements de couches dans le grain, on aura ou non un **effet de moyennisation** dans l'espace réel.

Ce sont ces deux effets qui apparaissent dans les poudres de carbone conducteur que nous allons discuter maintenant.

1.2.1 Effet de distribution

Prenons d'abord l'exemple du graphite en poudre dilué dans la paraffine. Dans ce cas chaque grain est isolé électriquement ; d'autre part, il est possible d'obtenir ainsi, une orientation isotrope des grains dans l'échantillon analysé.

Dans une telle poudre chaque grain réagit comme un petit monocristal. Suivant son orientation il aura une position de raie en champ et un temps de relaxation T_2 propre (DELHAES et MARCHAND, 1968). Le spectre aura une forme caractérisée par la distribution de toutes les raies individuelles. Dans le cas considéré, le signal dérivé représenté figure 83b s'étale entre les deux extrêmes : $g_{//} = 2{,}0500$ et $g_{\perp} = 2{,}0026$. Il s'agit du cas le plus simple : l'effet de distribution de raies symétriques (sans effet de peau) dû à une orientation isotrope des grains.

Si l'orientation des grains n'est plus isotrope mais présente une direction préférentielle la distribution en sera modifiée.

Si la taille des grains augmente de manière à ce qu'un effet de peau apparaisse, le signal sera caractérisé par la distribution de raies "dysoniennes".

1.2.2 Effet de moyennisation

Dans le cas des noirs de carbone le grain* est lui-même une distribution spatiale d'empilements de couches : le grain est

---

* Il faut considérer le "grain" comme l'espace réel à l'intérieur duquel les porteurs sont susceptibles de se délocaliser. On verra que dans les agrégats de noirs de carbone le contact d'un agrégat à l'autre n'est pas une barrière de potentiel suffisante pour arrêter la diffusion. Le grain est plus étendu.

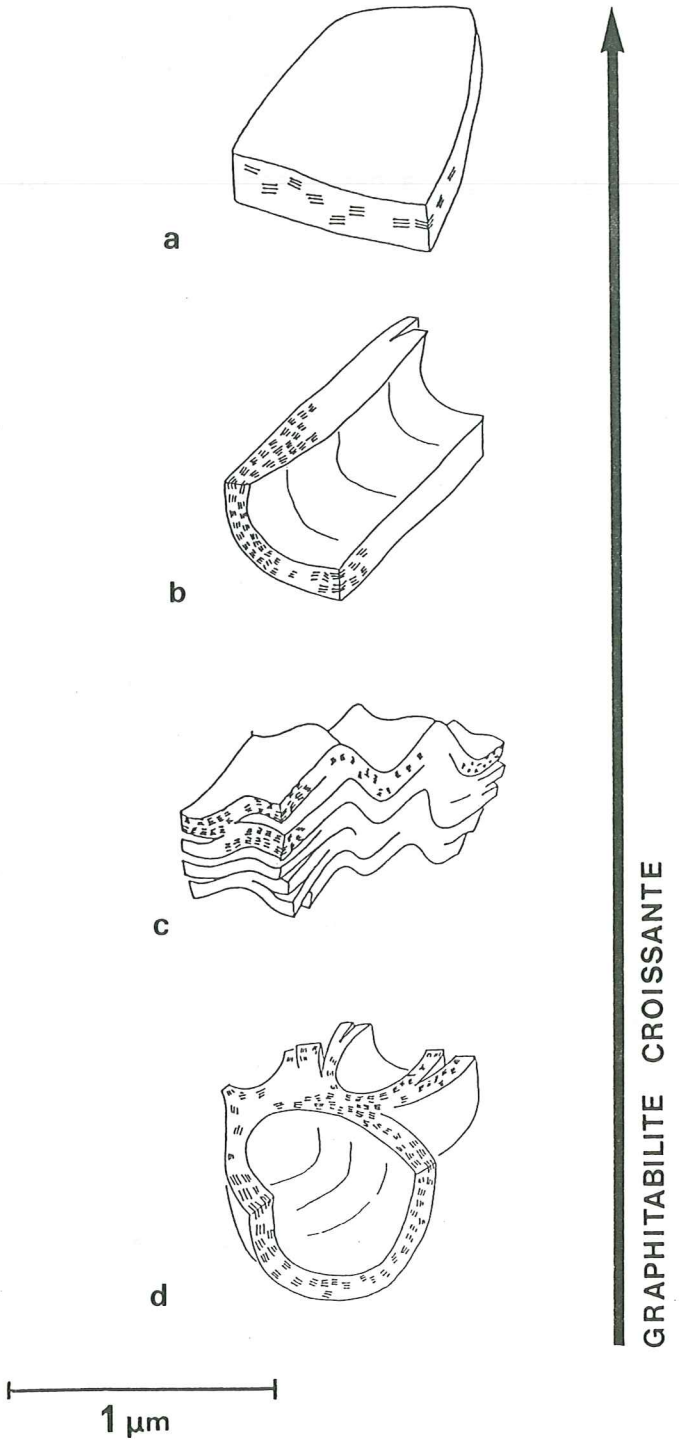


Figure 84 : Modèles des textures des grains de cokes graphitables et partiellement graphitables donnés par BOURRAT et al. 1986 : la distribution spatiale des empilements très anisotrope dans les cokes graphitables devient sphérique à des échelles de plus en plus faibles au fur et à mesure que la graphitabilité décroît.

"polycristallin". Dans ce cas SINGER et WAGONER (1963), ARNOLD et MROZOWSKI (1968) ont montré que le contact entre les empilements est grand : les électrons diffusent dans tout le grain et passent à travers un grand nombre d'empilements entre deux renversements de spins.

L'orientation spatiale des empilements à l'échelle du grain est aléatoire, la valeure expérimentale de g est la moyenne $\overline{g}$ du tenseur de g. De même, la largeur de raie est la largeur $\overline{S}_F$ moyenne.

"Il y a moyennisation par mouvement dans l'espace réel sur toutes les orientations des empilements du grain dans le champ magnétique statique" (CARMONA et DELHAES, 1979).

La dérivée de la courbe d'absorption, figure 83c est une raie fine, asymétrique par effet de peau, dont la position en champ est définie par $\overline{g}$.

Ajoutons que dans le cas des carbones non complètement graphités, $g_{//}$ est une fonction croissante de TT au cours de la graphitation alors que $g_{\perp}$ reste proche de g de l'électron libre. $g_{//} - g_{\perp} = \Delta g$ croit donc avec TT. De même $\overline{g}$ sera de plus en plus proche de $\overline{g} = 2{,}0184$ avec des TT croissant.

Par ailleurs, cette raie peut être symétrique si la taille des grains est inférieure à la profondeur de pénétration.

Enfin le grain "polycristallin" peut être fortement anisotrope c'est par exemple le cas des cokes graphitables

En effet, nous avons montré (BOURRAT et al. 1986) que dans un coke graphitable broyé en poudre avec une granulométrie d'environ 1 μ m ces grains se présentent comme des lamelles très fortement anisotropes (fig. 84a). Nous avons également montré que pour des cokes moins graphitables la symétrie d'orientation des empilements dans le grain est cylindrique à cette même échelle (b). Pour des cokes de moins en moins graphitables cette symétrie devient sphérique à des échelles de plus en plus faibles (c, puis d).

Dans le cas des grains polycristallins fortement anisotropes et sans contact électrique entre eux, la raie montre un effet de distribution. La figure 85 tirée de ESTRADE et al. (1975) montre parfaitement la convolution de la distribution du facteur g et de la largeur de la raie :

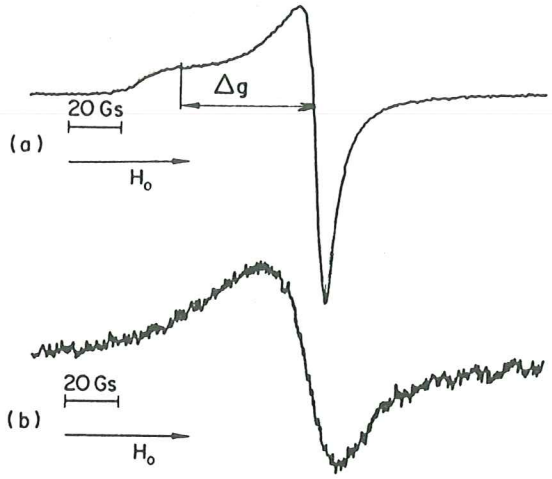


Figure 85 : Spectres de poudres où se produit une distribution Δ g.

a. Dans le cas d'une raie fine.

b. Dans le cas ou la largueur de raie est du même ordre de grandeur que l'anisotropie (ESTRADE et al. 1974).

a) représente le cas où la largeur de la raie est inférieure à Δg l'anisotropie ($g_{//} - g_{\perp}$),

b) le cas où la largeur de raie est du même ordre de grandeur. Dans ce cas Δg n'est plus accessible directement. Il faut alors établir une hypothèse de distribution et comparer les courbes expérimentales aux courbes théoriques recalculées, ce qui a été fait par SIMON et al. (1977) sur les cokes d'anthracènes.

On perçoit ainsi que suivant la préparation et le type de carbone mesuré les grandeurs expérimentales $\overline{g}$, $\overline{S}_F$ ainsi que la forme et l'asymétrie du signal varient considérablement et change de signification.

Nous allons voir maintenant que les noirs de carbone se présentent dans le cas favorable.

1.3 Les noirs de carbones

Les noirs se comportent comme des poudres dans lesquelles chaque grain peut être considéré comme "polycristallin", où la distribution des empilements est isotrope et où la moyennisation se produit parce qu'il y a contact entre les empilements.

De plus, il est observé depuis longtemps (COLLINS et al. 1959) que les noirs forment des mottes ce qui déforme la raie en la rendant asymétrique*. La figure 86 montre l'exemple donné par SINGER et Wagoner (1962) d'un noir Lampblack.

- Dans le premier cas le noir est tassé, la raie (dérivée) est asymétrique (spectre du haut).

- Dans le deuxième cas la poudre est dispersée la raie devient symétrique (spectre du bas).

Nous pourrons utiliser ainsi **deux modes de préparation** pour étudier les noirs. Soit nous les étudierons en **poudre dispersée** ce qui supprime l'effet de peau et simplifie le calcul de g et de χ_p, soit nous les étudierons en poudre tassée auquel cas nous aurons accès aux grandeurs mesurées dans les conducteurs massifs, T_D et σ .

---

* Les mottes limitent la pénétration de l'onde par effet de peau et entraîne une déformation asymétrique de la raie (voir V-3 § 4.5., théorie de Dyson).

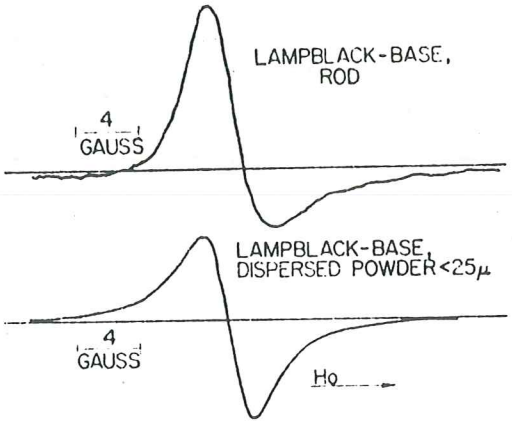


Figure 86 : Effet des mottes d'agrégats sur l'asymétrie du signal dérivé. En haut signal obtenu sur le noir tassé en cylindre, en bas en poudre dispersée (SINGER et WAGONER, 1962).

2 VARIATIONS DES GRANDEURS RPE DANS LES CARBONES ET LES NOIRS DE CARBONE

2.1 La susceptibilité χ_p et le facteur g dans les carbones

2.1.1 La susceptibilité paramagnétique

Le paramagnétisme des carbones les mieux organisés comme on vient de le voir, est lié aux électrons de conduction d'une bande d'énergie partiellement remplie. La variation thermique du paramagnétisme suit la loi de Pauli. Dans la gamme 78 - 300°K qui nous intéresse le paramagnétisme reste constant.

Pratiquement tous les carbones (à l'exception du graphite) présentent également un autre type de paramagnétisme qui suit une autre loi thermique, la loi de Curie-Weiss, proportionnelle à 1/T :

$$\chi_p = \frac{C}{T - \theta}$$

Il s'agit de centres paramagnétiques localisés. Au cours de la carbonisation et de la prégraphitation ce paramagnétisme est largement prédominant, il est même exclusif avant TT = 800°C (MROZOWSKI, 1968). Il est attribué à des radicaux libres. On le rencontre également lors de destruction du réseau graphitique par le bombardement neutronique (MROZOWSKI 1965). Il est caractéristique des premiers stades de la prégraphitation.

2.1.2 Le facteur g

On le déduit expérimentalement de la raie de résonance. C'est la valeur moyenne $\bar{g}$ du tenseur g, dans le cas des noirs comme on l'a vu précedemment :

$$\bar{g} = 1/3\ (2g_{//} + g_{\perp})$$

Dans la plupart des carbones où existent à la fois des centres localisés et des porteurs de charges mobiles de type graphite, MROZOWSKI (1965) a montré que g mesuré pouvait être déterminé -à température donnée- par une moyenne pondérée du g des centres localisés et du g des charges mobiles : g est donc d'autant plus proche de la valeur : g = 2,0023 de l'electron libre que la contribution des centres localisés est importante.

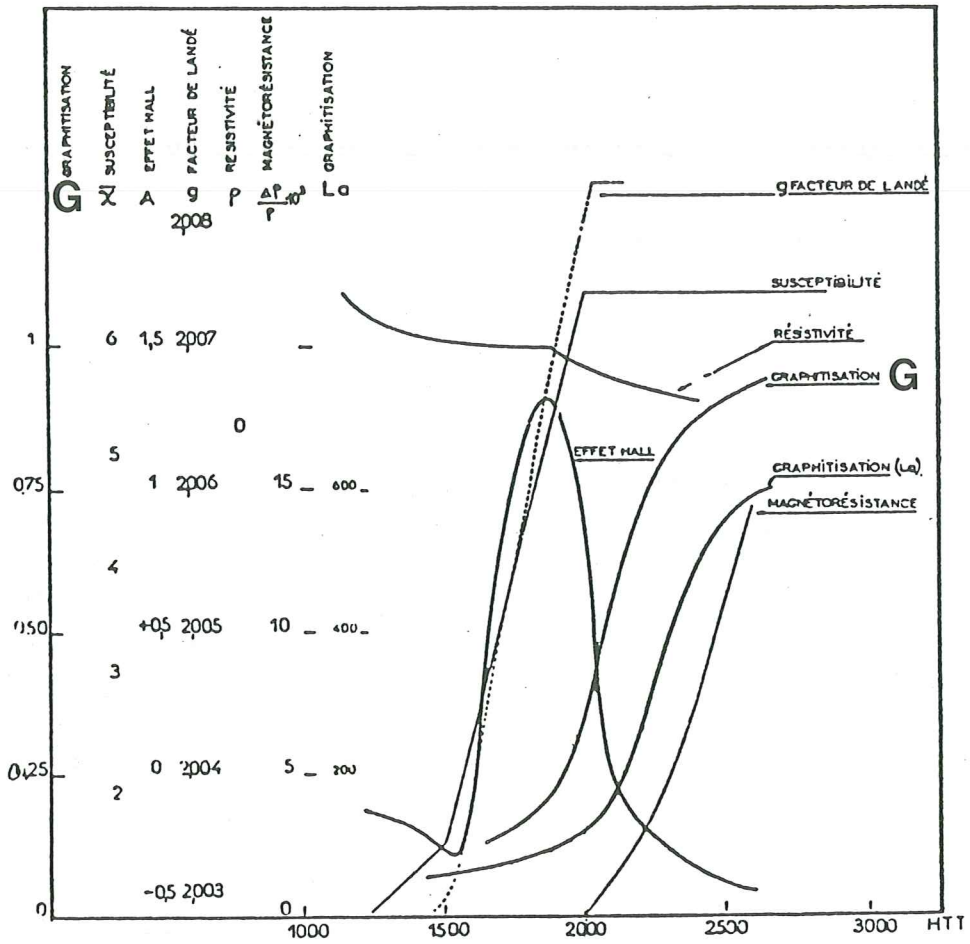


Figure 87 : Représentation synoptique des diverses propriétés structurales et électroniques du coke de brai G.F.E.C.-1. La graphitation est donnée par la fonction G de la distance d_{002} ($G = (d_{002} - 3,44)/0,086$) (PACAULT et al.,1960).

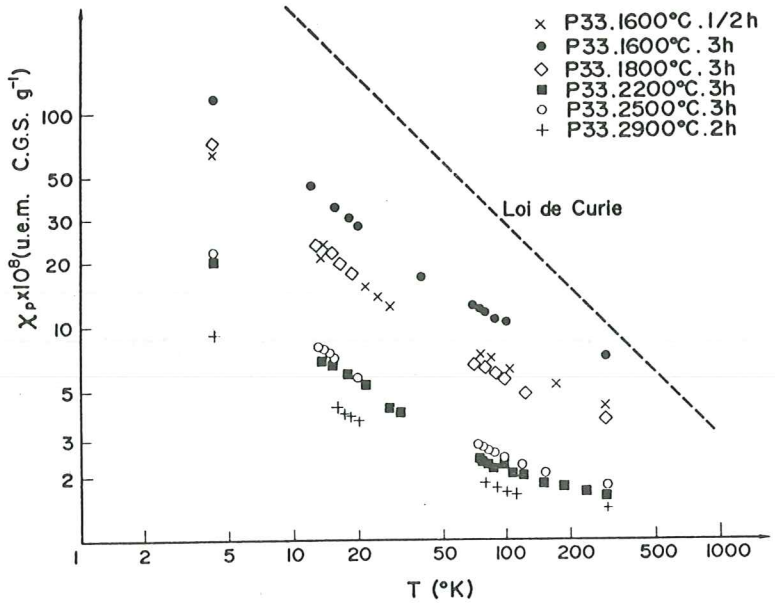
Enfin, comme on l'a vu précédemment, au cours de traitements à des températures croissantes des cokes (fig. 87) l'anisotropie du facteur g ($\Delta g = g_{//} - g_{\perp}$) augmente et tend vers celle du graphite $\Delta g = 0{,}047$. Elle résulte à la fois d'une évolution des propriétés structurales et des propriétés électroniques au cours de la graphitation.

2.2 RPE des noirs de carbone

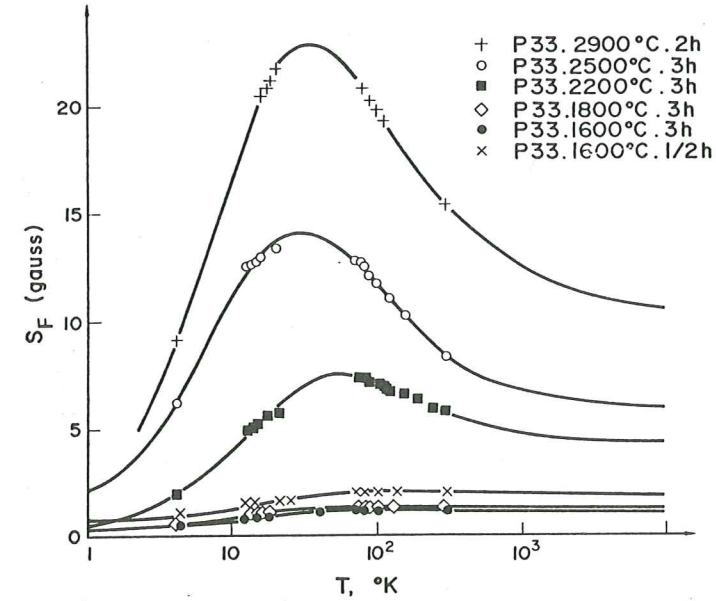
Il est intéressant de regarder sur un exemple comment se manifeste l'influence des deux paramagnétismes avant d'aborder nos résultats.

Les courbes de la figure 88 donnent χ_p, S_F (la largeur du signal) et g en fonction de T (°K) (la température de mesure). Elles sont tirées de DELHAES et CARMONA (1972) et concernent le noir P 33 à TT croissantes. Les courbes de χ_p (fig. 88a) mettent en évidence l'existence d'un paramagnétisme de Curie dont l'importance décroît avec la graphitation. En utilisant l'hypothèse d'additivité de MROZOWSKI (1965, 1966) (voir ci-dessus), il est possible de paramétrer les courbes de la figure 88a et de quantifier la part du paramagnétisme due aux centres localisés χ_l et celle des porteurs de charge χ_c. Ces proportions rendent compte des variations thermiques de S_F et g. On observe ainsi que le paramagnétisme des électrons de conduction est prépondérant à haute température alors qu'à basse température, au contraire, le paramagnétisme est causé de façon prépondérante par les centres localisés : g tend vers la valeur de l'électron libre (Fig. 88c) et la largeur S_F tend à diminuer (fig. 88b).

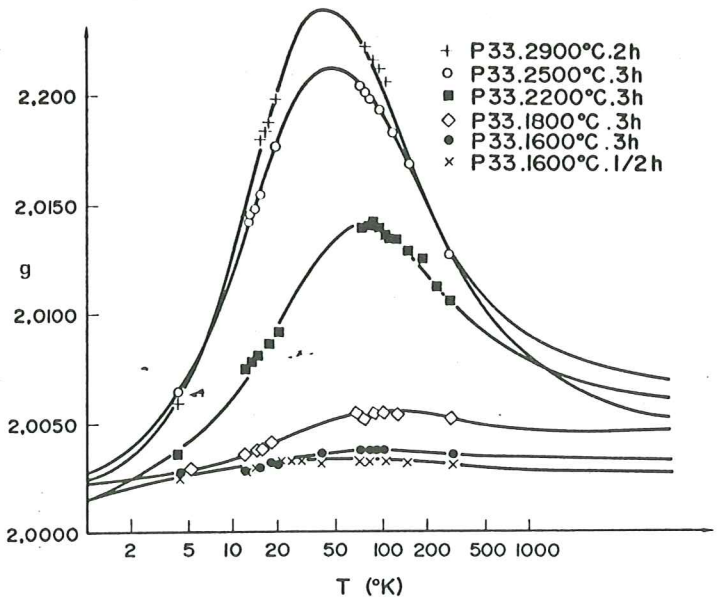
Ces courbes concernent également la graphitation de ce noir. Elles font apparaître le développement de la structure tridimensionnelle par une augmentation de la valeur du facteur g et une augmentation de la largeur de raie lorsque TT augmente. On a déjà noté que plus TT augmente plus l'importance du paramagnétisme de Curie décroît. Par contre, le développement prégraphitique (TT < 2000°C) se marque uniquement par une diminution du paramagnétisme total χ_p.



a



b



c

Figure 88 : Variations de la susceptibilité X_p (a) de la largeur de raie S_F (b) et du facteur de décomposition spectral g (c) du noir P33 traité à différentes températures et mesurés entre 4 et 300°K (DELHAES et CARMONA, 1972).

Si on admet avec MROZOWSKI (1965, 1966) qu'il y a additivité simple de la contribution des centres localisés et des porteurs de charges on peut décomposer le paramagnétisme total :

$$\chi_{total} = \chi_c + \chi_l.$$

Si on admet également que χ_c est indépendant de la température dans la gamme 78 - 300°K* et que $\chi_l = C/T$ (car $\theta = 0$), alors la variation thermique de χ_{total} permet de déterminer ces deux composants. MROZOWSKI (1967) a montré sur P 33 (et sur le noir Thermax) que l'on passe de 60% de contribution des porteurs (à TT = 2000°C) à plus de 95% au-dessus de TT = 3000°C (écart à la loi de Curie à TT croissant figure 88a).

La figure 89 résume les résultats obtenus sur le noir P 33. Elle montre une décroissance générale de χ_p avec TT mais également une contribution de plus en plus forte du paramagnétisme des porteurs de charge au cours du développement de la structure des feuillets bidimensionels puis de la structure graphitique.

2.3 RPE des noirs conducteurs

Des données précises concernant les noirs conducteurs sont rares. COLLINS et al. (1959) donnent les premiers résultats comparatifs d'un noir d'acétylène (Shawinigan Chemicals Ltd) parmi d'autres noirs dont P 33, le plus étudié en RPE.

Ils constatent déjà que le noir conducteur est moins sensible que les autres à l'effet d'élargissement du signal provoqué par l'oxygène paramagnétique de l'air (nous développerons cet effet (V-3 § 1).

Ces auteurs ont été les premiers à montrer sur la base des résultats de RPE que le noir d'acétylène est mieux organisé que les autres : il s'apparente par exemple à des noirs classiques graphités, par sa faible susceptibilité.

---

* En effet WAGONER (1960) a montré que le paramagnétisme dans le cas du graphite est uniquement lié à la position du niveau de FERMI dans la bande de valence, est pratiquement indépendant de la température.

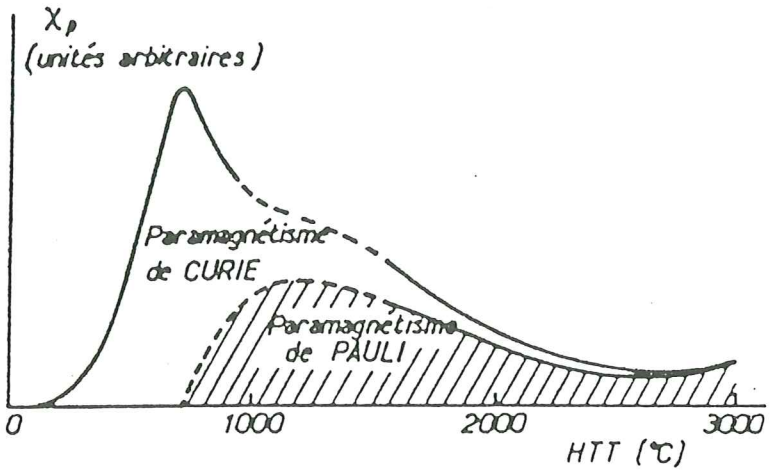


Figure 89 : Contribution des deux types de paramagnétisme dans le noir P33 après des traitements thermiques croissants jusqu'à 3000°C (MROZOWSKI, 1967).

Par la suite, les travaux de FLANDROIS (1967) sur un noir Shawinigan ont permis de relier la susceptibilité dia et paramagnétique ainsi que l'effet Hall aux paramètres structuraux au cours de la graphitation. Il montre notamment que la graphitation se fait par palier et que son avancement au-delà de 2000°C est lié à une création de spins localisés.

En résumé, les noirs conducteurs ne sont connus qu'à travers des travaux anciens ou des travaux plus exhaustifs mais portant uniquement sur l'échantillon (SHAWINIGAN). **On retiendra que les noirs conducteurs apparaissent, en RPE, mieux organisés que les autres noirs : le paramagnétisme de Pauli est plus important et ils sont moins sensibles à l'effet oxygène que les autres.**

CHAPITRE 3

RESULTATS

	A/B	S_F Gauss
S70 brut non tassé	1,20	5,9
Paraffine X 500	1,20	4,0
Paraffine X 1000	1,30	3,7
Vide I, 20°C	1,15	4,0
Vide II, 20°C	1,15	3,5
Vide II, 350°C	1,30	2,3

Tableau 6 : Asymétrie A/B du signal dérivé (défini sur la figure 91) et largeur S_F dans les différents essais de préparation des échantillons.

1. CONSIDERATIONS GENERALES

Avant d'aborder la préparation des échantillons et les résultats auxquels nous sommes parvenus il faut évoquer l'effet parasite de l'oxygène de l'air ainsi que les petites mises au point qu'il a été nécessaire d'effectuer.

L'effet de l'oxygène de l'air qui est paramagnétique perturbe le signal en élargissant la raie propre de l'échantillon. Nous avons donc effectué une série de préparations pour supprimer cet effet et supprimer également au maximum l'effet de peau : dilution et enrobage dans la paraffine, dégazage divers.

A partir de ces essais nous avons choisi le meilleur protocole de préparation qui a servi pour toutes les préparations : **dégazage secondaire (1.10^{-6} torr) à 350°C pendant cinq heures.**

Nous avons également tenté de faire des mesures sur la poudre tassée. Nous avons pour cela utilisé deux modes de préparation : la poudre tassée dans un tube cylindrique (§ 4.5) et la pastille effectuée à l'aide d'un micropastilleur mis au point pour cette expérience (§ 4.6).

Enfin les mesures ont été obtenues à différentes températures entre 78 et 296°K elles seront donc toujours présentées en fonction de la température de mesure.

Mais avant de parler des résultats nous allons rappeler les conditions expérimentales et évoquer en détail la préparation des échantillons.

2. METHODE EXPERIMENTALE

Le spectromètre est un spectromètre Thomson qui travaille à 9,3 GHz. Il est muni d'une double cavité avec un étalon de rubis. Il possède un dispositif cryothermométrique ($78 < T < 700$°K) ainsi qu'un magnétomètre RMN couplé à un convertisseur de fréquence, qui mesure en permanence la fréquence de résonance des protons d'une substance étalon placée à côté de la cavité. Cette fréquence permet de connaître très précisément la valeur du champ statique H_o. Le déplacement des raies est connu avec une précision absolue de 10^{-4} sur g.

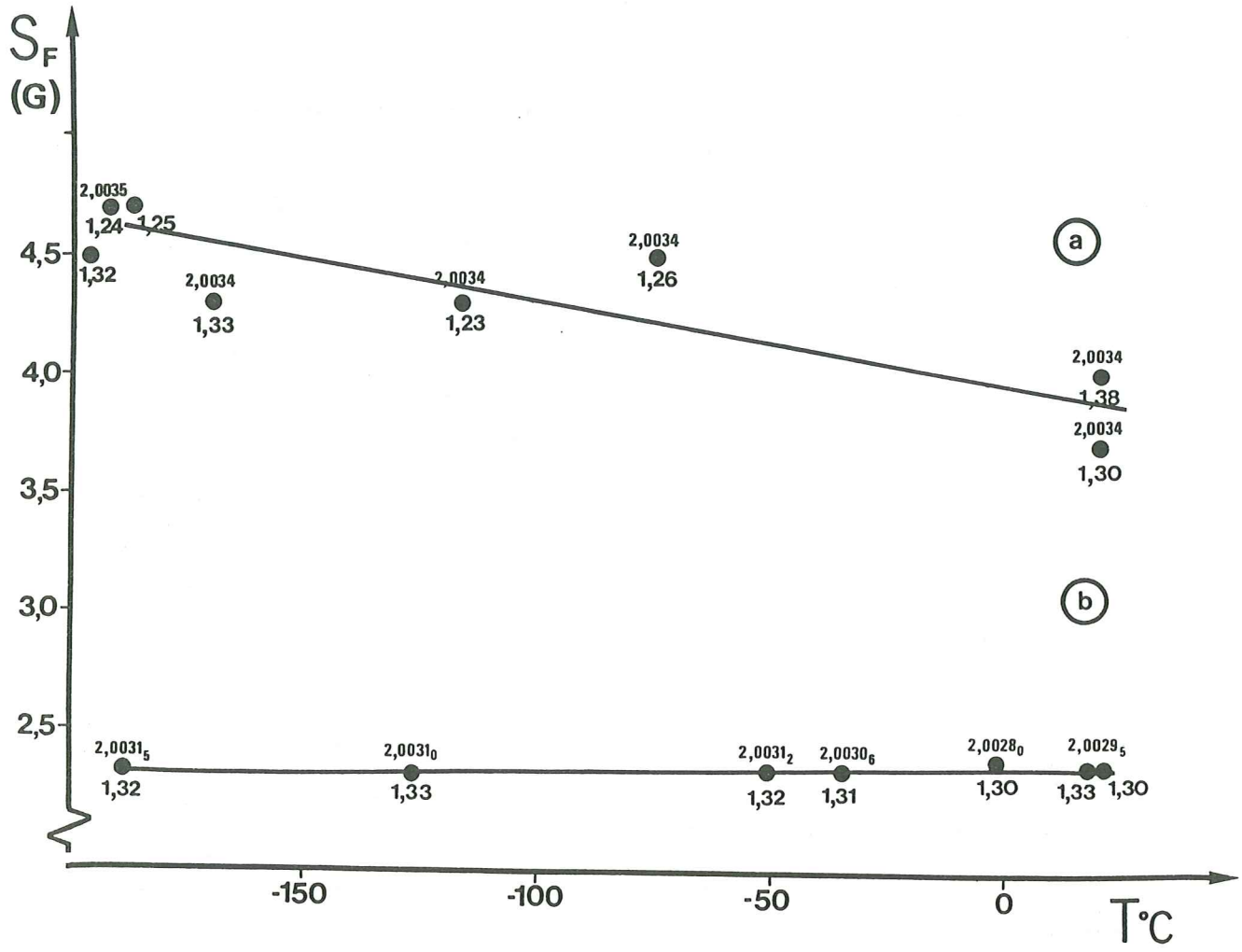


Figure 90 : Variation de S_F la largeur du signal (de g et de A/B) pour deux modes de préparation de l'échantillon S70 à différentes températures de mesures :

- enrobage dans la paraffine avec une dilution de 1000 fois (a),
- dégazage en vide secondaire à 350°C (b).

S_F est portée en ordonnée, g et A/B sont au-dessus et en dessous du point.

3. PREPARATION DES ECHANTILLONS

La première méthode de préparation essayée, a consisté à diluer le noir de carbone dans une paraffine à chaud sous ultrasons puis à tremper ce mélange le plus rapidement possible. Deux dilutions ont été retenues 500 X et 1000 X (en poids). Le tableau 1 montre que l'asymétrie du signal n'a pas varié. Par contre, la largeur de raie, S_F diminue de 5,9 Gauss à 3,7 à cause de la diminution de l'effet oxygène.

La deuxième série d'essais a consisté en un dégazage :

1) en vide primaire à 20°C
2) en vide secondaire à 20°C
3) en vide secondaire à 350°C.

Le vide primaire est un vide de pompe à palette ($\sim 1.10^{-2}$ torr). Le vide secondaire est obtenu avec une pompe à diffusion d'huile munie d'un piège à azote liquide ($\sim 1.10^{-6}$ torr). L'échantillon peut dans une même temps être porté dans un four à la température de 350°C. C'est cette dernière solution qui a été retenue*. Tous les échantillons étudiés ont donc subi un traitement de 5 à 6 heures à 350°C et $\sim 1.10^{-6}$ torr (vide limite lu sur la jauge avant scellement du tube).

Le tableau 6 montre que l'asymétrie du signal atteint un minimum de 1,2 à 1,3. La largeur du signal est très nettement sensible au dégazage puisque S_F passe de 5,9 à 2,3 Gauss.

Les essais de mesure à températures variables figure 90 montrent que la largeur de raie de l'échantillon S70 enrobé dans la paraffine diminue quand la température croît alors que le même échantillon dégazé en vide secondaire à 350°C a une largeur indépendante de la température. Cette différence doit être liée à la présence d'O_2 adsorbé qui subsiste lors de l'enrobage. Le facteur g passe de 2,0034 - 2,0035 dans le cas de l'échantillon enrobé à 2,0028 - 2,0031 pour l'échantillon dégazé.

---

* Des tubes à section parallélépipèdique ont été préférés aux tubes à section circulaire dans la mesure où ils perturbaient beaucoup moins la cavité.

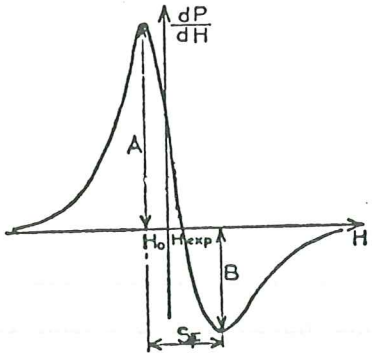


Figure 91 : Définition des grandeurs A, B S_F sur le signal dérivé dP/dH en fonction de H.

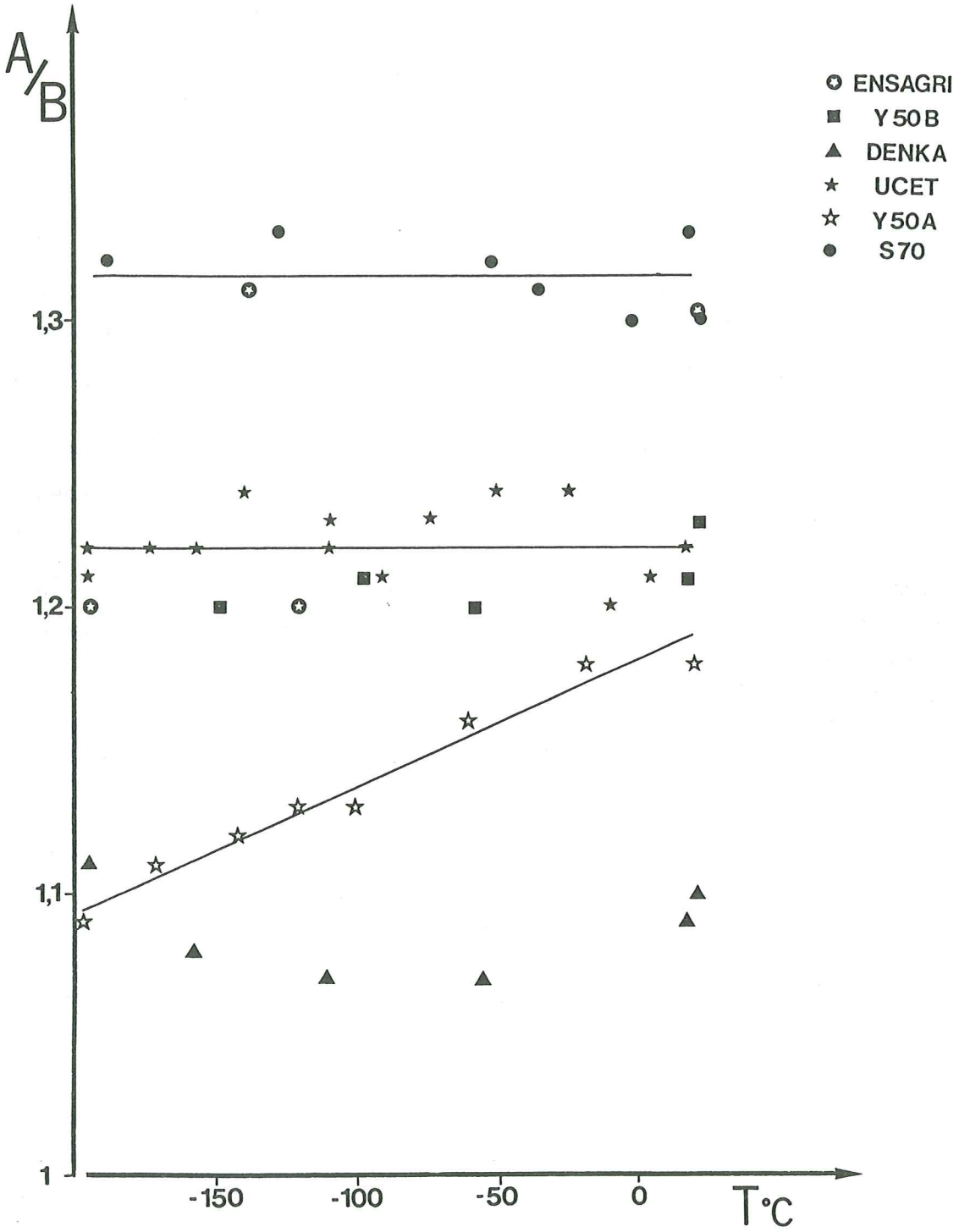


Figure 92 : Résultats expérimentaux de l'asymétrie A/B du signal en fonction de la température de mesure.

On remarque que l'asymétrie (figure 90 sous les points) est indépendante de la température de mesure dans le cas des échantillons dégazés, ce qui n'est plus tout à fait le cas lors de l'enrobage dans la paraffine. **Il apparaît donc que l'oxygène élargit les raies et déplace le signal dans le cas des noirs d'acétylène.**

4. RESULTATS

4.1 La forme des raies

Les formes de raies observées sont légèrement asymetriques avec leur branche bas champ légèrement plus grande que leur branche haut champ : A/B > 1. Ceci implique que s'il y a anisotropie de g dans chaque "grain", celle-ci soit bien moyennée par le mouvement des électrons. Si ce n'était pas le cas, on verrait une asymetrie des raies en sens inverse. Par ailleurs, elle implique que nos échantillons soient relativement conducteurs et qu'ils présentent un léger effet de peau.

L'asymétrie du signal : **les échantillons sont conducteurs.** La préparation et notamment le tassement de la poudre contribue de façon importante à la pénétration de l'onde hyperfréquence et par suite accentue l'asymétrie de la raie. On a cherché à diminuer au maximum l'effet de tassement et à obtenir les raies les plus symétriques possibles. La figure 91 (tirée de DELHAES et MARCHAND (1968)) montre la manière dont sont mesurés les paramètres A/B et S_F (en Gauss) sur la dérivée du signal.

La figure 92 donne le rapport A/B des différents échantillons en fonction de la température de mesure. L'asymétrie atteinte pour les échantillons est dans l'ensemble satisfaisante car elle ne dépasse pas 1,35. On peut admettre (c.f.théorie de DYSON, 1955) que :

$$\lambda = \frac{\varepsilon}{\delta} \sim 1$$

où ε est la taille du grain et δ l'épaisseur de peau. La longueur de diffusion des porteurs entre deux renversements de spins est inférieure à cette valeur car A/B n'est que légèrement supérieur à 1. On sait que $\delta_{//}$ est de l'ordre de 5 μ m dans le cas du graphite.

Les variations relatives du rapport A/B d'un échantillon à l'autre peuvent être reliées à la microtexture comme nous le discuterons en conclusion (V-4 § 4) et figure 103, p.139.

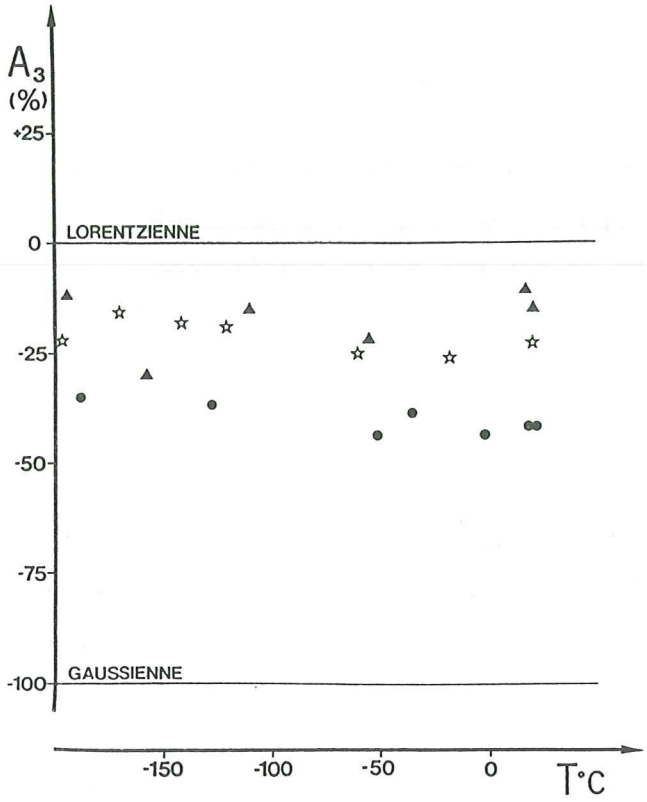


Figure 94 :

Variation du coefficient de forme A_3 en fonction de la température de mesure.

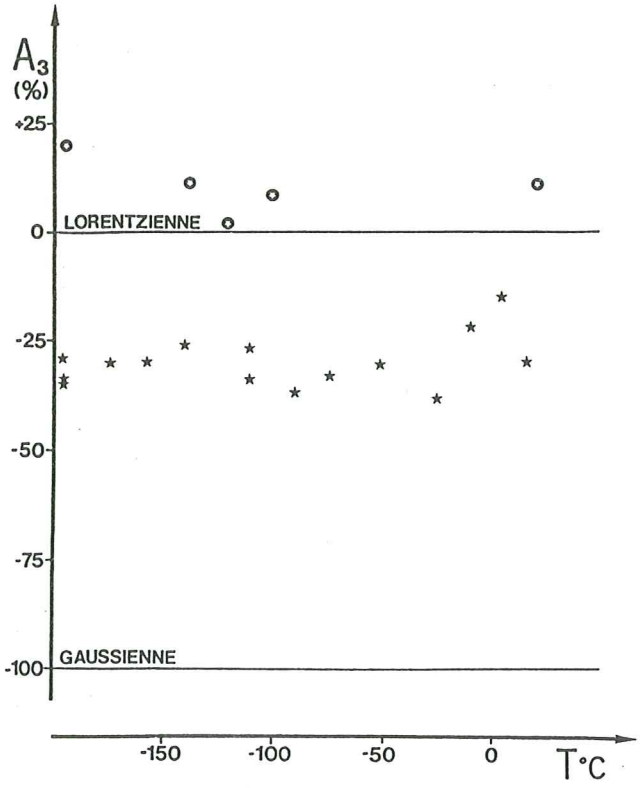


Figure 95 :

Même figure que 94 pour le reste des échantillons.

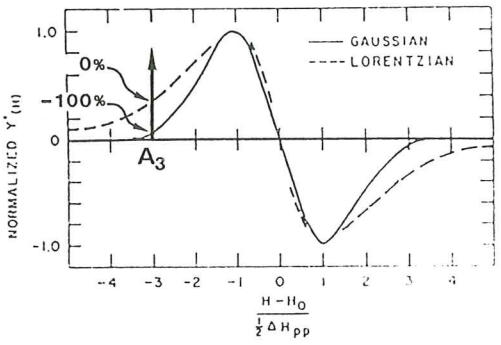


Figure 93 :

Schéma de représentation du coefficent de forme A_3. $A_3 = 0$: forme lorentzienne, $A_3 = -100$: forme Gaussienne, $A_3 > 0$: forme hyperlorentzienne.

Les variations en fonction de la température sont très diverses. Pour ENSAGRI les valeurs mesurées montrent une grande dispersion (nous ignorons pouruoi). Pour Y50A, A/B augmente de façon monotone avec la température ; pour les autres A/B reste relativement constant. On peut se demander si l'augmentation de A/B avec la température n'est pas liée à l'amélioration du contact entre agrégats lors de l'augmentation de la température.

Forme de raie : Les variations de forme entre les modèles gaussiens et lorentziens peuvent être représentées grâce à un coefficient qui a été établi sur la base de l'amplitude du signal comme le montre la figure 93. Ce coefficient "A_3" donne l'écart entre la forme expérimentale et la forme théorique lorentzienne normalisée à l'écart des deux modèles lorentzien et gaussien :

$$A3 = \frac{Y'(H) - Y'(H)_{exp}}{Y'(H)_G - Y'(H)_L}$$

Y'(H) est l'amplitude de la dérivée du signal ou des courbes théoriques : "L", lorentzien et "G", gaussien ; expérimentale :"exp". L'indice "3" indique que l'amplitude est mesurée par convention pour une valeur de champ : $H = H_o - 3S_F/2$, de ce fait, les écarts à la forme lorentzienne sont comptés positivement vers les formes hyperlorentziennes.

Les figures 94 et 95 montrent que tous les échantillons (sauf ENSAGRI) se situent entre -45 et -10% par rapport à la forme lorentzienne. La forme des raies d'ENSAGRI est plutôt hyperlorentzienne.

Les différences de forme qui apparaissent d'un échantillon à l'autre sont liées à des distributions différentes de champs locaux et à des propriétés dynamiques différentes (propriétés de transport).

En effet, la grande mobilité des porteurs entraîne une moyennisation des champs locaux vus par ceux-ci : c'est dans le cas du rétrécissement extrême par le mouvement que la forme de raie devient lorentzienne ; la largeur de raie est alors déterminée exclusivement par le temps de vie des états magnétiques et non par la distribution des champs locaux.

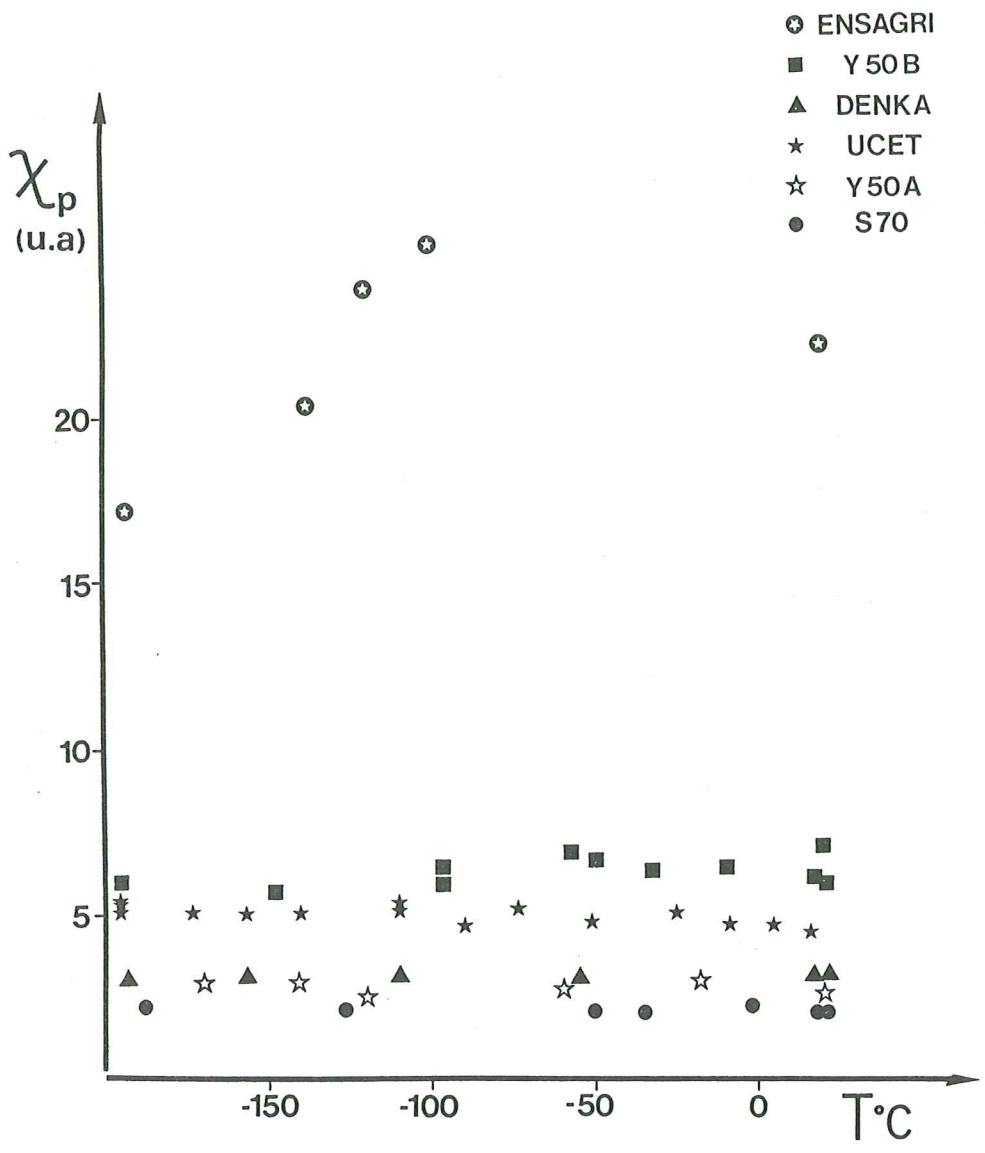


figure 96 : Susceptibilité en nombre de centres équivalents en fonction de la température de mesure.

Une interprétation simple est exclue ici. Ce que l'on peut dire, c'est que **les formes de raies sont lorentziennes (avec une faible proportion de caractère gaussien) et varient peu avec la température.**

4.2 Susceptibilité paramagnétique

La susceptibilité paramagnétique χ_p n'est aisément déterminée par RPE que si l'amplitude de la raie est proportionnelle à χ''(terme imaginaire de la susceptibilité complexe, c.f. V-1 § 1). Ce qui n'est plus le cas en présence d'asymétrie provoquée par la conductivité (DYSON 1955). Nous avons vu que les raies de nos échantillons ont toujours une certaine asymétrie mais celle-ci ($1,1 < A/B < 1,3$) reste toujours très inférieure à celle que l'on rencontre dans les conducteurs métalliques massifs ($A/B \geqslant 2,5$) c'est pourquoi les valeurs de χ_p que nous obtiendrons par intégration seront significatives et permettront de comparer les échantillons entre eux.

La précision des mesures sur un même échantillon est suffisante pour mettre en évidence une variation thermique éventuelle de χ_p. L'estimation absolue de la susceptibilité est faite par comparaison avec un témoin pour lequel : $\chi_p^o = C_o Ns^o$ ($Ns^o = 6.10^{19}$ centres.g^{-1}, coke de saccharose, TT = 400°C, mesuré par ALQUIE, 1970).Les mesures doivent toutefois s'affranchir des variations de couplage de la cavité et des dérives diverses de l'appareil. Cela est réalisé à l'aide de l'enregistrement simultané du signal du rubis dans la double cavité, à température constante donc $\chi_p^r = C_1 N_s^o$ est indépendant de la température.
Dans le cas d'une forme lorentzienne l'intégration (S) du signal est valablement approchée par le produit : $S = Amp . S_F^2$, où Amp est l'amplitude du signal dérivé pic à pic et S_F sa largeur pic à pic (cf. fig. 91). Le rapport S/S^r nous donne alors la variation relative de χ_p, la susceptibilité de l'échantillon, en fonction de T que l'on ramène à un gramme d'échantillon.

Les courbes de la figure 96 montrent que la **susceptibilité est constante quelle que soit la température de mesure : ce résultat montre que les centres paramagnétiques suivent exclusivement la loi de Pauli.**

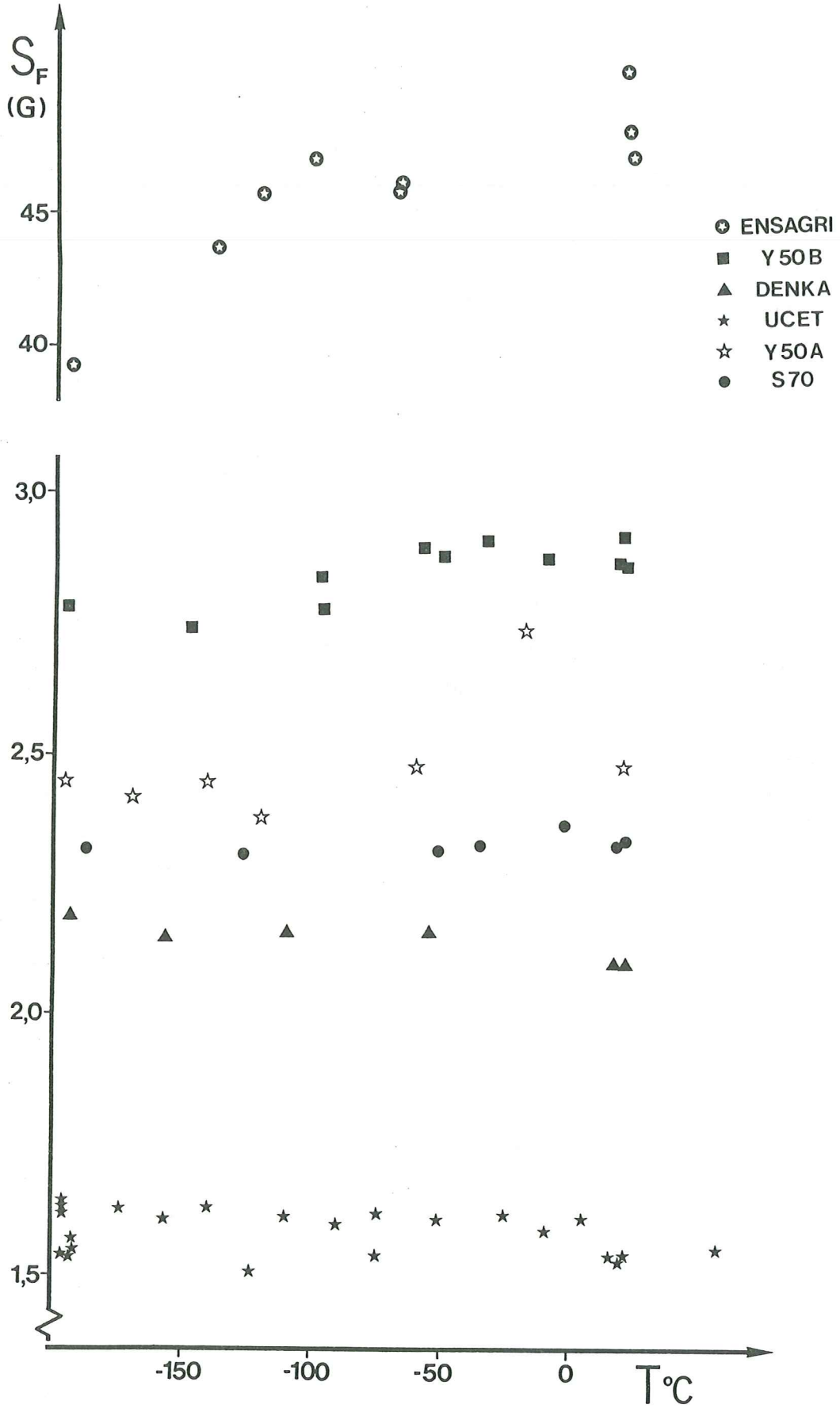


Figure 97 : Largeur S_F du signal (Gauss) en fonction de la température de mesure.

Le caractère "purement Pauli" de la susceptibilité est très surprenant ainsi que la grande homogénéité des échantillons. Contrairement à ce qui se produit pour les autres noirs (thermiques, channel ou autres même retraités aux températures de formations des noirs d'acétylène), les noirs conducteurs ne montrent aucun indice de paramagnétisme de Curie.

Des remarques secondaires concernent ENSAGRI qui possède une forte dispersion de ses points et un comportement singulier.

4.3 La largeur du signal

L'analyse des résultats figure 97 fait ressortir une **grande similitude de l'ensemble des échantillons. Ils posssèdent tous une raie relativement fine 1,5 < S_F < 3 Gauss**(excépté ENSAGRI).

ENSAGRI se démarque avec une largeur de raie S_F = 48 Gauss. On peut émettre l'hypothèse que le noir ENSAGRI possède une proportion de protons encore abondante. Dans ce cas la largeur de la raie pourait être due aux champs locaux liés aux grands moments magnétiques des protons, et/ou à une mobilité plus faible des centres diffusants.

4.4 Le facteur g

Les résultats obtenus sur **la valeur du facteur g sont très homogènes pour tous les échantillons (sauf ENSAGRI)** depuis Y50B avec g = 2,0026 jusqu'à Y50A pour lequel g = 2,0030 (fig. 98).

Le facteur g est constant pour les échantillons entre 300° et 78°K.

Seul ENSAGRI varie largement en dessous de la valeur de g = 2,0026 du graphite : à la température ambiante g = 2,0005, on observe un valeur aussi faible que g = 1,9990 aux environs de T = 150°K.

N.B. : ARNOLD (1967) fait état d'un noir CARBOLAC 2 (diamètre particulaire moyen d'environ 140 Å) qui montre un comportement semblable.

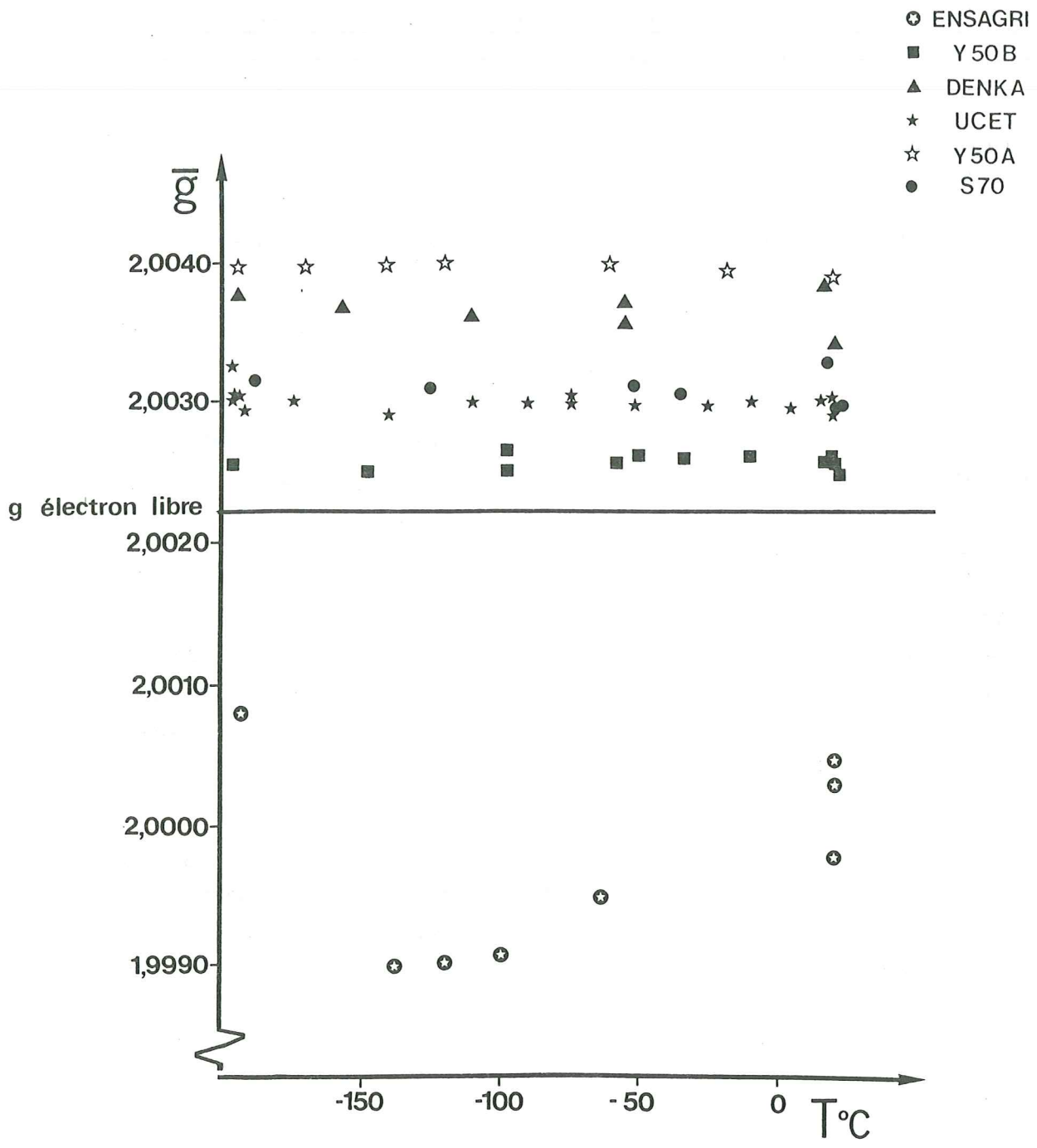


Figure 98 : Valeur du facteur g_{exp} en fonction de la température de mesure.

Comme on l'a vu précédemment, les échantillons présentent un léger effet de peau qui se marque par l'asymétrie A/B de la courbe dérivée, avec A/B < 1,30 (fig. 92). DELHAES et MARCHAND (1968) proposent d'analyser les courbes faiblement asymétriques (A/B < 4) en terme de mélange de deux composants d'absorption χ'' et de dispersion χ' de la susceptibilité complexe et propose une abaque de correction de position δu en fonction du rapport A/B comme l'indique la courbe du bas de la figure 99.

Nous avons déterminé par cette méthode une correction maximum $\delta u = \delta h/S_F < 0,05$ qui ne bouleverse ni les valeurs relatives des facteurs g d'un échantillon à l'autre, ni les valeurs relatives des échantillons à températures variables. Le cas particulier de Y50A pour lequel A/B varie, montre également qu'une correction variable ne bouleverse pas le résultat expérimental. Seule la correction sur ENSAGRI est significative. Mais même dans ce cas g n'atteint pas g = 2,0023.

Compte tenu des remarques que nous avons faites p 117 (V-2 § 1.2.2.) nous constatons que **l'anisotropie $g_{//} - g_{\perp}$ reste très faible dans nos échantillons. $g_{//}$ reste peu différent du g de l'électron libre.**

4.5 Diffusion des porteurs : effet du tassement des poudres

Le tassement des noirs dans le tube modifie rapidement l'effet de peau : des pressions extrêmement faibles (15 à 150 kPa) provoquent des variations importantes du rapport A/B

Malheureusement la relation entre le tassement et l'asymétrie du signal n'a pas pu être étudiée faute de mettre au point rapidement une méthode permettant de mesurer la pression en laissant l'échantillon scellé sous vide.

Placé dans ces conditions, le cylindre de poudre tassée se se comporte comme un "solide conducteur" pour lequel $\lambda = \varepsilon / \delta >> 1$ (où ε est l'épaisseur de l'échantillon et δ la profondeur de pénétration de l'onde h.f.).

Un spectre dysonien très caractéristique est obtenu pour tous les échantillons. Dans ce cas, la puissance absorbée est proportionnelle à une combinaison linéaire des composantes d'absorption et de dispersion de la susceptibilité paramagnétique complexe.

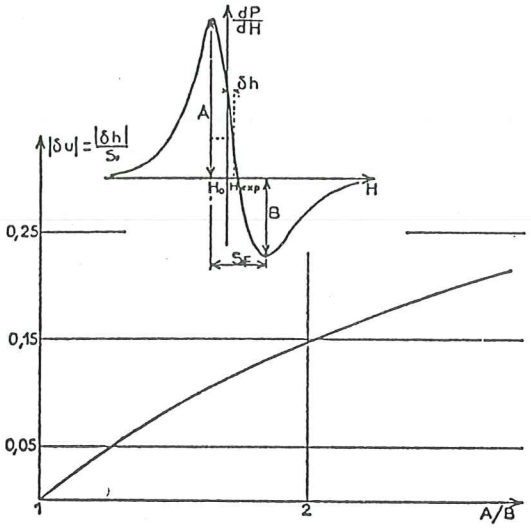


Figure 99 : Calcul du déplacement en coordonnées réduites d'une raie de Dyson en fonction du rapport A/B caractérisant sa forme (DELHAES et MARCHAND, 1968).

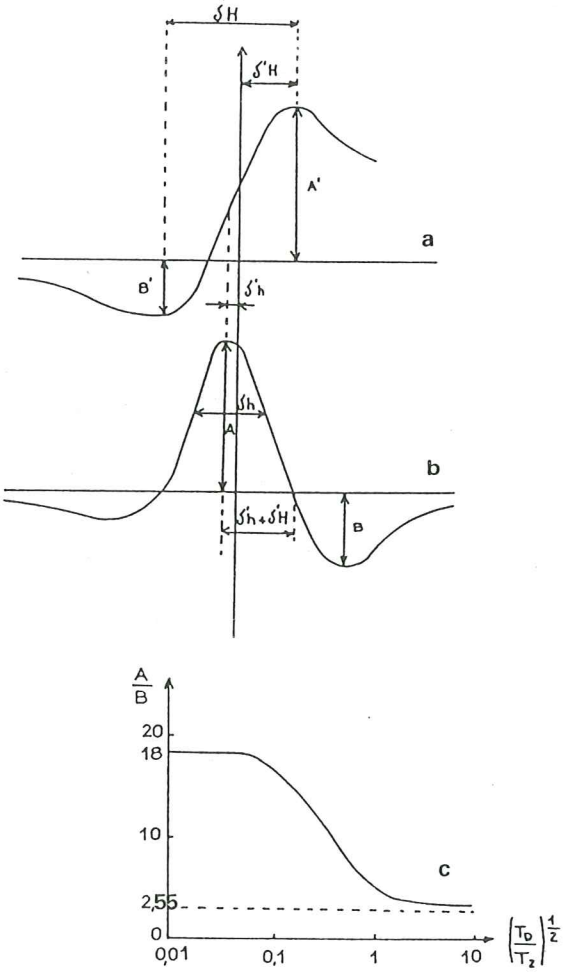


Figure 100 : Signal d'un conducteur (a), enregistrement de sa dérivée (b) sur laquelle on définit $\delta h_{1/2}$. Relation entre le rapport $(T_D/T_2)^{1/2}$ et A/B (c). Tiré de CERUTTI, 1971.

On introduit le temps T_D qui caractérise le temps que mettent les porteurs pour diffuser hors de l'épaisseur de peau :

$$T_D = \frac{\delta^2}{2D}$$

où δ est l'épaisseur de peau, D le coefficient de diffusion des porteurs perpendiculaire à la surface :

$$\delta = (2/(\omega\mu\sigma))^{1/2}$$

où $\omega = 2\pi\nu$, ν est la fréquence de mesure, $\mu = 4\pi 10^{-7}$, σ la conductivité. Dans le cas d'un conducteur (mais non pour les semi-conducteurs) :

$$\sigma = e^2 D \; N(E_F)$$

où $N(E_F)$ = densité d'états au niveau de Fermi.

D'où l'expression de T_D :

$$T_D = \frac{2}{\omega\mu\sigma} \times \frac{e^2 N(E_F)}{2\sigma}$$

$$T_D = \frac{e^2}{\omega\mu} \times \frac{N(E_F)}{\sigma^2}$$

Un T_D court peut provenir :

- soit d'une grande conductivité associée à une densité d'états au niveau de Fermi élevée : cas des bons métaux,
- soit d'une conductivité moins bonne, mais associée à une densité d'états au niveau de Fermi très faible : c'est le cas du graphite.

On ne peut donc pas, a priori, tirer d'indications certaines sur la conductivité à partir du seul T_D. Cependant, dans une série d'échantillons voisins tels que nos noirs, on peut supposer a priori que les densités d'états au niveau de Fermi sont toutes du même ordre de grandeur, alors, la comparaison des T_D peut être une indication des valeurs relatives des σ, les conductivités de chacun des noirs. FEHER et KIP (1955) ont montré que la forme de la raie dépend des valeurs relatives de T_D et T_2 selon une loi reportée figure 100 :

$$\frac{A}{B} = f\left(\left| \frac{T_D}{T_2} \right|^{1/2} \right)$$

ECHANTILLON	$\Delta H_{1/2}$ Gauss	T_2 s	A/B	T_D/T_2	T_D s
S70	2,2	$2,6\ 10^{-8}$	4,30	1,7	$4,4\ 10^{-8}$
UCET	1,5	$3,8\ 10^{-8}$	4,30	1,7	$6,5\ 10^{-8}$
DENKA	2,1	$2,7\ 10^{-8}$	5,15	1	$2,7\ 10^{-8}$
Y50B	3	$1,9\ 10^{-8}$	4,00	2,3	$4,4\ 10^{-8}$
ENSAGRI	55	$1\ \ 10^{-9}$	3,80	4,3	$4,3\ 10^{-9}$
PASTILLE Y50B	2,6	$2,2\ 10^{-8}$	4,15	1,9	$4,2\ 10^{-8}$

Tableau 7 : Résultats obtenus sur les spectres dysonniens des poudres tassées.

Dans le cadre de l'hypothèse où l'on considère que les densités d'état au niveau de Fermi des différents échantillons "sont du même ordre de grandeur" alors, $N(E_F) \sim$ cte ainsi que $\omega\mu \sim$ cte d'où :

$$T_D = \frac{e^2}{\omega\ \mu} \times \frac{N(E_F)}{\sigma^2} \propto \frac{1}{\sigma^2}$$

T_D devient une détermination de $\frac{1}{\sigma^2}$.

Avant de discuter cette hypothèse examinons les différents paramètres qui interviennent.

1) Rapports A/B : **la comparaison des rapports A/B montre qu'ils varient avec le nombre de couches de l'empilement** (fig. 103) **mais cette variation reste faible.** La comparaison avec les autres carbones (pyrographite LCL par exemple, DELHAES et al., 1968) montre que la variation de nos échantillons se trouvent dans le domaine d'asymétrie observé pour le graphite synthétique (quelle que soit l'orientation dans le champ H_o).

Lorsque T_D tend vers l'infini (cas notammant des centres localisés) le rapport A/B tend vers la limite de 2,55 (FEHER et KIPP 1956) . On constate ici que $\frac{A}{B} > 4$ (tab. 7). **Il ne peut pas s'agir de l'effet de centres localisés dans un conducteur (au moins pour l'essentiel du phénomène) mais au contraire de centres diffusant rapidement.**

2) Δ H 1/2 : les largeurs de raie n'ont pas pu être évaluées directement sur les spectres des poudres tassées (qui n'ont pas été dégazées). La largeur de raie Δ H 1/2 et le temps T_2 ont été mesurés exclusivement sur les spectres des poudres non tassées et dégazées. On a vérifié sur l'échantillon pastillé qui est tassé et dégazé que les valeurs de Δ H 1/2 sont du même ordre de grandeur que sur l'échantillon non tassé et dégazé : **la largeur apparait donc indépendante du tassement dès que l'effet oxygène est supprimé.**

On constate que toutes les largeurs sont du même ordre de grandeur, sauf celle d'ENSAGRI qui est beaucoup plus importante (tab.7).

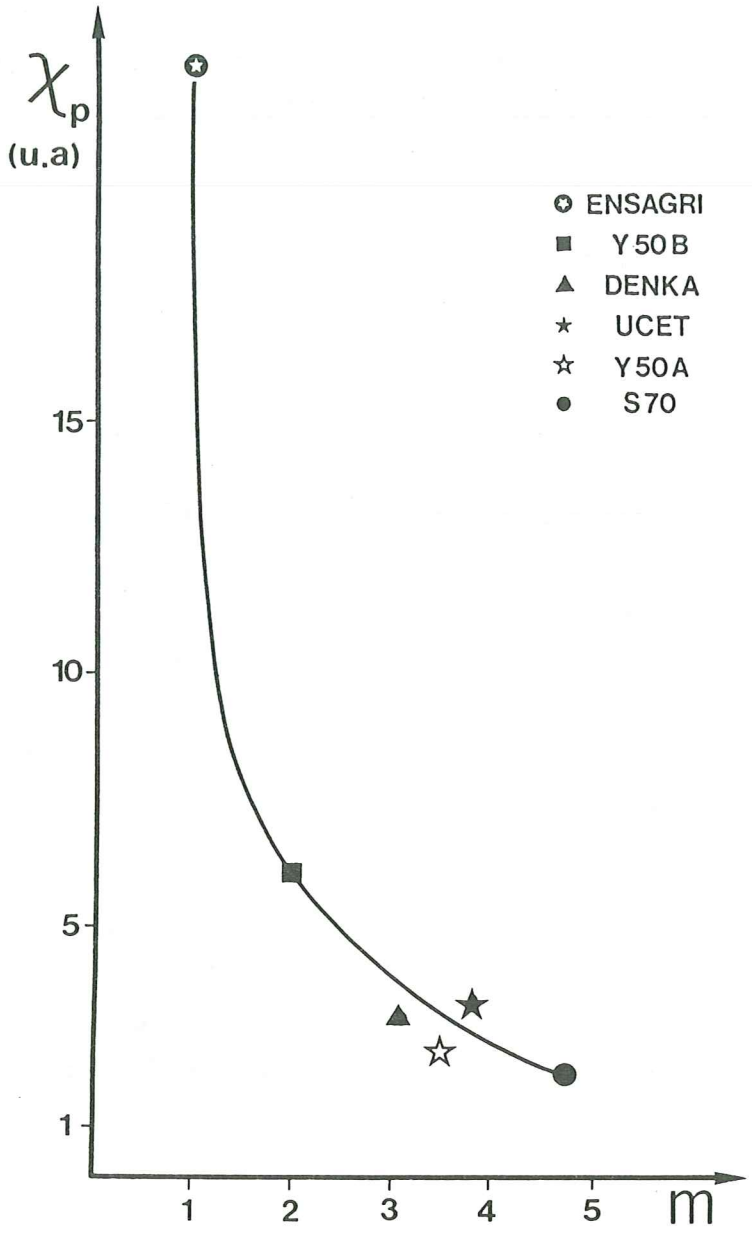


Figure 101 : Variation de la susceptibilité χ_p (unités arbitraires) en fonction du type microtextural m.

3) T_D : l'estimation de T_D (Tab. 7) montre que **tous les échantillons (excepté ENSAGRI) présentent des valeurs équivalentes** $T_D \sim 3$ à 7.10^{-8} . L'échantillon ENSAGRI possède quant à lui une valeur de T_D dix fois plus faible.

L'hypothèse de densité d'états au niveau de Fermi, voisine pour tous les échantillons, conduit à une conductivité du même ordre pour tous ces échantillons, sauf ENSAGRI. Dans ce cas, en effet, cette hypothèse impliquerait une valeur de σ plus élevée que pour les autres noirs, ce qui s'oppose aux mesures (indirectes) de la conductivité en piles expérimentales (voir tab. 2, p.39).

ENSAGRI est classé par ses paramètres cristallographiques comme l'extrême le moins organisé de la série. Il est logique de penser que dans ce cas la structure de bande est très différente et ne permet plus la comparaison avec les autres échantillons.

Notre hypothèse est confortée par les résultats observés sur la variation de χ_p en fonction du type microtextural ou de son mélange m, figure 101. La décroissance de χ_p entre ENSAGRI et le reste des autres noirs montre l'individualité du noir de type I et le caractère très voisin de tous les autres puisque dans le cas de la loi de Pauli : $\chi_p = f\ (N(E_F)$. Notre conclusion sur la conductivité des noirs est donc que (sauf ENSAGRI) rien n'indique que cette conductivité soit très différente à partir du type II.

Deux groupes d'échantillons se distinguent en ce qui concerne la conductivité des noirs. ENSAGRI montre une forte individualité, par contre **au-delà du type II et quelle que soit l'organisation structurale rien n'indique que la conductivité des noirs soit très différente d'un type à l'autre.**

4.6 Diffusion des porteurs : essais de pastillage

Un pastillage a été réalisé pour se rapprocher des conditions du modèle de DYSON (1955) : c'est-à-dire un solide plan tel que $\varepsilon >> \delta$.

Après divers essais les pressions idéales de pastillage (pour atteindre la meilleure cohésion) adoptées sont de l'ordre de 50 MPa pendant 60 secondes dans une fourchette de

PREPARATION POUDRE Y50B	DEGAZAGE 10^{-6} Torr 350°C	A/B	$\Delta H_{1/2}$ (GAUSS)
non tassée	non	1,06	13,3
	oui	1,20	3,1
tassée	non	4,03	12,2
pastillée verticale*	oui	1,35	3,0
pastillée horizontale		4,15	2,6

*position parallèle au champ H_o

Tableau 8 : Résultats des pastillages de Y50B.

1,5 MPa < P < 1,15 GPa. Le pastilleur est conçu à cet effet*. Les pastilles réalisées sur Y50B et S70 sont dégazées et scellées sous vide selon la procédure adoptée.

Lorsque la pastille est maintenue **verticale** dans la cavité quelque soit l'angle par rapport à H_0 **l'asymétrie du signal est comparable à celle de la poudre non tassée** : A/B ∿ 1,35 (poudre non tassée A/B ∿ 1,2).

Lorsque la pastille est **horizontale** A/B augmente jusqu'à 4,15 , **valeur comparable à la poudre tassée** (A/B ∿ 4).

Le tableau 8 résume les cinq différentes situations. La deuxième pastille S70 plus fragile a montré le même comportement pour les phases 4 et 5 du tableau 8 mais s'est rompue lors de la rotation à l'horizontale : la demi pastille à peu près horizontale montre un rapport A/B = 2,05.

Nous pensons que du fait de la disposition des lignes de champs électriques dans la cavité il est possible qu'une lame conductrice perturbe très fortement la cavité suivant sa disposition, au point de modifier la forme de la raie d'absorption.

Même si cet expérience est négative (et pas encore bien comprise) nous avons jugé utile de l'exposer ici. Elle fait l'objet d'investigations en cours.

---

* Nous remercions Monsieur Guy BERGEROLLE pour sa réalisation et saluons ici son habileté.

CHAPITRE 4

DISCUSSION - CONCLUSION

La synthèse des mesures de résonance magnétique fait apparaître plusieurs résultats originaux.

1. PARAMAGNETISME DE PAULI

L'étude thermique de la susceptibilité établit clairement la **prédominance de centres paramagnétiques diffusants (loi de Pauli).**

Le tassement de la poudre de noir confirme le caractère conducteur avec le passage rapide de la forme lorentzienne à une forme dysonienne et avec des rapports T_D / T_2 très proches de celui du graphite après tassement (pyrographite de synthèse).

Nous arrivons donc à la conclusion que **les noirs d'acétylène sont des carbones à structure turbostratique où le paramagnétisme mesuré en RPE est dû de façon exclusive à des centres diffusants.**

2. DELOCALISATION DES PORTEURS

La RPE des poudres tassées montre que la notion de taille de grain n'a aucune réalité physique. **La délocalisation n'est pas limitée par le passage d'un agrégat à l'autre, elle varie en fonction des contacts des agrégats les uns par rapport aux autres.**

Elle nous indique également qu'entre deux renversements de spins la diffusion a dépassé l'épaisseur de peau c'est-à-dire au moins la valeur minimale de 5 μ m (valeur de $\delta_{//}$ dans le cas du monocristral de graphite synthétique), alors que la taille des agrégats est de l'ordre de 1 μ m.

Les contacts entre les agrégats ne représentent donc pas des barrières de potentiel infranchissables, seul la densité de contacts limite la diffusion dans l'espace, ceci, quelque soit le noir.

3. LA CONDUCTIVITE

La conductivité de chacun des noirs ne peut pas être estimée précisément.

Il en est de même pour les conductivités relatives des uns par rapport aux autres, cependant **rien n'indique qu'il y ai de**

grande variations d'un échantillon à l'autre. Tous les échantillons (du type II au type V) ont des temps de diffusion T_D courts, du même ordre de grandeur mais également équivalents à celui du graphite en poudre : $T_D \sim 6.10^{-8}$ s (HERPIN, 1965).

4. RELATIONS AVEC LA MICROTEXTURE

Les valeurs du facteur de décomposition spectrale $\overline{g}$ que l'on mesure sont proches de la valeur $g_\perp$ du graphite. Dans le cas d'un carbone où prédomine un paramagnétisme de Pauli, ce résultat est surprenant. En effet, il est admis par tous les auteurs que g augmente avec la délocalisation qui se produit sur des systèmes aromatiques de taille croissante et tend vers la valeur du graphite : $g_{//} = 2,050$. La valeur moyenne observée, lorsque les porteurs de chage circulent dans des empilements d'orientation isotrope, tend alors vers celle du g moyen du graphite :

$$\overline{g} = \frac{1}{3}(2g_\perp + g_{//}) = \frac{1}{3}(2 \times 2,0026 + 2,050) = 2,0184$$

Dans le cas présent, entre ENSAGRI et S70 la taille de la couche "droite" **L_1 varie de 8 - 10 Å à plusieurs centaines d'angströms sans que la variation de $\overline{g}$ entre ces échantillons soit significative** et soit directement reliée à la taille de la couche.

Au cours de la graphitation du coke de brai que nous avons pris comme référence (fig. 87) on note que **pour des valeurs de $l_a \sim 100$ Å $\overline{g} > 2,0080$ et donc que l'anisotropie Δg a déjà atteint son maximum.**

L'isotropie de g dans une structure cristallographique carbonée très anisotrope pourrait s'expliquer par une variation du niveau de Fermi liée à un dopage qui interviendrait sur la variation du facteur g. La présence d'impuretés donneurs ou accepteurs par exemple pourrait jouer ce rôle. Cependant, la présence d'hétéroatomes dans le réseau des noirs analysés ici est hautement improbable car obtenus à trés haute température et à partir d'acétylène (ex-carbure de calcium) ou de benzène, réputés purs (sauf pour ENSAGRI).

L'existence de carbone en position interstitielle pourrait jouer un rôle équivalent mais les travaux de ESTRADE et al. (1975)

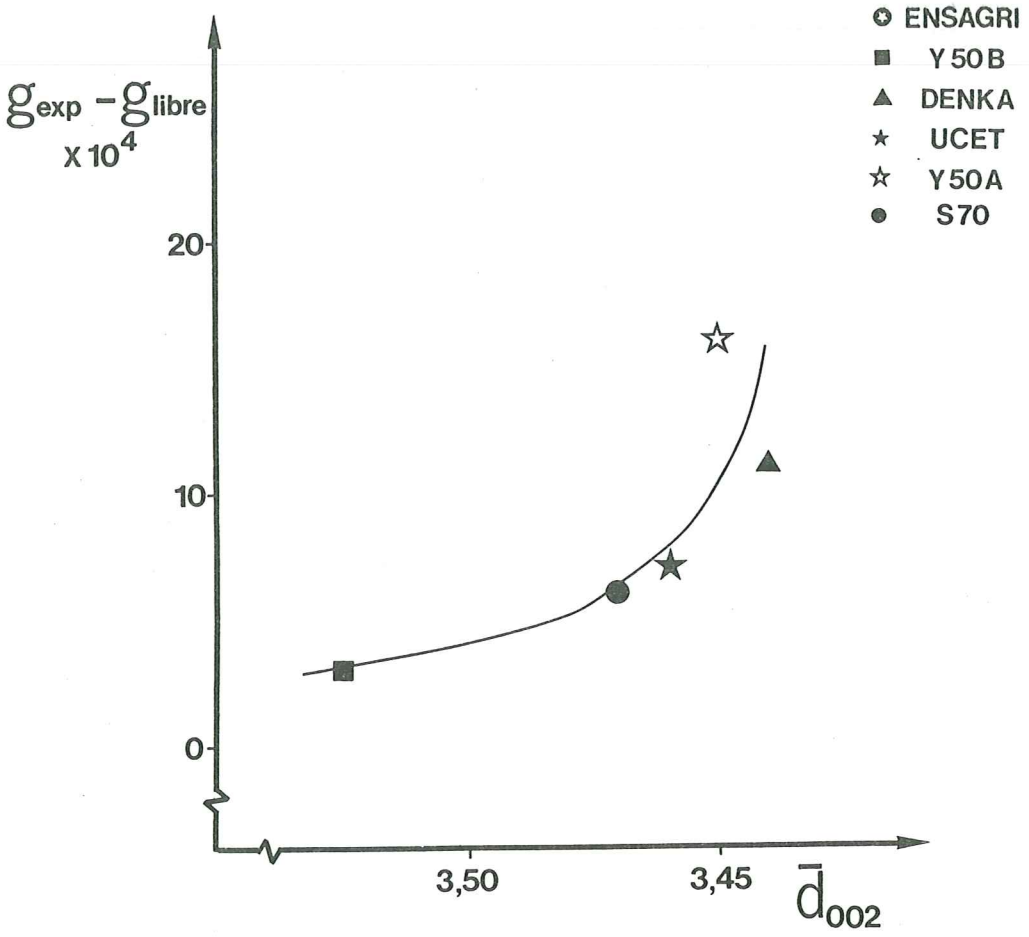


Figure 102 : Variation (tendance) de (g_{exp} - g_{libre}) en fonction de d_{002}.

ont montré que l'anisotropie de g est indépendante du taux d'interstiels.

Nous pensons alors qu'il pourrait s'agir des défauts de la structure bidimensionnelle limitant l'ordre d'empilement suivant c. La figure 102 montre en effet que dans le cas de notre série de noirs, g_{exp} n'augmente (très faiblement) que lorsque d_{002} diminue.

Le fait que l'anisotropie ne soit pas corrélée directement à la taille de la couche (L_1 ou L_2) mais anticorrélée à d_{002} suppose que la densité de défauts dans les couches à l'intérieur des empilements joue un rôle plus important que l'extension de la couche même. En effet, la diminution de d_{002} jusqu'aux valeurs de 3,44 Å dans une structure turbostratique est liée à l'augmentation du nombre de couches empilées mais pas nécessairement une extension très grande des couches.

On émet alors l'hypothèse que les défauts et leur densité dans le réseau bipériodique pourraient avoir sur la structure de bande un effet du même type que celui observé lors de tout dopage dans un graphite : c'est-à-dire une disparition de toute anisotropie consécutive à une levée de dégénérescence des bandes π due à un déplacement du niveau de Fermi.

EN RESUME

Les relations entre les grandeurs RPE est la microtexture sont de deux sortes :

- Certaines grandeurs mesuréees en RPE sont équivalentes quelle que soit la microtexture (à l'exception toutefois du noir ENSAGRI le plus mal organisé ou peut être le plus riche en hétéroatomes). Il s'agit de la susceptibilité (χ_P), de la largeur de raie (S_F) ou bien encore du temps de diffusion (T_D). Nous en avons conclu que la diffusion des porteurs, leur délocalisation ou la conductivité des noirs de toute cette serie sont déjà très proches des valeurs du graphite. Ce ne serait donc pas la microtexture qui interviendrait au-delà d'un certain seuil d'organisation, dans la variation des propriétés liées au déplacement des charges. Nous pensons qu'il s'agit plutôt de facteurs tels que la pureté chimique de ces carbones (présence d'hétéroatomes).

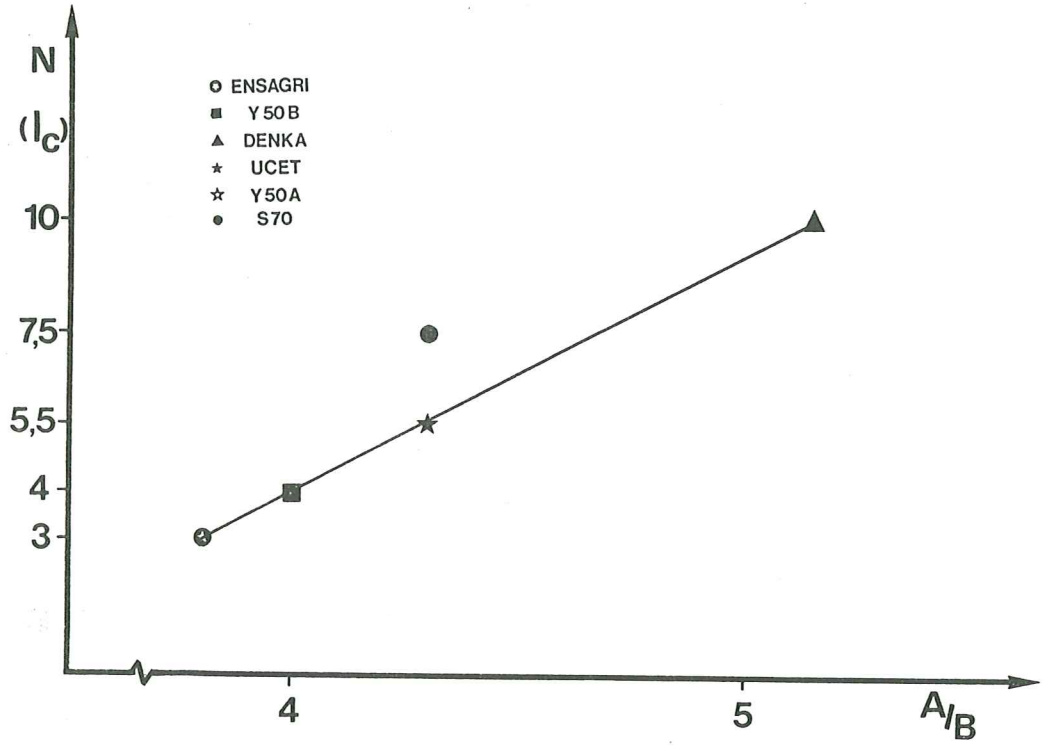


Figure 103 : Variation de A/B l'asymétrie du signal en fonction de N, nombre moyen de couches dans un empilement.

- D'autres grandeurs, par contre, varient avec la microtexture. C'est le cas de g . La variation est alors liée à la diminution de d_{002} et non au diametre des couches. C'est le cas également de l'asymetrie des spectres dyssoniens (cas des poudres tassées). On voit sur la figure 103 que le rapport A/B augmente de façon linéaire avec N, le nombre de couches de l'empilement moyen. Il s'agit là d'une grandeur liée à l'ordre d'empilement, reliée également à l'ordre bidimensionnel et à la densité de distorsions des systèmes aromatiques.

Ainsi, nos résultats laissent apparaitre des perspectives nouvelles dans l'etude des relations entre les grandeurs électroniques et cristallographiques. **Le rôle du départ des hétéroatomes, le rôle de la densité de distorsions ainsi que l'ordre bidimensionnel des systèmes aromatiques ou l'ordre d'empilement** sont autant de facteurs que les auteurs n'ont pas réellement séparés de la résultante finale, la croissance du diamètre des couches, pendant la graphitation.

SIXIEME PARTIE

Discussion

La variation importante de la microtexture des noirs conducteurs nous paraît être en relations avec le couple temps/température qui règne lors de la croissance du carbone. C'est en effet le paramètre qui guide exclusivement l'ordre et l'arrangement des couches de carbone lors des transformations en phases condensées de prégraphitation comme nous l'avons montré dans la première partie.

Dans le premier chapitre, nous avons donc cherché à vérifier cette hypothèse par un plan d'expérience mené dans le cadre de la réaction industrielle de préparation du noir S70.

Nous verrons ensuite dans le deuxième chapitre que nos résultats sur la microtexture et la texture des agrégats peuvent s'accorder avec un modèle basé sur un double processus de croissance (type I et type V) avec passage de l'un à l'autre.

Dans le troisième chapitre nous exposerons les relations entre la microtexture et les propriétés physiques ainsi que les relations avec les performances des piles suivant le noir utilisé.

CHAPITRE 1

PLAN D'EXPERIENCE SUR LES PARAMETRES REACTIONNELS DU NOIR S70

1. INTRODUCTION

Suivant les gaz ou le mélange utilisé, nous avons vu que les noirs formés étaient très différents. Avec un autre hydrocarbure que l'acétylène on observe en général des microtextures de type I ou II. Nous ne connaissons pas (ni directement, ni dans la littérature) d'exemples de microtexture d'ordre plus élevé obtenu autrement qu'avec de l'acétylène.

Par contre, les noirs d'acétylène sont des mélanges à forte proportion de type III (P 1042S, KNAPSACK, DENKA, SHAWINIGAN) ou de type IV avec présence de III (UCET et Y50A). Enfin dans un mélange acétylène-air, il apparaît un troisième groupe représenté par le noir S70 où seuls existent les types IV et V.

Cette succession de types microtexturaux pourrait s'expliquer très simplement en faisant l'hypothèse que la température de réaction (à temps de séjour équivalent) est un des paramètres, ou le paramètre, essentiel contrôlant la microtexture.

Toutes les propriétés attestent que le noir S70 possède les caractéristiques optimum. Il était dès lors important de s'intéresser aux variables qui contrôlent la réaction industrielle de synthèse de ce noir.

2. PLAN D'EXPERIENCE

Nous avons échantillonné et analysé les produits formés dans le cadre d'un plan d'expérience portant sur trois variables :

1) le débit d'acétylène : DACET,
2) le débit d'air : DAIR,
3) la température d'injection de l'air : T.

Chacune de ces trois variables a pris deux valeurs notées (± 1) autour des paramètres initiaux de S70. De cette manière nous avons obtenu huit produits différents notés de YS08 à YS78.

2.1 Paramètres analysés

2.1.1 Nous avons analysé la **variation de microtexture** du carbone c'est-à-dire les proportions de type IV ou V vers lesquelles évolue la réaction.

YS	AIR	ACET	T°	MICROTEXTURE	HOMO-GENEITE	DP	$\bar{d}_{002}$ (Å)
08	-1	-1	+1	IV (V)	H	R	$3,44_8$
18	-1	+1	-1	IV (V)	I	A	$3,45_8$
28	+1	+1	+1	V (IV)	I	A	$3,44_8$
38	+1	-1	-1	V (IV)	très I	TA	$3,44_8$
48	-1	-1	-1	IV (V)	I	A	$3,45_1$
58	-1	+1	+1	IV (V)	I	F	$3,45_1$
68	+1	+1	-1	V (IV)	I	F	$3,45_1$
78	+1	-1	+1	V (IV)	H	R	$3,43_6$

Tableau 9 : Résultats du plan d'expérience sur la réaction industrielle du noir S70.

2.1.2 Tout d'abord, nous avons constaté l'existence d'un phénomène de "surcroissance" de certain agrégats. Ce phénomène à l'aspect d'un renfort de carbone post-déposé et peut atteindre des proportions importantes. Nous avons donné à cette croissance le nom de **dépôt parasite (DP)** et nous l'avons évalué par sa fréquence.

> Pour ce faire ou effectue une série de clichés à des emplacements aléatoires du spécimen examiné. Les fréquences sont obtenues par un comptage des particules tenant compte des surfaces (méthode de caroyage). On les répartit en quatre classes : rare (R), fréquent (F), abondant (A) ou très abondant (TA).

2.1.3 Nous avons également constaté une augmentation de la dispersion des diamètres d'agrégats (homologue des diamètres de particules individuelles des noirs appartenant aux autres faciès (de type I, II ou III). Nous l'avons appelé paramètre d'**homogénéité.** Il est comparable à un écart-type. Il n'est cependant pas possible d'effectuer une mesure statistique des fréquences d'épaisseur d'agrégat. Ce paramètre a été estimé qualitativement sur un grand nombre l'agrégat suivant trois classes : homogène (H), inhomogène (I) ou très inhomogène (TI).

2.1.4 Enfin nous avons effectué une **mesure de la distance** d_{002} sur l'échantillon par diffraction des rayons-X.

2.2 Résultats

Le tableau 9 rassemble les résultats obtenus.

2.2.1 Microtexture

La colonne 3 montre que les variations de microtexture résident uniquement dans les pourcentages des phases IV et V*. Malgré l'importance des variations du rapport DACET/DAIR, on n'enregistre qu'une faible variation de la microtexture. C'est un premier résultat qui indique que la réaction n'est pas modifiée et que seul l'ordre des couches varie - ce qui s'explique très bien par une variation de température -.

---

* (La phase minoritaire est entre parenthèse).

On constate ensuite que la **croissance de type V est systématiquement majoritaire lorsque : DAIR = +1.**

2.2.2 Homogénéité

La colonne 4 montre les variations de l'homogénéité. Il faut remarquer, tout d'abord que les inhomogénéités sont toujours négligeables dans les échantillons standards. On peut envisager de relier ce critère à la régularité du régime du processus "nucléation-croissance" dans le four.

La température **T** semble jouer le rôle le plus important dans la variation de ce paramètre. En effet le produit est **systématiquement inhomogène** dès que la **température T diminue.**

2.2.3 Dépôts parasites

La colonne 5 se rapporte aux dépôts parasites. Les échantillons pour lesquels ce dépôt décroît appartiennent au groupe des échantillons de température (T) élevée. Si DACET est faible, ce dépôt reste rare, si DACET est fort ce dépôt devient fréquent. **On évite les dépôts parasites en augmentant T et en diminuant l'acétylène.**

2.2.4 Mesure de d_{002}

Dans le cadre du plan d'expérience la mesure de d_{002} se situe autour de la valeur moyenne de S70 pour des microtextures voisines de type IV et V. Dans ce cas, une diminution de d_{002} signifie qu'il y a une augmentation de l'ordre. Une diminution aussi faible soit elle indiquera même une amélioration importante de l'ordre (ce qui n'est pas vrai d'un type de microtexture à l'autre, par exemple du type III au type V comme on l'a vu figure 55). Par ailleurs, le paramètre d'inhomogénéité des épaisseurs d'agrégat n'est pas en cause. Par contre, l'abondance du dépôt parasite peut aussi jouer un rôle. La comparaison des structures du dépôt parasite et de son support n'est malheureusement pas possible à cause de l'épaisseur. Cependant il apparaît que plus le dépôt est épais plus l'agrégat est désorganisé : ce qui va également dans le sens d'une desorganisation.

Dans ces conditions la tendance que suggèrent les variations de d_{002} permettent d'opposer YS78 ($3{,}43_6$ Å) et YS18 ($3{,}45_8$ Å) les deux extrêmes.

En effet les huit échantillons se rangent en quatre groupes :

1er :	YS78	$3{,}43_6$ Å
2ème :	YS38	$3{,}44_8$
	YS08	$3{,}44_8$
	YS48	$3{,}44_8$
5ème :	YS28	$3{,}45_1$
	YS68	$3{,}45_1$
	YS58	$3{,}45_1$
8ème :	YS18	$3{,}45_8$

On remarque alors que les quatre premiers ont tous : DACET = -1 et que les quatre derniers sont : DACET = +1.

En effet nous obtenons la relation :

$$d_{002} = 3{,}447 - 0{,}042(T-T_o) - 0{,}013(DAIR-DAIR_o) + 0{,}023(DACET-DACET_o)$$

qui montre que l'amélioration de l'ordre est lié à une augmentation de T, de DAIR et à une diminution de DACET.

Le plan d'expérience nous amène aux conclusions suivantes. Tous ces résultats convergent vers l'optimisation :

DAIR = + 1

T = + 1

et de façon indirecte :

DACET = - 1

En effet les huit échantillons peuvent se diviser en deux lots :

1) DACET = - 1,

2) DACET = + 1.

On observe ainsi que dans les deux lots, le cas le plus favorable est donné par DAIR = + 1.

YS78	DAIR = + 1	DACET = - 1	T = + 1
YS38	+ 1	- 1	- 1
YS08	- 1	- 1	+ 1
YS48	- 1	- 1	- 1

YS28	DAIR = + 1	DACET = + 1	T + 1
YS68	+ 1	+ 1	- 1
YS58	- 1	+ 1	+ 1
YS18	- 1	+ 1	- 1

La réaction est optimisée lorsque le rapport DAIR/DACET augmente, ou lorsque la température d'injection T augmente.

Ceci tend à montrer que la température de réaction est directement un facteur contrôlant la suite réactionnelle et la microtexture du produit. On peut également s'appuyer sur les observations faites par SAVATIER (1984) pour mettre en doute la parfaite modélisation des calculs théoriques dans l'évaluation des températures.

> En effet dans une expérience très proche (flamme de prémélange benzène/oxygène/azote) cet auteur a mesuré des températures supérieures à la température théorique et a mis en évidence une augmentation de la température avec le rapport O/C.

En conclusion, **l'augmentation du rapport molaire O_2/C_2H_2** - qui entraînerait une augmentation de la température - **favorise la croissance latérale des couches et diminue leur densité de distorsions.** Elle augmente ainsi la rigidité de la texture.

Il n'est pas exclu naturellement que l'oxydation se fasse aux dépens de composés indésirables ou d'une phase moins organisée. Ce deuxième aspect étant également favorable.

CHAPITRE 2

RELATIONS : MICROTEXTURE/CROISSANCE

1. PROCESSUS DE CROISSANCE

L'étude de la microtexture nous a montré deux processus de croissance bien séparés.

1.1 Croissance radiale

Les types I et II sont caractérisés par des particules élémentaires bien individualisées, accolées et maintenues dans un agrégat par un nombre plus ou moins grand de couches mises en commun.

Au sein de chaque particule élémentaire **l'ordre est uniquement un ordre d'empilement.** La taille des couches est petite et à peu près constante ceci suggère une croissance par étapes, en milieu fortement sursaturé. Il se formerait de nombreuses espèces aromatiques servant de nucléi. Ceux-ci croissent en s'associant face à face pour former les particules. Ces particules se trouvent très rapidement en contact puisque la densité de nucléi est élevée. C'est alors que se forme l'agrégat par mise en commun de paquets de couches d'épaisseur croissante. Ainsi s'explique pourquoi la croissance se fait suivant l'axe c.

Dans ce cas **la texture à longue distance est guidée par le processus d'agrégation.**

1.2. Croissance latérale

Les types IV et V au contraire ne montrent jamais de particules élémentaires associées mais au contraire un agrégat forme des paquets de couches de grand diamètre, distordues à grande échelle. Ceci suggère une croissance en milieu dilué ou les nucléi, peu nombreux, peuvent croître par les bords de couches. On sait alors que la vitesse de croissance est infiniement grande dans cette direction. Une telle croissance, lorsqu'elle s'opère de façon anarchique doit bien conduire à de larges paquets de couches suivant le modèle de "papier froissé" décrit précédemment.

Ainsi, le processus par croissance latérale se caractérise

par une **grande réactivité des bords de couche** ainsi que par **une croissance directe.**

La texture à longue distance est alors contrôlée par le diamètre et l'ordre bidimensionnel de la couche.

1.3 Conclusion

Dans le groupe de type I et II la formation des agrégats est contrôlée par une nucléation intense provoquant la croissance des sphères élémentaires suivie d'un "collage" puis d'une croissance secondaire qui conduit à la mise en commun des couches. Dans les types IV et V il y a nucléation puis une croissance primaire rapide qui forme directement la texture de l'agrégat par croissance latérale des couches initiales.

Comment se fait le passage entre ces deux processus? C'est ce que nous allons examiner maintenant.

2. INTERMEDIARES

Entre deux processus extrêmes nous avons mis en évidence tous les intermédiaires. Notamment le type III-IV qui montre comment s'opère la mise en commun des couches autour de plusieurs nucléi.

Nous avons également montré l'existence de dérives. C'est-à-dire les variations autour de l'empilement moyen qui caractérise la microtexture. En effet, dans une même particule certains empilements appartiennent encore au type précédent ou déjà au type suivant. Il y a donc une continuité certaine entre les différents types microtexturaux.

En effet les deux types de croissance existent mais on a reconnu tous les intermédiaires. Lorsque la taille L_2 de la couche augmente du type I au type V, on passe progressivement d'une croissance radiale à une croissance latérale - de plus en plus indépendante de la direction radiale -.

De la même manière si l'on envisage maintenant la croissance à grande distance de l'agrégat on peut montrer que l'opposition des deux processus : croissance par agrégation et

croissance directe, se résoud en un **passage direct de l'un à l'autre par une mise en commun de couche de taille de diamètre croissant.**

Dans la mesure où la température joue un rôle essentiel sur l'ordre bidimensionnel de la couche (comme le montre notre plan d'expérience) et dans la mesure où cet ordre est la variable principale dans l'un et l'autre processus, la température apparait comme étant le paramètre principal capable de faire passer le noir d'un mode de croissance à l'autre.

CHAPITRE 3

RELATIONS : STRUCTURE/PROPRIETES

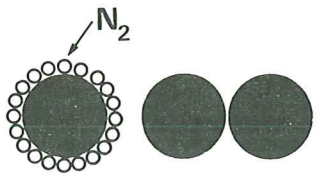


Figure 104 : Modèle en sphères pleines isolées pour l'interprétation des surfaces spécifiques ($\sigma = 3/Rd$ où σ est la surface spécifique, R le rayon et d la densité).

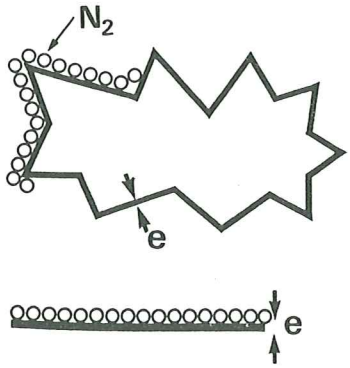


Figure 105 : Modèle en plaquette ($\sigma = 1/ed$).

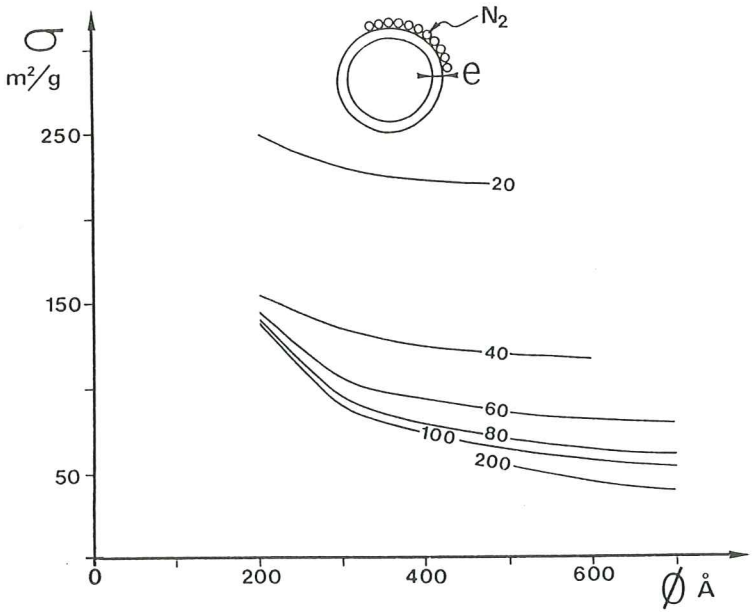


Figure 106 : Modèle en sphères creuses. Courbes donnant le diamètre (Å) et l'épaisseur e (Å) en fonction de σ la surface spécifique ($\sigma = 3R^2/d(4eR^2-4e^2R+e^3)$).

1. SURFACE SPECIFIQUE

Classiquement, le modèle adopté dans l'interprétation des surfaces spécifiques de noir est un modèle en sphères pleines et isolées (fig. 104). La ligne 2 du tableau 2 donne les valeurs des diamètres des différents noirs calculées par ce modèle. On rermarque que les valeurs ne s'accordent pas avec les mesures effectuées en MET. Le diamètre calculé d'ENSAGRI est de 1000 Å alors que sa taille réelle est de 470 Å environ. Cette différence est due à ce que les jonctions et la mise en commun des couches entre les particules sont négligées dans ce modèle. A l'autre extrême dans les noirs de type IV ou V le modèle en sphères pleines ne tient pas compte de la texture, notamment de la chute de densité au coeur de l'agrégat. Le diamètre est alors sous estimé (S70).

Un deuxième modèle peut être utilisé, le modèle en "plaquette" (fig. 105). A partir de différentes valeurs estimées de "e" l'épaisseur de la plaquette on peut calculer la surface :

e =	20 Å	et σ =	270 m^2/g
	30		180
	40		135
	50		110
	60		90

Ce modèle schématique est encore médiocre puisque l'épaisseur moyenne des paquets de couches dans le cas de S70 a été mesuré en FN002 voisin de 30 Å. Or la surface BET de S70 est de : $\sigma \sim 120\ m^2/g$ soit une épaisseur d'environ 55 Å. Comme le coeur des agrégats n'est jamais vide cette valeur surestimée est logique : en effet, le gaz reste en couche à l'extérieur de l'agrégat donc seul intervient le rapport entre surface externe et masse de noir (fig. 105). Ce modèle peut donc être considéré comme convenable dans le cas des types IV et V.

Dans les cas intermédiaires nous avons calculé un modèle en "couronne sphérique" (fig. 106). Cette figure donne σ en fonction du diamètre de particule et de l'épaisseur e considérée. Des échantillons tels que Y50A sont assez bien représentés par ce type de

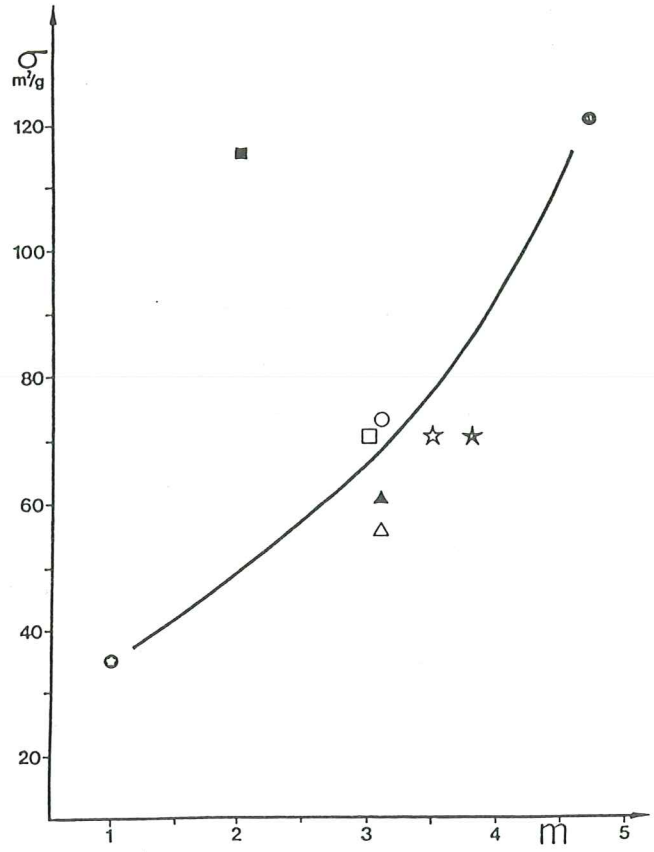


Figure 107 : Relation : microtexture/surface spécifique.

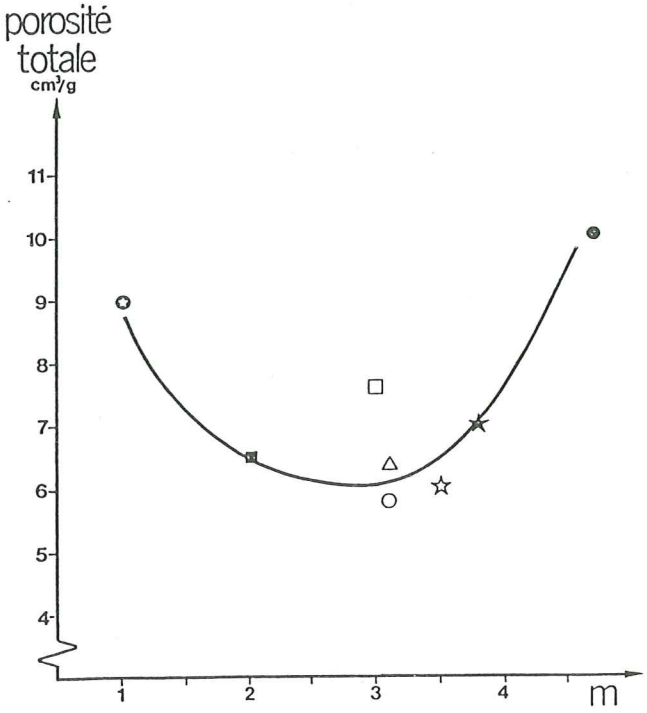


Figure 109 : Relation : microtexture/porosité totale.

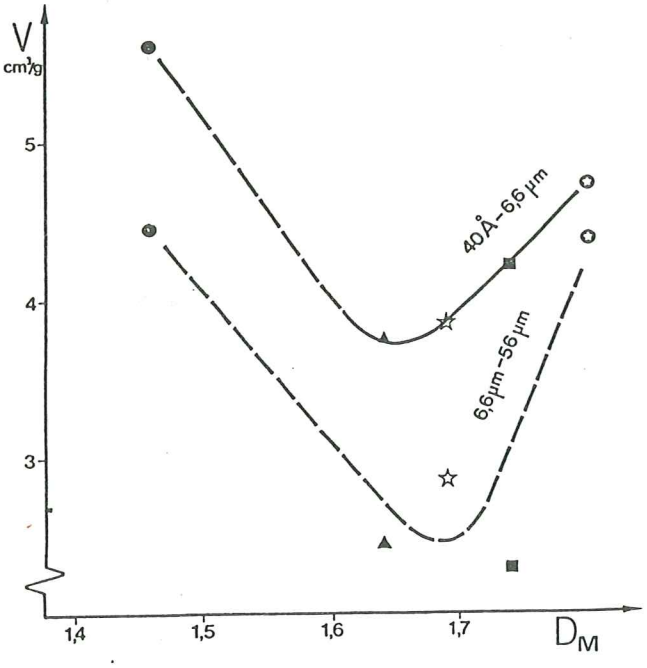


Figure 110 : Relations : dimension fractale de masse/porosité . Les points ouverts correspondent aux grands pores, les pleins aux petits pores.

modèle. Pour chacun d'eux, on se heurte cependant aux difficultés d'approximer la surface mise en commun d'une particule à l'autre, ainsi qu'au problème des mélanges de texture (notamment III et IV).

En résumé, quel que soit le modèle que l'on peut faire il ressort que **seule la surface externe de la texture est accessible à la mesure de la surface spécifique.** Le gaz ne pénètre pas dans la porosité intraparticulaire qui est donc fermée. En outre ce sont des modèles très simples qui permettent de justifier la relation qui existe entre le type de microtexture et les variations de surfaces BET. La figure 107 montre en effet qu'à part Y50B (anormal) la surface BET croît lorsque le type de microtexture passe de I à V.

Remarquons également que la dimension fractale de masse croît et celle de surface décroît pour quelques uns des échantillons mesurés lorsque la surface BET décroît.

2. POROSITE

La variation de la porosité totale n'est pas directement liée à la microtexture comme le montre la figure 109 (porosité totale en fonction de "m" le type microtextural). Par contre cette relation indique que la texture des agrégats en chaînes de type I ou les agrégats de type V (avec la rigidité des couches de type V) sont plus favorables. Dans le détail on peut diviser la porosité en deux catégories :

1) les petits pores, de 40 Å à 6,6 μ m,

2) les grands pores, de 6,6 à 56 μ m.

Si l'on regarde l'évolution de ces deux sortes de porosités en fonction de la dimension fractale de masse on s'aperçoit que paradoxalement les deux sortes de porosités passent par un minimum puis réaugmentent pour le type V qui à la valeur D_M la plus faible (fig. 110).

Il n'est pas logique que la porosité augmente avec D_m, puisque dans ce cas la masse de l'agrégat remplit de plus en plus l'espace,c'est à dire que le volume poreux diminue de plus en plus. Il faut introduire l'idée d'une porosité "protégée" dont le volume serait lié à la rigidité de la texture. Ceci se confirme par la

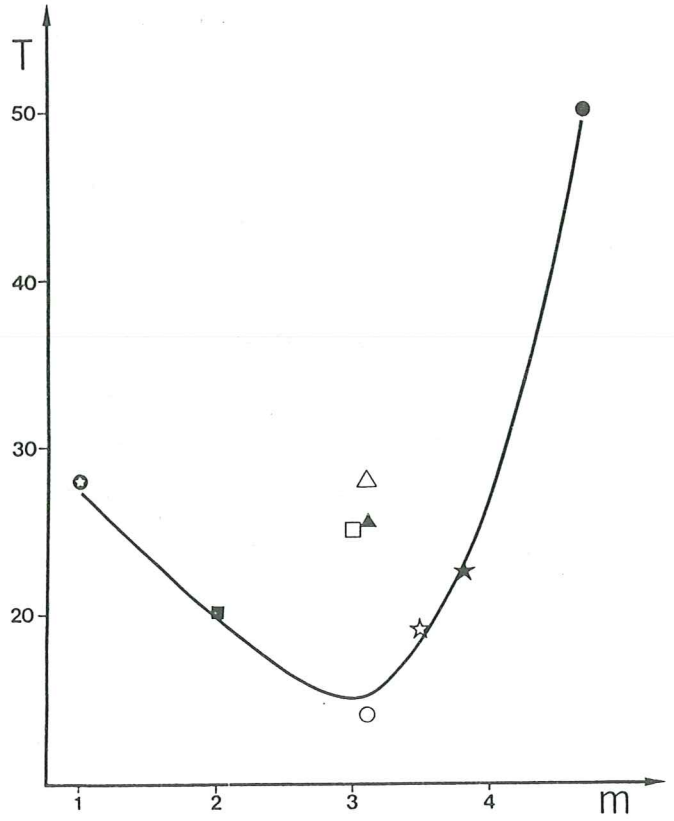


Figure 111 : Relation : microtexture/travaillabilité.

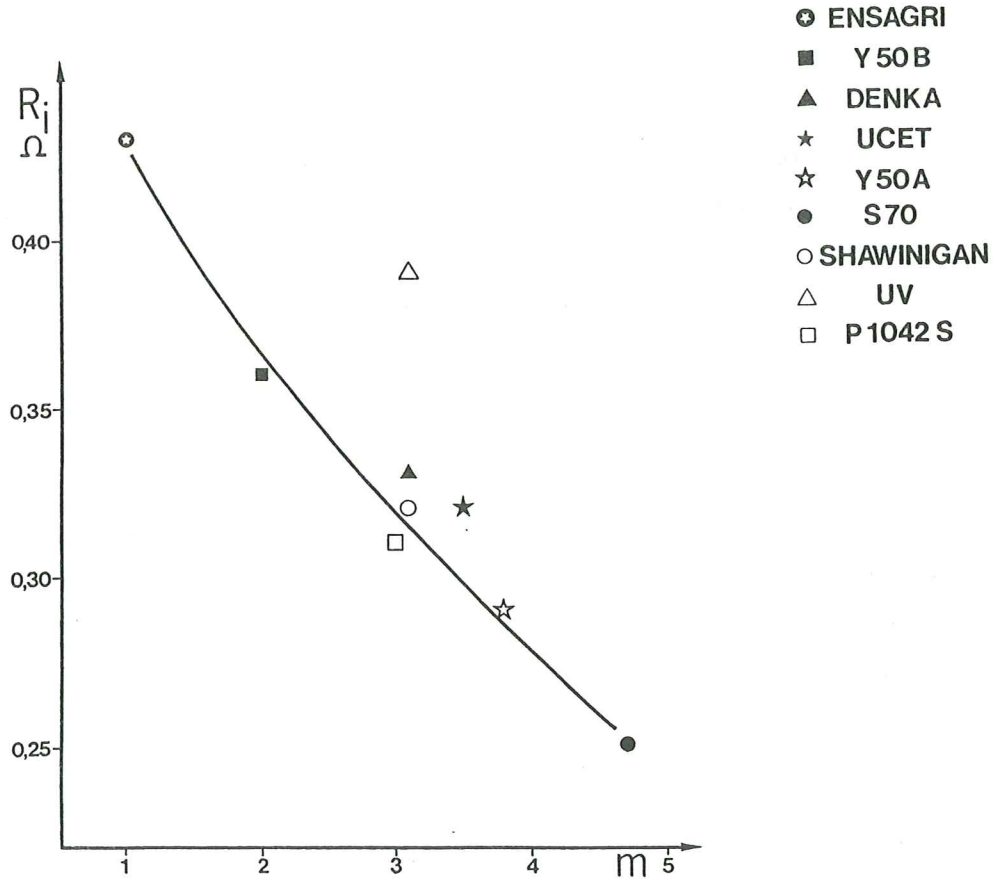


Figure 112 : Relation : microtexture/résistance interne de la pile.

courbe de la figure 111 qui donne la travaillabilité "T" (définition p.37 et 40) en fonction de la microtexture. En effet les deux courbes suivent le même type de relation. Ceci expliquerait le rôle prépondérant de la résistance mécanique de la texture car le réseau poreux est soumis à pression au cours de la mesure par la pénétration du mercure.

Par contre il est normal que la porosité de S70 soit élevée en liaison avec sa faible valeur de D_M. Dans ce cas la rigidité mécanique est liée à sa texture à longue distance

En conclusion, les courbes des figures 109 et 110 suggèrent la superposition de deux effets :

1) l'effet de texture, augmentation du volume poreux avec la diminution de la dimension fractale de masse,

2) l'effet "mécanique" qui montre que le volume poreux "protégé" (dans le cas des petits pores) diminue avec D_M ou l'anfractuosité de la texture.

3. LA TRAVAILLABILITE

T, la travaillabilité est en faite une mesure de la pression nécessaire pour extraire l'électrolyte du mélange cathodique.

Une relation s'établit entre T et la microtexture pour une majorité de points, figure 111. Cette relation illustre à notre sens l'effet du double modèle de croissance et du passage continu de l'un à l'autre. Dans le cas d'ENSAGRI, la rigidité mécanique de la texture est liée au processus d'agrégation des particules de taille moyenne (taille supérieure à Y50B) mais surtout à une très forte proportion de couches mises en commun d'une particule à sa voisine. A l'autre extrême, la rigidité est assurée de manière encore plus efficace par la rigidité du paquet de couches lui-même. Entre les deux, le passage par des textures intermédiaires (type III, III-IV et IV) apparaît très défavorable pour la conservation du réseau poreux sous pression.

4. PROPRIETES "APPLICATIVES" DANS LES PILES

Nous avons observé, en premier lieu, des relations très

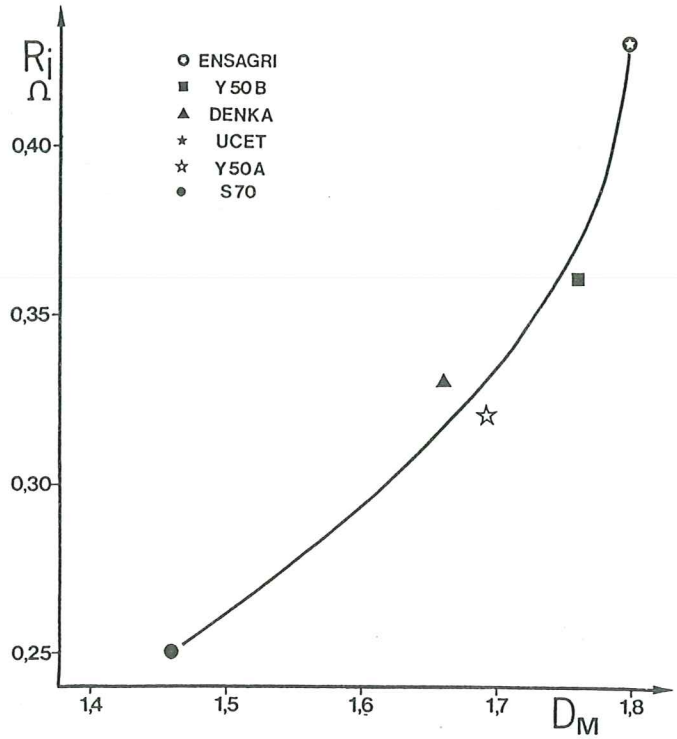


Figure 113 : Relation : dimension fractale/résistance interne de la pile.

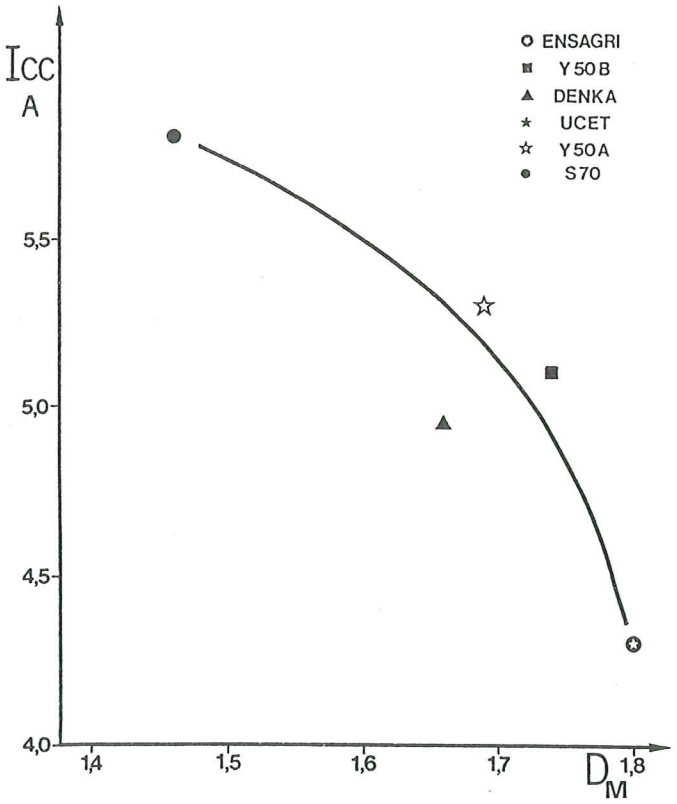


Figure 114 : Relation : dimension fractale/intensité de court--circuit.

étroites entre les performances des piles et la microtexture. La figure 112 montre par exemple que la résistance interne des piles diminue très fortement lorsque le type microtextural m passe de I à V. La pile la plus performante est réalisée avec S70.

En fait, une relation plus étroite encore, existe entre la résistance interne de la pile et la texture à grande distance des agrégats de noir utilisés (fig. 113). Plus D_M diminue, plus R_i diminue. S70 représente l'extrêmum de notre série. Nous n'avons pas d'échantillon au-delà de cette limite. Cependant, si tel était le cas, on peut supposer que la résistance interne ne s'améliorait pas indéfiniement. Cette texture très ouverte ($D_M \sim 1,45$) apparaît comme un optimum et confère au carbone les meilleures qualités d'interface entre les cristaux MnO_2 et l'électrolyte. Ajoutons que la quantité de carbone nécessaire dans l'utilisation du noir S70 est de 32% inférieure à celle nécessaire pour les autres qualités de noir. Nous pensons que **ce rendement très nettement supérieur s'explique par la texture suffisamment ramifiée (D_M faible) et la surface fortement rugueuse (D_S élevée $\sim$ 1,77) qui permet d'assurer avec le minimum de carbone, un réseau de porosité suffisant, de conserver une forte conductivité et de présenter le meilleur pouvoir couvrant de la phase minérale.**

4.2 Tension en circuit ouvert (OCV)

Cette grandeur mesurée dans les piles ne paraît pas directement reliée à la microtexture car aucune corrélation n'apparaît. Par contre, cette intensité tend à augmenter en fonction de la dimension fractale de masse.

4.3 L'intensité de court-circuit

Elle tend à croître avec le type sans toutefois qu'apparaisse une corrélation nette. L'accord est meilleur avec la dimension fractale de masse D_M (fig. 114). Dans tous les cas, l'intensité de court-circuit I_{cc} croît lorsque D_M décroît. C'est-à-dire qu'elle croît du type I vers le type V.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les noirs conducteurs sont des **carbones à structure turbostratique** (c'est-à-dire qu'ils ont une structure cristalline bidimensionnelle uniquement). Nous avons vu qu'ils restent **non graphitables** quel que soit le traitement thermique qu'ils subissent (jusqu'à 2800°C).

Synthétisés pour être utilisés dans les mélanges cathodiques des piles Leclanché, ces noirs sont avant tout recherchés pour leur **propriété de conducteur.** Parmi toutes les techniques la RPE apparaît alors doublement intéressante, à la fois pour caractériser la conduction mais également pour sa vision de la structure à une échelle différente. Le résultat que nous obtenons est tout à fait paradoxal. La RPE nous montre qu'**il n'existe aucune difference importante liée à la conduction des porteurs de charge.** Seuls les paramètres reliés classiquement à la structure cristallographique mettent en évidence des relations structure/propriété interessantes comme nous le rappellerons plus loin.

Par contre, les noirs conducteurs se caractérisent par une **très importante variation de leurs textures.** On peut penser alors, que ce polymorphisme est à l'origine des variations très importantes des propriétés physiques de ces matériaux qui contrôlent les caractéristiques recherchées : pouvoir absorbant, résistance mécanique, pouvoir couvrant mais surtout le caractère conducteur "en place" dans le composite.

Dès lors, la microscopie électronique à transmission s'est imposée comme la technique de choix. Nous avons ainsi mené l'étude, de la texture à toutes les échelles: l'echelle locale de l'arrangement des couches entre elles (ou microtexture) mais également l'étude de la texture à grande distance .

A la base de notre étude microtexturale, nous avons vu que **la couche de carbone aromatique** est l'**unité structurale** qui génère le noir de carbone par sa répétition. C'est en effet la plus grande unité possèdant une organisation comparable à celle du cristal parfait, le graphite : structure bidimensionnelle (comparable à ses défauts près).

Nous avons également postulé, qu'un ordre pouvait encore être defini au delà de l'ordre bidimensionnel de la couche et des domaines cohérents. Il peut être qualifié d' **ORGANISATION TEXTURALE STATISTIQUE** des couches. Nous avons donc abordé l' étude microtexturale des noirs conducteurs **en cherchant à différencier la distribution en taille des couches ainsi que leur distribution spatiale à courte et à longue distance.** A partir de ces distributions nous sommes parvenus à différencier 5 relations types entre les paramètres texturaux qui font émerger la notion d' **ORDRE D'EMPILEMENT.**

Ainsi nous proposons une typologie des noirs basée sur l'étude locale à courte distance et débouchant sur la différenciation de 5 ORDRES D'EMPILEMENT TYPES. Au delà, nous montrons que l'ordre à longue distance en dépends trés étroitement.

A courte distance

1. TYPOLOGIE. Nous pouvons donc différencier cinq types microtexturaux par un ordre d'empilement caractéristique (du type I au type V). Nous les avons classés par ordre d'organisation croissant grâce à la mesure des paramètres cristallographiques (mesurés en microscopie électronique).

2. SERIE A PASSAGE CONTINUE. Par l'étude des types intermédiaires, nous avons montré que **depuis la moins bonne organisation microtexturale (type I) jusqu'à la plus ordonnée (tupe V), une série continue s'établit.**

3. MODELE DE CROISSANCE. Par ailleurs nous sommes amenés à établir l'existence de **deux types de croissance à courte distance.** En effet, à côté du processus **de croissance radiale** (classiquement décrit) nous mettons en évidence un deuxième processus qui correspond à la **croissance latérale** des paquets de couches formant immédiatement une texture unique de grande taille.

Nous sommes donc en présence d'un double processus :

- un processus à croissance **radiale** où se forment des

particules concentriques (suivi d'une agrégation en chaîne, à longue distance)

- un processus à croissance latérale - développée - de paquets de couches (formant d'emblée "l'agrégat" que nous continuons d'appeler ainsi par simplification).

En montrant qu'il existe des dérives d'un type à l'autre ainsi que des intermédiaires, nous sommes arrivés à la conclusion qu'**un passage continu existe d'un processus de croissance à l'autre.**

4. Au-delà de son intérêt pour l'étude de la croissance en phase gazeuse, cette classification microtexturale permet de comparer les noirs de carbone aux 4 stades qui se succèdent au cours de la prégraphitation en phase condensée des carbones graphitables ou non (rappellés fig. 15; ROUZAUD, 1983; OBERLIN, 1984). Elle permet d'intégrer toute la série des carbones synthétisés en phase vapeur (en aérosol), dans un schéma unificateur de l'évolution et du polymorphisme des carbones.

A grande distance

1. CROISSANCE A GRANDE DISTANCE. Dans le processus de croissance en aérosol, le diamètre de la couche et son ordre bidimensionnel (et donc, l'ordre d'empilement), gouvernent complètement la texture à grande distance . Du processus d'agrégation au processus de croissance directe on peut résumer les variations en disant que la nucléation est de moins en moins abondante et que la continuité des couches est croissante.

2. MODELISATION FRACTALE. Nous avons caractérisé la croissance des différentes textures par leurs dimensions fractales. Nous avons montré que :

tous les agrégats de noirs conducteurs sont des fractals de masse. Dans la série que nous avons mesurée, ils possèdent également tous une dimension fractale de surface anticorrélée à la dimension de masse.

Nous avons confirmé que le processus par agrégation de particules conduisait à une dimension fractale de masse. Nous avons montré que cette dimension est généralement forte et comparable aux valeurs des autres auteurs. Des résultats trés intéressant concerne le processus de croissance directe et sa caractérisation :

les agrégats obtenus par le processus de croissance latérale, possèdent également une organisation fractale de masse (et de surface) caractérisée par une valeur D_M faible. Une comparaison s'établit avec le modèle du **mouvement brownien fractionnaire persistant** de MANDELBROT (1977) qui simule l'influence de la couche, son diamètre et son ordre, sur la texture à grande distance. Ceci implique la **diminution de la dimension fractale avec l'augmentation du diamètre et la "raideur" des couches.**

Relations : structures/propriétés.

1.**Nous nous sommes tout d'abord interressés** aux relations entre les **propriétés électroniques accessibles en RPE et les paramètres structuraux du réseau cristallin.** C'est ainsi que, nous avons montré que :

contrairement aux autres carbones turbostratiques, les noirs conducteurs possèdent, exclusivement, un paramagnétisme lié à des porteurs de charge (paramagnétisme de PAULI) quelle que soit la taille des systèmes aromatiques (de moins de 10 Å à plusieurs centaines d'angströms).

Le seul paramètre qui varie avec la structure, est l'anisotropie du facteur g qui se relie uniquement à la distance d_{002}. Ainsi nous avons été amenés à formuler l'hypothèse que **la densité de distorsions du système aromatique est un paramètre plus important que son extension.** Elle doit notamment limiter la croissance du $g_{//}$.

2.En ce qui concerne les **propriétés de conduction** de ces carbones nous sommes également parvenus aux résultats qualitatifs

suivants :

- la longueur de diffusion entre deux renversements de spin dépasse la taille de l'agrégat,

- la délocalisation des porteurs qui est très importante peut se faire d'un agrégat à l'autre et ne dépend dans ce cas que de la densité de contacts,

- la conductivité semble équivalente quelle que soit la microtexture (sauf pour ENSAGRI), sa valeur est très proche de celle du graphite et serait liée avant tout à l'absence d'hétéroatomes (protons notamment). Ainsi des 4 grandes caractéristiques recherchées dans ces noirs de pile, **la conductivité** n'est pas la plus difficile à obtenir : **tous les noirs d'acétylène possèdent une très forte conductivité quelle que soit leur structure et leur microtexture.**

3.PROPRIETES PHYSIQUES. Les propriétés physiques de ces carbones sont reliées trés étroitement à la texture.

Toutes les propriétés telles que la surface spécifique, la porosité ou la résistance à la compression (travaillabilité) sont liées soit directement à la microtexture, soit directement à la dimension fractale des agrégats.

Nous avons corrélé, de la même façon, les performances des noirs "en place" dans les piles, aux critères texturaux du noir utilisé. Nous montrons par exemple, que la texture à grande distance du noir, mesurée par sa dimension fractale de masse, contrôle les variations de résistivité interne de la pile.

Nous pouvons conclure le chapitre des relations propriétés/structure en disant que les les performances des noirs conducteurs ne dépendent pas d'une différence de conductivité intrinsèque (qui n'apparait pas dans nos mesures) mais de la texture à longue distance, elle même fonction de la microtexture.

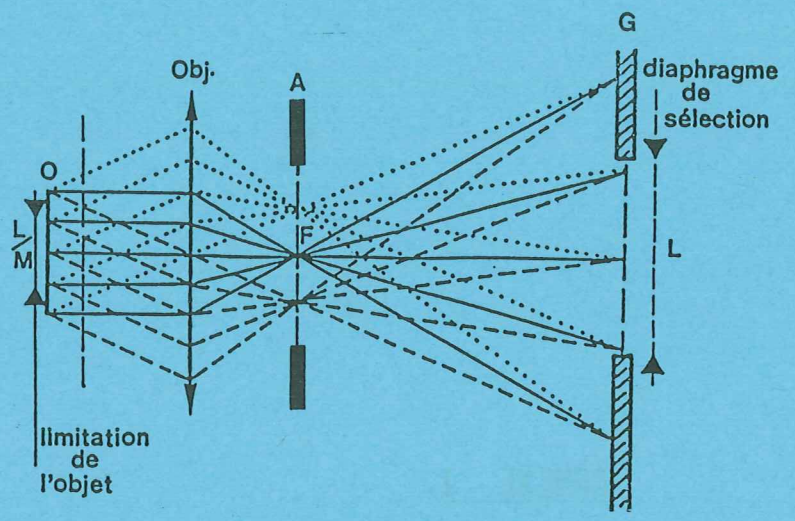


Figure 115 : Schéma de principe du trajet des rayons dans la lentille objectif. O : objet ; obj. : lentille objectif ; A et F : plan d'Abbe et point focal image et G : plan de Gauss.

1. INTRODUCTION

Lorsqu'un objet périodique (période d) est traversé par une onde dont la longueur d'onde $\lambda < 2d$, elle est partiellement transmise et partiellement diffractée. S'il s'agit de rayons-X, on obtient un diagramme qui est l'équivalent des franges à l'infini en optique. Il représente une vision très déformée de l'espace réciproque parce que λ est relativement grande. S'il s'agit d'électrons pour lesquels λ est très petite (0,035 Å pour 120kV) la déformation est moindre et on peut assimiler en première approximation le diagramme à une section plane de l'espace réciproque au voisinage immédiat du faisceau incident. L'avantage principal des électrons est que l'on peut disposer de lentilles en utilisant la propriété des champs magnétiques de dévier les électrons, on obtient alors un appareil (le microscope électronique à transmission) dont la succession des organes est comparable à celle d'un microscope optique. Une source d'électrons monocinétiques éclaire l'objet placé légèrement au-delà du plan focal objet d'une lentille objectif. Au plan focal image sont focalisés les différents faisceaux transmis et diffractés. On a l'équivalent exact du montage utilisé en optique pour focaliser les franges à l'infini au plan d'Abbe. L'image optique se forme au plan de Gauss (G sur la figure 115).

L'intérêt majeur est l'utilisation possible d'une lentille convergente à focale variable. Un électron qui traverse le champ magnétique de révolution décrit une trajectoire hélicoïdale qui se décompose en une rotation et une déflexion par rapport à l'axe optique. Cette dernière composante permet de faire converger le faisceau et de reformer une image ou de la grandir à volonté.

L'objet (O sur la figure 115) se trouve noyé dans les pièces polaires. On dispose d'une série de diaphragmes sur le plan focal image (A sur la fig. 115) ce sont les diaphragmes d'ouverture (ou diaphragmes objectifs). Une autre série se trouve dans le plan de Gauss de la lentille et sert à réduire le champ que l'on mesure : figure 115 si L est le diamètre réel du diaphragme dans le plan de Gauss G, alors seul le champ L/M de l'objet sera sélectionné (M est le grandissement de LO $\sim$ 25 à 50 X).

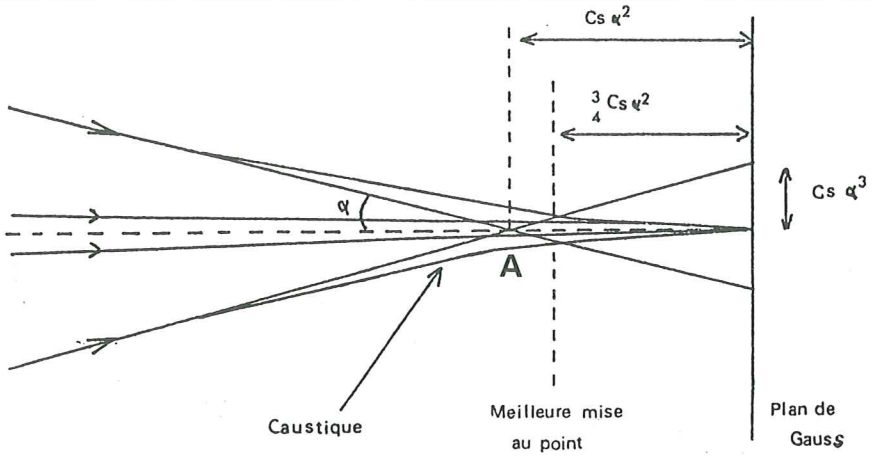


Figure 116 : Effets de l'aberration de sphéricité.

Tous les modes de microscopie en transmission consistent à agrandir les différentes images qui se forment soit sur le plan d'Abbe (A sur la fig. 115) soit sur le plan de Gauss G. Ceci est réalisé grâce à 3 lentilles de projection. Il s'agit principalement de la **figure de diffraction** (grandissement du plan d'Abbe) ou des différentes **images en fond clair** et **fond sombre du plan de Gauss.**

2. DEFAUTS DE L'OBJECTIF

2.1 Aberration de sphéricité

L'aberration de sphéricité est le défaut majeur de la lentille. Elle est due au gradient radial du champ magnétique qui fait que la convergence est plus forte pour les rayons obliques sur l'axe optique de la lentille. Seuls les rayons paraxiaux convergent dans le plan de Gauss. L'analogie optique de cet effet est la déformation du front d'onde sphérique à travers la lentille.

Cela a pour effet d'élargir un point en un disque de confusion de rayon r (fig. 116) :

$$r = MC_s \alpha^3$$

où M est le grandissement de la lentille et α la demi-ouverture objectif (en radian), C_s le coefficient d'aberration de sphéricité est une constante pour un objectif donné. On montre également que l'écart A du point de convergence sur l'axe par rapport au plan de Gauss (fig. 116) est :

$$A = - C_s \alpha^2$$

On diminue l'effet de cette aberration en réduisant l'ouverture objectif α . En outre on défocalise la lentille objectif d'une valeur Δf pour former l'image légèrement en avant du plan de Gauss afin de minimiser le rayon du cercle de confusion :

$$\Delta f = \frac{3}{4} C_s \alpha^2$$

En optique ondulatoire on montre que la déformation du front d'onde sphérique à travers la lentille est donnée par une longueur :

$$\Delta = \frac{1}{4} C_s \alpha^4$$

qui intervient dans le calcul du déphasage (§ 4.4).

2.2 Autres aberrations

L'aberration chromatique due aux fluctuations de la tension d'accélération des électrons est négligeable. Par contre, celle qui est liée à l'épaisseur de l'objet et due aux chocs inélastiques peut devenir importante si l'objet est épais et/ou très diffusant*.

L'aberration d'ellipticité due à un défaut de la symétrie de révolution de l'objectif se corrige aisément.

3. COHERENCE DE LA SOURCE

Un champ de rayonnement ondulatoire est cohérent lorsqu'il y existe des relations de phase en deux points quelconques de l'espace (cohérence spatiale) et des relations de phases indépendantes du temps en un même point (cohérence temporelle). Un canon émettrait des ondes parfaitement cohérentes si la cathode était strictement ponctuelle et l'émission parfaitement monochromatique. Il n'en est pas ainsi car la taille du filament de tungstène servant de source est de l'ordre de 0,1 mm. D'autre part, même si le champ est stabilisé avec une dérive très faible ($\delta v/v < 5.10^{-6}$ mn^{-1}) l'émission se produit avec une certaine dispersion énergétique ΔE. Ces aspects ont été développés en partie et synthétisés par HAWKES (1978).

La durée du train d'onde τ émis par ce type de source satisfait les conditions de cohérence temporelle nécessaires en

---

* D'une part, on s'efforce de préparer des objets minces et d'autre part, le carbone n'est pas un corps très diffusant.

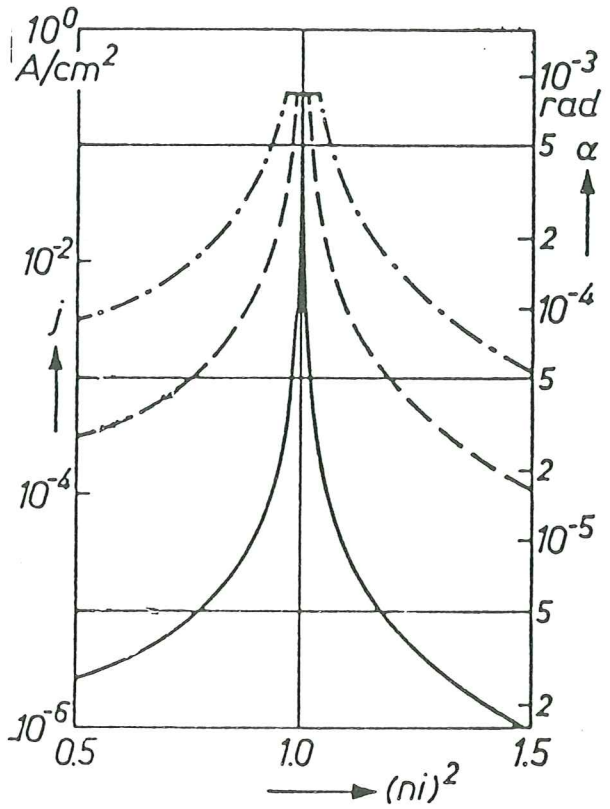


Figure 117 : Relations entre l'excitation du condenseur C_2 (en nombre d'ampères-tours en unités arbitraires) et la demi-ouverture α (en rad.) pour trois valeurs d'excitation du condenseur C_1 (trait plein : forte ; tiret : moyenne et pointillé : faible).

microscopie interférentielle car la longueur l de cohérence temporelle qui vaut :

$$l = v\,\tau \qquad \text{où} \qquad v = 0{,}55\ c\ (\text{à } 100\text{kV})$$

est très supérieure à la différence de marche des ondes. Le contraste est d'autant plus élevé que cette différence est inférieure à l.

L'aspect de la cohérence spatiale qui nous intéresse ici concerne la zone D cohérente qui prend naissance dans le plan de l'objet. Ces zones sont obtenues par la diffraction du diaphragme condenseur (C_2) elles varient en fonction de son ouverture par la formule approchée :

$$D = \frac{\lambda}{2\,\pi\,\sin\alpha_i}$$

α_i est le demi-angle de divergence du faisceau incident sur l'objet. Nous avons travaillé avec $\lambda = 0{,}0335$ Å et un angle de divergence inférieur à 1.10^{-4} rad, on peut évaluer cet angle d'après les courbes de la figure 117 et les courbes d'étalonnage du posemètre qui nous donne directement l'intensité I (mA) recueillie. On peut estimer que la cohérence spatiale dans l'objet dépasse 100 Å. HAWKES (1978) montre que le rapport de cohérence m défini par :

$$m = \frac{\alpha_i}{\alpha_o}$$

où α_o est le demi-angle de divergence issu de l'objet sur l'objectif est révélateur car le diamètre D en cohérence sur l'objet doit être au moins aussi large que le disque d'Airy du diaphragme de C2 (ramené au plan objet) :

$$\frac{\lambda}{2\,\pi\,\sin\alpha_i} \sim \frac{0{,}6\,\lambda}{\alpha_o}$$

d'où $m = \alpha_i / \alpha_o < 0{,}26$ or $\alpha_{opt} = A\,\lambda^{1/4}\,C_s^{1/4}$

soit $\alpha_o = \alpha_{opt} = 7{,}3\ 10^{-3}$rd donc $m \ll 0{,}26$.

L'éclairement des "domaines diffractants" avec un faisceau cohérent est assuré.

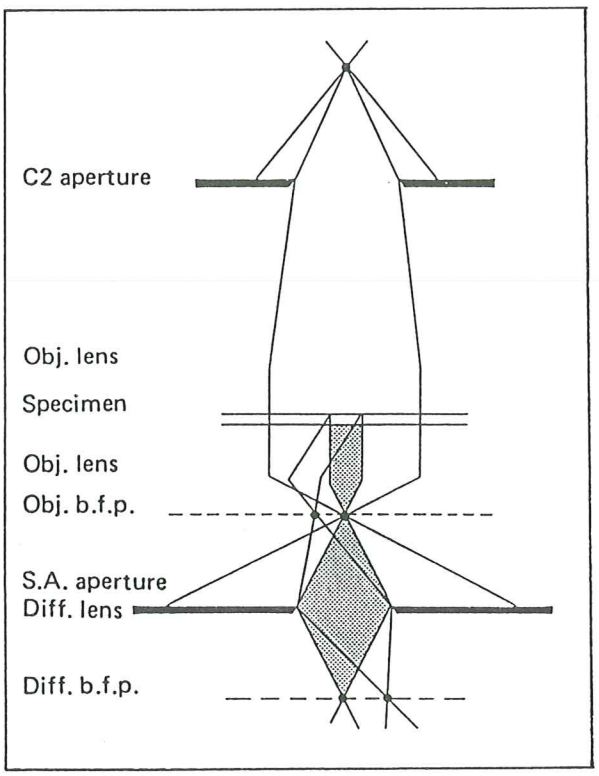


Figure 118 : Principe de la diffraction à aire sélectionnée.

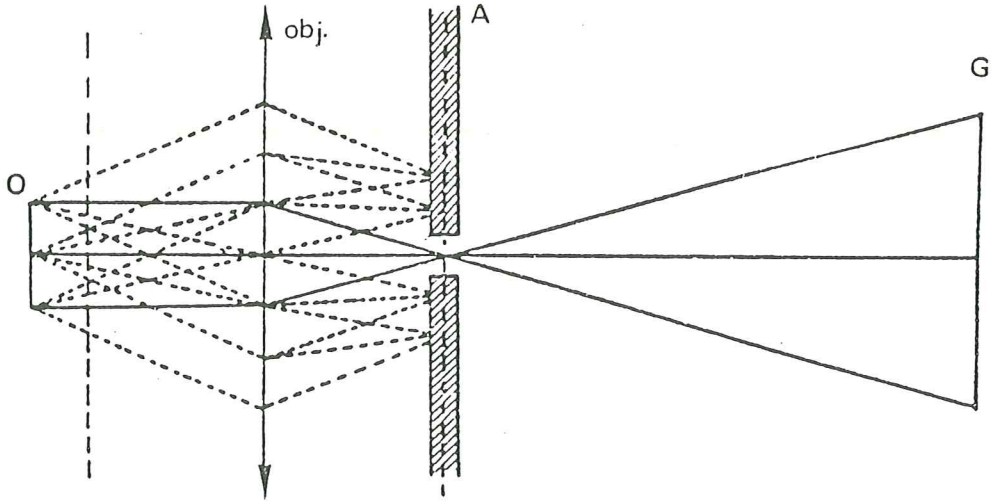


Figure 119 : Schéma de principe du FC contrasté.

4. MODES DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

4.1 Diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS)

Au voisinage de l'axe optique le plan focal image de la lentille est, en première approximation, l'équivalent de la section de l'espace réciproque par la sphère d'Ewald (JAMES, 1962). Bien que celle-ci ne soit pas un plan - l'amplitude diffusée dans le cas des électrons étant beaucoup plus forte que pour les rayons-X (environ 10^4 fois supérieure) - on peut obtenir le diagramme d'une petite région de l'objet.

BOERSCH (1936) et LE POOLE (1947) ont développé la technique la plus répandue : la diffraction à aire sélectionnée obtenue en plaçant un diaphragme dans le plan de Gauss (fig. 118). C'est une **méthode à haute résolution angulaire** mais elle a peu de précision sur la zone de l'objet qui diffracte à cause de l'aberration de sphéricité de la lentille objectif (HIRSCH, 1965)

En effet, au fur et à mesure que l'ordre des réflexions croît, la zone de l'objet qui émet le faisceau diffracté correspondant se décale hors du champ selectionné par le diaphragme.

4.2 Fond clair (FC)

Un diaphragme placé dans le plan d'Abbe ne sélectionne que le faisceau transmis (fig. 119), les autres sont éliminés. Les parties les plus claires sont les parties amorphes comme la membrane support qui ne diffractent pas et qui ne produisent que de la diffusion inélastique. Les parties sombres sont celles qui ont émis des faisceaux diffractés qui sont éliminés par le diaphragme. C'est la méthode la plus courante pour former des images en jouant sur le contraste de diffusion (sélective ou inélastique).

4.3 Fond noir (FN)

Le diaphragme du plan d'Abbe selectionne en principe une seule réflexion hkl. En fait, on recueille tout ce qui diffracte dans l'angle solide du cône sélectionné, le reste est sombre, notamment la membrane. Dans ces conditions, seules sont éclairées les zones qui

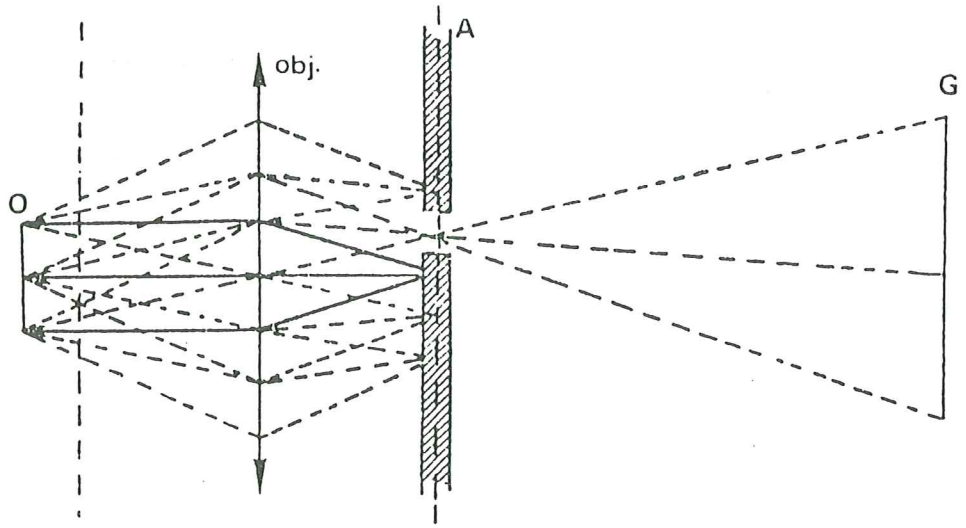


Figure 120 : Trajet des rayons en FN_{hkl}.

émettent le faisceau hkl. Cette technique est très performante. Elle permet par exemple de distinguer différentes phases en présence suivant la position de leurs réflexions hkl, elle permet aussi de remonter à l'orientation spatiale d'une phase donnée.

Afin de limiter l'aberration de sphéricité qui altére la résolution, il faut laisser le diaphragme paraxial et incliner le faisceau incident (ce qui n'est pas représenté sur la figure 120). Le pouvoir séparateur dans ce cas est donné par la formule d'Abbe :

$$\delta = \frac{0,61\ \lambda}{\alpha}$$

ici ~ 4 Å pour un diaphragme objectif de 0,3 $Å^{-1}$, (fig. 12).

Ces deux techniques (FC et FN) font intervenir uniquement un contraste d'amplitude.

4.4 Franges de réseau (FR)

4.4.1 Fonction de transfert

Dans le cas des objets de phase à diffusion faible, l'onde électronique incidente considérée comme cohérente subit des variations de phases liées au potentiel électrique du réseau cristallin qu'elle traverse. Au plan de Gauss les faisceaux diffractés et le faisceau incident interfèrent. Si les phases (existant à la sortie de l'objet) sont conservées, la structure atomique de l'objet est reconstituée par la lentille (SCHERZER, 1949 ; MENTER, 1956 ; HANSZEN, 1971).

En fait, l'aberration de sphéricité et les défauts de cohérence de l'éclairement introduisent des déphasages et une perte de contraste.

Dans le cas où l'on se rapproche de l'éclairement cohérent et pour des objets de phase à faible diffusion, HANSZEN (1971) a montré à la suite de SCHERZER (1947) que le déphasage total χ introduit à travers la lentille objectif s'écrit :

$$\chi = \frac{2\pi}{\lambda} \left[\frac{\Delta f\ (2\theta)^2}{2} - \frac{C_s\ (2\theta)^4}{4} \right]$$

où $2\ \theta$ est proportionnel à l'angle de Bragg.

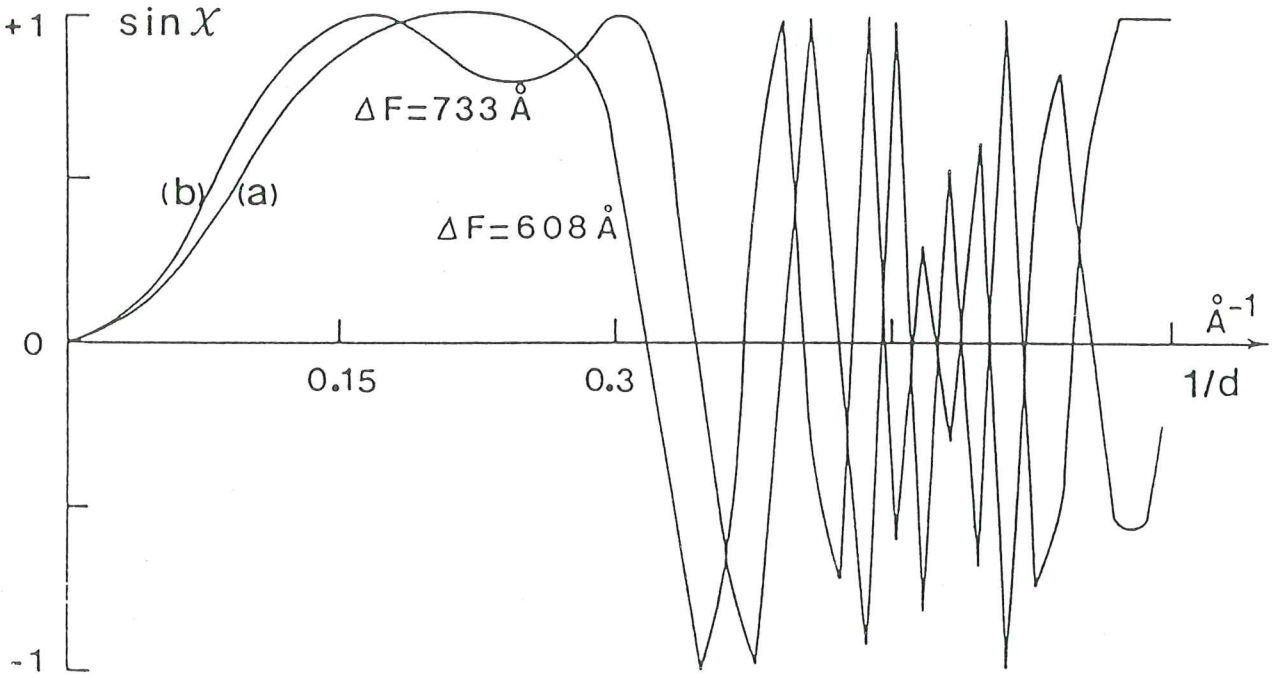


Figure 121 : Fonction de transfert de contraste : sin χ en fonction de $|\vec{s}|$ la fréquence spatiale pour $\Delta f = 733$Å (Cs =1,1 et $\Delta V = 120$ kV).

4.4.2 Cohérence de l'éclairement

Dans des conditions d'éclairement moins cohérentes, l'expression complète de la fonction de transfert de contraste tient compte (en plus du déphasage) d'un deuxième terme lié à la cohérence temporelle (affectée par l'aberration de chromatisme) et d'un troisième terme lié à la cohérence spatiale (affectée par la divergence du faisceau). L'utilisation d'un canon à cathode thermoionique (cas du microscope utilisé) limite surtout la cohérence spatiale. ANSTIS et O'KEEFE (1976) ont montré que pour une divergence du faisceau trop importante, le troisième terme joue comme une fonction enveloppe en réduisant le contraste pour toutes les fréquences spatiales.

Nous nous sommes placés systématiquement dans des conditions d'éclairement "partiellement cohérentes" HAWKES (1981) (cf. § 3). Cela est réalisé en travaillant à forte excitation du premier condenseur et en défocalisant suffisamment le second (C_2) (fig. 117) pour obtenir le faisceau le plus convergent (tel que $\alpha_i < 1\ 10^{-4}$ rd) sans dépasser 2 secondes de temps de pose.

Dans ces conditions, seul le terme de déphasage de la fonction de transfert de contraste intervient. Si $\sin \chi = \pm 1$, le contraste est maximum tandis que si $\sin \chi = o$ le contraste est nul.

4.4.3 Application au cas de 002 du carbone

Nous avons calculé $\sin \chi$ en fonction de Δf la défocalisation de la lentille objectif et $|\vec{s}| = 1/d$ la fréquence spatiale : figure 121. Pour une défocalisation $\Delta f = 733$ Å, cette fonction présente un plateau : $+ 0{,}8 < \sin \chi < + 1$, qui correspond à la bande de fréquences spatiales optimale (0,22 $Å^{-1}$ de large) de notre microscope Philips EM 400 haute résolution pour lesquelles le transfert de contraste est maximal (JEFFERSON et al., 1971 ; MILLWARD et al. 1979). On voit que tous les faisceaux qui se placent dans ce plateau garderont les phases qu'ils avaient à la sortie de l'objet sans que la lentille les modifient (JEFFERSON et al., 1976). En particulier on voit que la réflexion 002 du graphite $|\vec{s}| \sim 0{,}3$ $Å^{-1}$

est comprise dans cette bande : $0,11 < |\vec{s}| < 0,33$ $\mathring{A}^{-1}$; les réflexions 002 de tous les autres carbones (pour lesquels d_{002} est supérieur à 3,354 Å) y sont a fortiori incluses. Il résulte de cette constatation que les carbones que nous voulons étudier peuvent l'être très valablement avec notre microscope même si l'on tient compte d'un large étalement du pic 002 dans l'espace réciproque (MILLWARD et THOMAS 1976, 1979 ; MILLWARD et JEFFERSON, 1978.; IIJIMA, 1978/79).

D'autre part, le fait que $\chi = 1$ signifie que le contraste sera maximum lorsque l'on composera l'amplitude du faisceau incident avec celle de tous les faisceaux diffractés.

4.4.4 Résolution en contraste de phase

La résolution des franges de réseau se calcule théoriquement, mais en pratique, elle dépend beaucoup de la taille du cristal qui diffracte (HOWIE et al. 1965) et bien entendu aussi de la stabilité mécanique de l'appareil (on tolère un déplacement d'un tiers de période pendant la durée du temps de pose). Ces facteurs accumulés font qu'une résolution de 1,44 Å sur un cristal de quelques centaines d'angströms pourra devenir insuffisante pour résoudre les franges 002 du carbone si le domaine diffractant est trop petit. Dans notre cas, la résolution était tout à fait suffisante de sorte que nous avons pu travailler en **faisceau droit.** L'avantage est d'une part, de conserver aux franges une position fixe au cours de la défocalisation, d'autre part, d'imager les couches aromatiques quelle que soit leur orientation (KOMODA 1964).

N.B. Une difficulté demeure que nous n'avons pas résolue de façon satisfaisante : c'est l'étalonnage précis du grandissement en franges de réseau. Celui-ci dépend en effet notablement de la position exacte de l'objet par rapport au centre optique de la lentille et il n'existe aucun étalon satisfaisant dont on soit certain qu'il se situe au même niveau que l'objet. Dans le cas des noirs où les agrégats sont fortement en relief le problème n'a pas de solution. Aussi, les valeurs numériques données dans la troisième partie de ce travail sont-elles mesurées à quelques pour cent près.

ANNEXE 2

SUITE DES COMMANDES UTILISÉES LORS D'UNE ANALYSE D'UN AGRÉGAT SUR LE QUANTIMET 900 :

1 - DÉTECTION

2 - MÉTHODE DES "MASQUES CIRCULAIRES EMBOÎTÉS"

3 - MÉTHODE "FERMETURE/OUVERTURE"

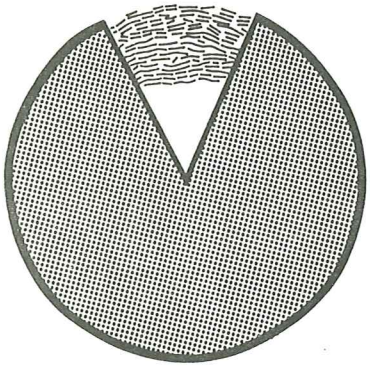
```
Cambridge Instruments QUANTIMET 900     QUIPS/MX : V03.03   USER  : BRGM * DT / MGA * (C) - 01/07/85
ROUTINE : FRACTA   DATE : 22-OCT-86          RUN :   1   SPECIMEN : 6385

        Enter specimen identity
        Scanner        ( No. 1 Newvicon  LV= 0.00 SENS= 0.43 )
        Calibrate User Specified (Calibration Value = 1. microns      per pixel)
        Image Frame is Standard Image Frame
        Image WORK  (Binary,Res=1,Horiz=1,Vert=1,)
        Image INK  (Binary,Res=1,Horiz=1,Vert=1,)
        Image DETECTED  (Binary,Res=1,Horiz=1,Vert=1,)
        Image AMENDED  (Binary,Res=1,Horiz=1,Vert=1,)
        Binary Input A is DETECTED
        Binary Input B is DETECTED
        Binary Output goes to DETECTED
        Print  "MASQUES CIRCULAIRES EMBOITES"
        Print  "========================="
        Print  " "
        Print  "        Xcentre      Ycentre        Dia" ;
        Print  "metre        Aire  " ;
        Print  "       Ln(D)      Ln(A)"
        R          := 310.


        PX         := 450.
        PY         := 350.
        Detect 2D    ( Lighter than   7  PAUSE )
        Edit (pause)
        Binary Output goes to AMENDED
        Image Transfer from Binary A to Binary Output
        Binary Output goes to DETECTED
        For LOOPCOUNT  =   1 to     30
        R          := R - 10.
        X          := PX
        Y          := PY
        Live Frame is Circle ( X:PX       ,  Y:PY       ,  R:R       ,  )
        Measure field - Parameters into array FIELD
        A          := FIELD AREA
        X1         := X - 10.
        Y1         := Y
        Live Frame is Circle ( X:X1       ,  Y:Y1       ,  R:R       ,  )
        Measure field - Parameters into array FIELD
        If  FIELD AREA ) A then
        A          := FIELD AREA
        PX         := X1
        PY         := Y1
        Endif
        X1         := X + 10.
        Live Frame is Circle ( X:X1       ,  Y:Y1       ,  R:R       ,  )
        Measure field - Parameters into array FIELD
        If  FIELD AREA ) A then
        A          := FIELD AREA
        PX         := X1
        PY         := Y1
        Endif
        X1         := X
        Y1         := Y + 10.
        Live Frame is Circle ( X:X1       ,  Y:Y1       ,  R:R       ,  )
        Measure field - Parameters into array FIELD
        If  FIELD AREA ) A then
        A          := FIELD AREA
        PX         := X1
        PY         := Y1
        Endif
        Y1         := Y - 10.
        Live Frame is Circle ( X:X1       ,  Y:Y1       ,  R:R       ,  )
        If  FIELD AREA ) A then
        A          := FIELD AREA
        PX         := X1
        PY         := Y1
        Endif
        Print  PX , PY ;
        Print  R , A , LN ( R ) , LN ( A )
        Next
        Live Frame is Circle ( X: 450,  Y: 350,  R: 285,  )
        Print  " "
        Print  "_"
        Print  " "
        Print  " "
        Print  "RESOLUTION VARIABLE (Ouv./Ferm.)"
        Print  "==========================="
        Print  " "
        Print  "        Diametre        Aire" ;
        Print  "      Perimetre       Ln(D)" ;
        Print  "          Ln(A)         Ln(P)"
        For LOOPCOUNT  =   1 to     15
        Binary Input A is AMENDED
        Image Transfer from Binary A to Binary Output


        Binary Input A is DETECTED
        Amend        ( CLOSE by LOOPCOUNT  )
        Amend        ( OPEN by LOOPCOUNT  )
        Measure field - Parameters into array FIELD
        Print  LOOPCOUNT * 2. , FIELD AREA , FIELD PERIMETER ;
        Print  LN ( LOOPCOUNT * 2. ) , LN ( FIELD AREA ) , LN ( FIELD PERIMETER
            )
        Next
```

PLANCHE I



TYPE I : ENSAGRI

Cliché 1 - FC d'un agrégat (faiblement ramifié).
On note une forte proportion de couches mises en commun d'une particule à l'autre.

Clichés 2 & 3 - FN 002 à 90°. La flèche du vecteur s_{002} donne la direction moyenne (à ± 28°) des vecteurs de diffusion. L'organisation en secteur des zones où les domaines sont en contraste perpendiculairement à s_{002} (fig. 12) permet de conclure à une organisation concentrique des particules.

Cliché 4 - Agrandissement de la zone encadrée dans le cliché 3. La flèche indique un domaine lumineux isolé correspondant à un domaine cohérent isométrique de 8 A environ.

Cliché 5 - FR 002, dans l'encart les flèches désignent des empilements de couches.

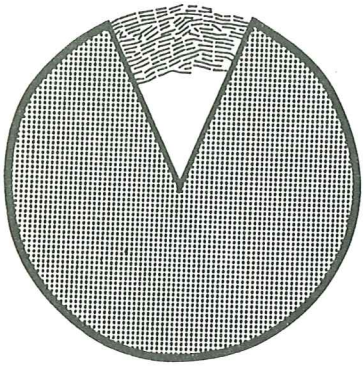


PLANCHE II

TYPE II : Y50B

Cliché 7 - FC contrasté montrant un agrégat très ramifié.

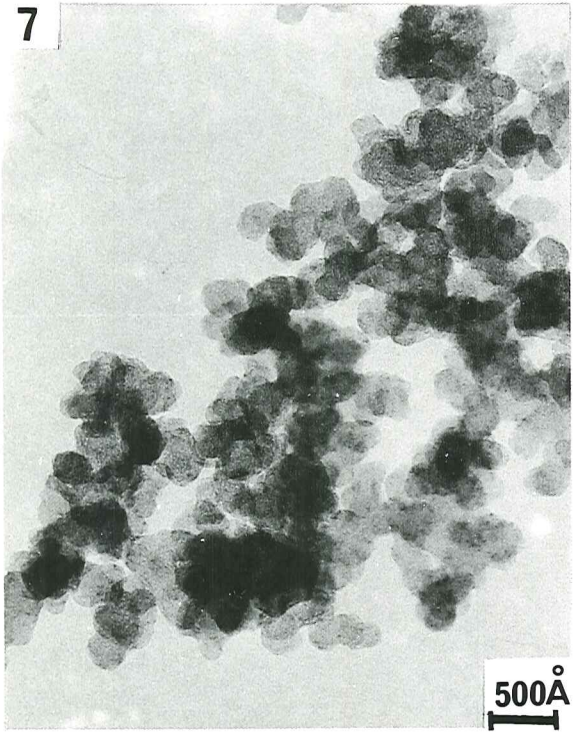
Clichés 8 & 9 - FN 002 à 90° mettant en évidence la forte mise en commun des couches sous forme de "bandes" de domaines lumineux.

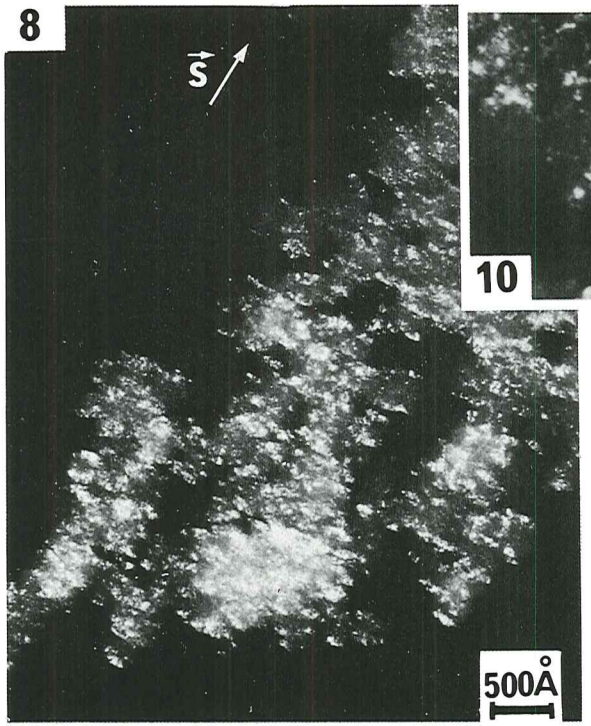
Cliché 10 - Agrandissement du cliché 9 où l'on indique l'allongement des domaines cohérents en "colonnes" (flèches).

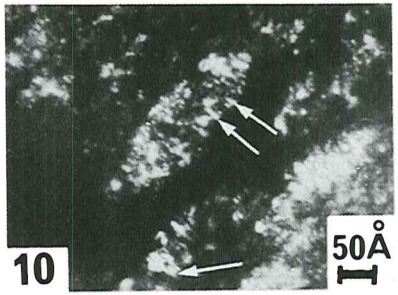
Clichés 11 & 12 - FR 002 où se distinguent les empilements, généralement de 4 couches (flèches). Ces images confirment la très forte proportion de couches mises en commun.

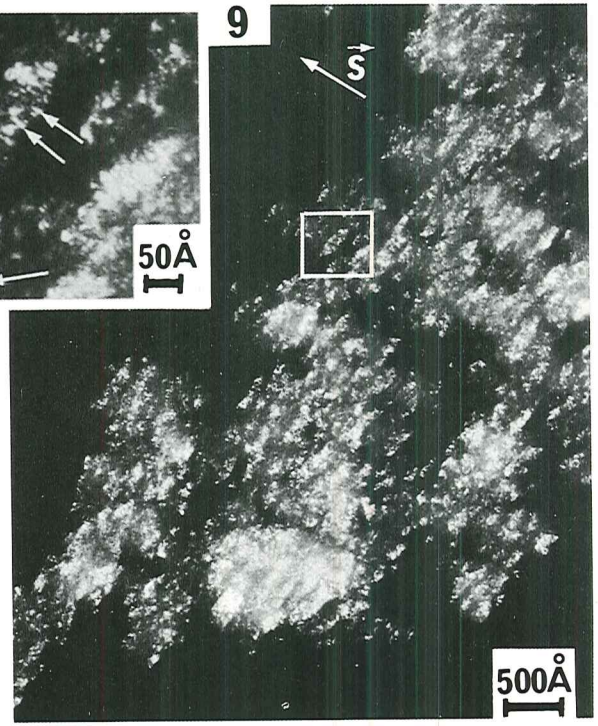
Cliché 13 - Exemple de surcroissance d'une couche (flèche) et du désordre provoqué dans la microtexture.

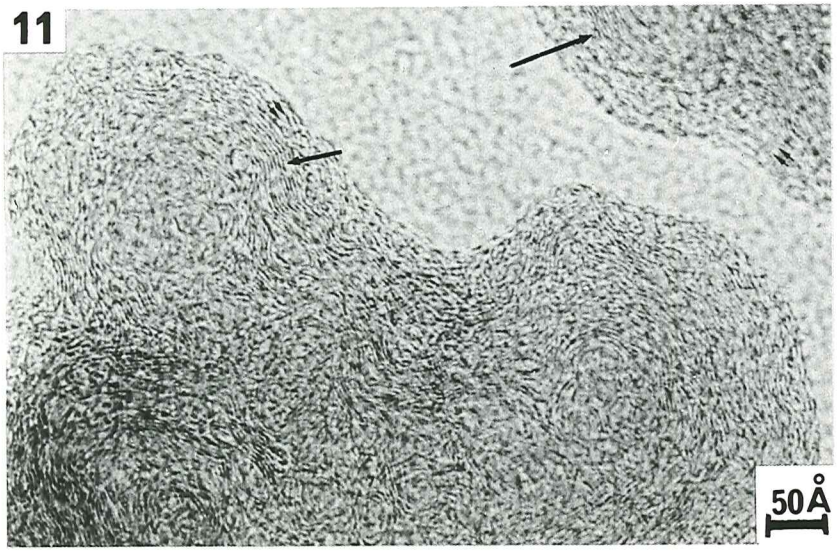
Cliché 14 - Exemple de dérive positive vers le type III : mise en commun des couches entre 2 ou plusieurs domaines cohérents voisins.

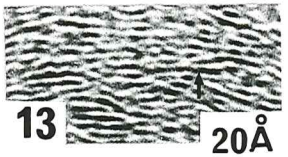


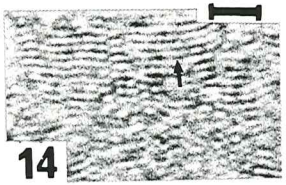


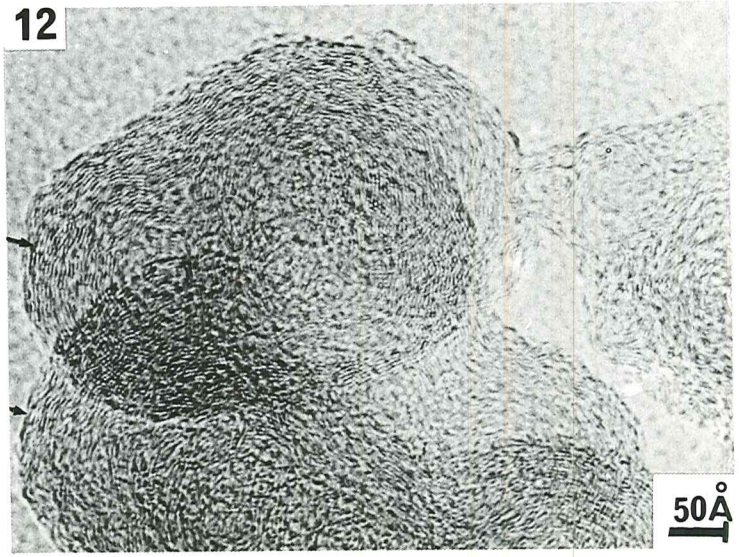








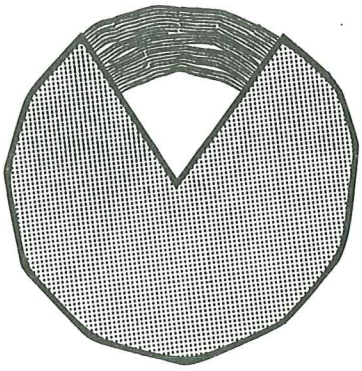




PL.II

TYPE.II

PLANCHE III



TYPE III : DENKA

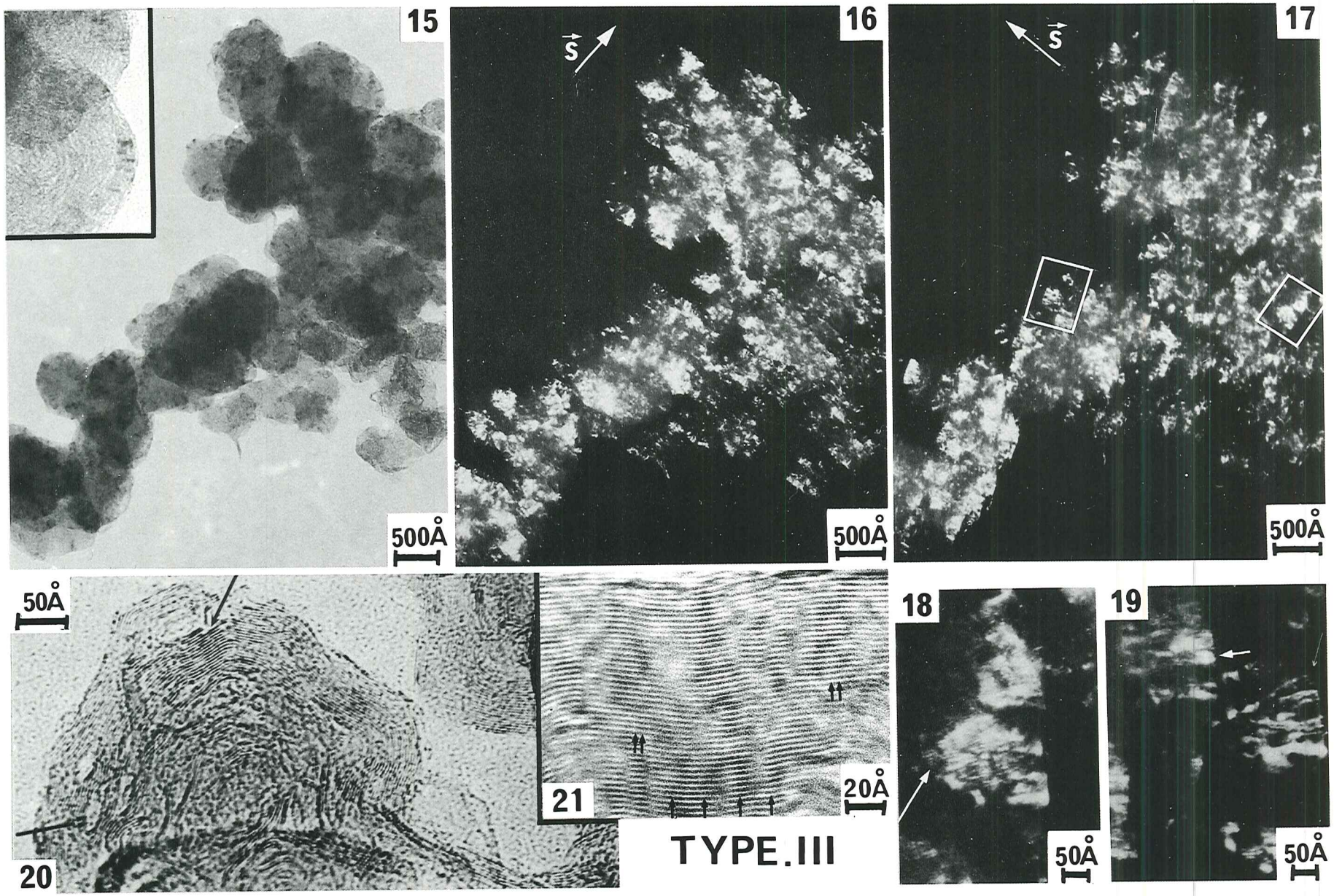
Cliché 15 - FC contrasté montrant encore des particules concentriques ; en encart, remarquer la zone concentrique, la mieux organisée où apparaissent des franges de Bragg radiales.

Clichés 16 & 17 - FN 002 à 90° montrant l'augmentation de l'étendue des domaines cohérents notamment dans la zone externe.

Clichés 18 & 19 - Agrandissements montrant les formes des domaines cohérents ; en colonnes juxtaposées (extinction périodique : flèches, cl. 18 ainsi que des domaines plus larges : flèches, cl. 19).

Clichés 20 & 21 - FR 002. Les simples flèches montrent une zone où se forment des extinctions périodiques dues aux distorsions (légères) du paquet de couches. Les doubles flèches montrent des zones entières sans distorsions où le diamètre du domaine diffractant augmente.

PL.III



TYPE.III

PLANCHE IV

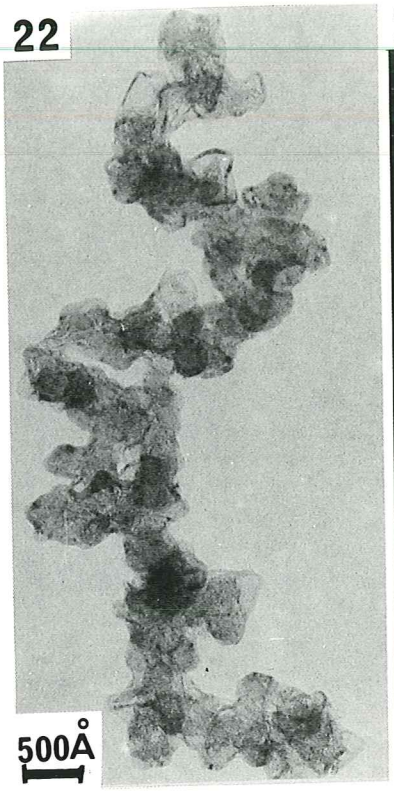
TYPE IV : UCET

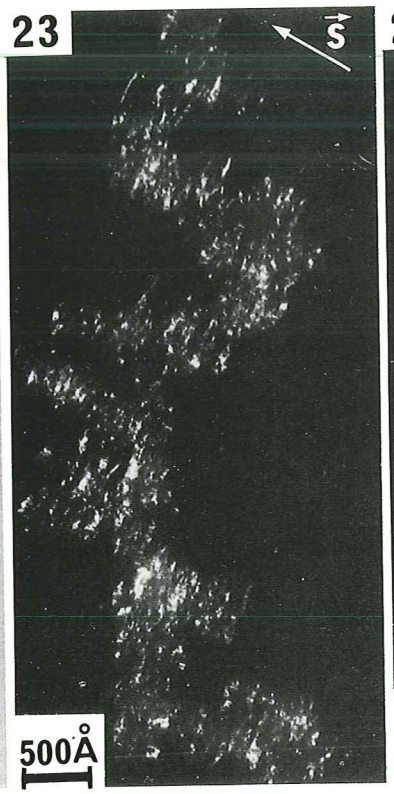
Cliché 22 - FC contrasté d'un agrégat filiforme. On observe la disparition des particules élémentaires et le mise en commun des couches en "papier froissé".

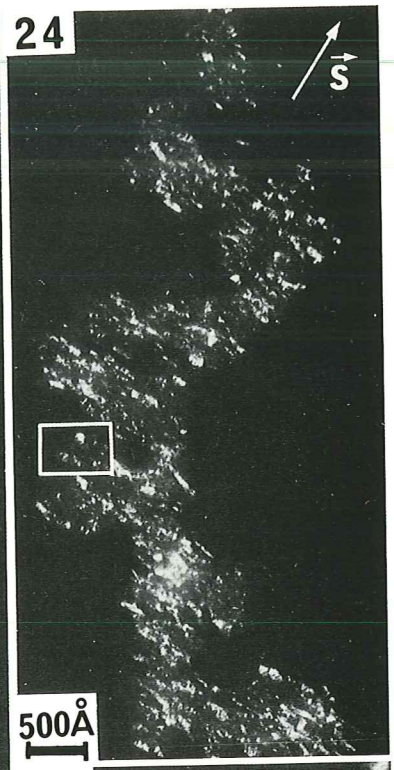
Clichés 23 & 24 - FN 002 à 90° qui montrent les alignements de domaines cohérents.

Cliché 25 - Agrandissement du cliché 24 où l'on observe la justaposition de domaines cohérents en "colonne" ou extinction périodique, marquant les distorsions de l'empilement.

Clichés 26 & 27 - Images en FR 002 qui montrent l'extension des paquets de couches distordus.

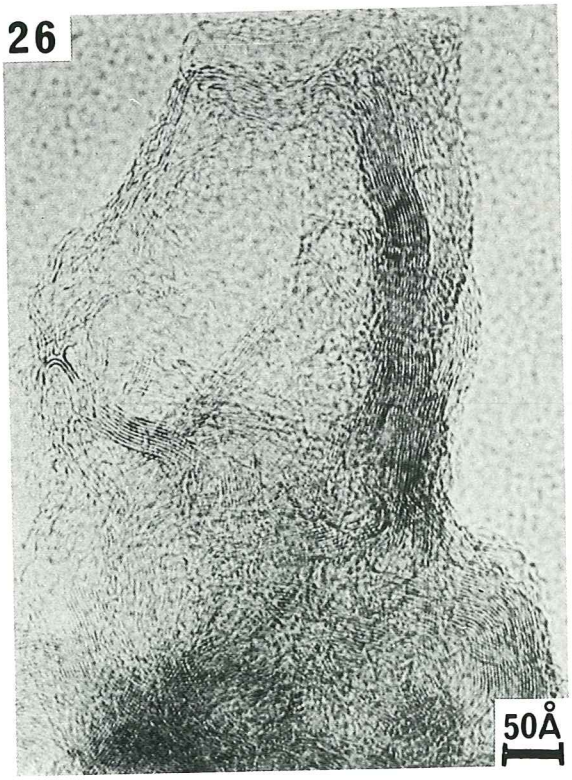






TYPE.IV

PL. IV



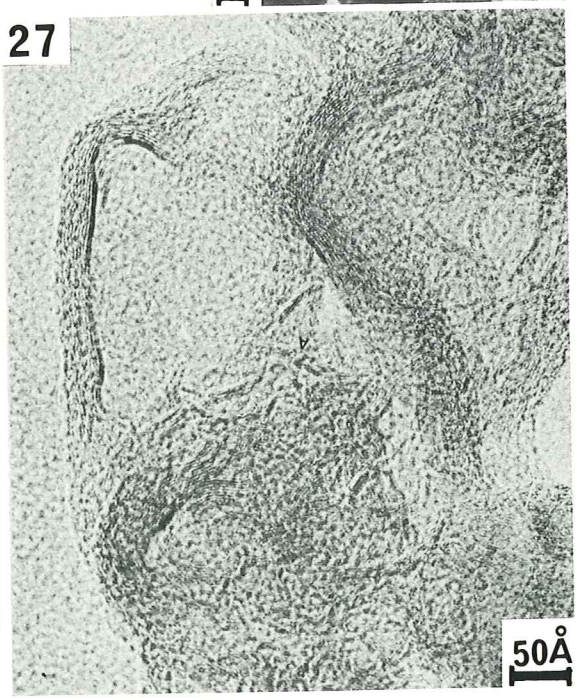
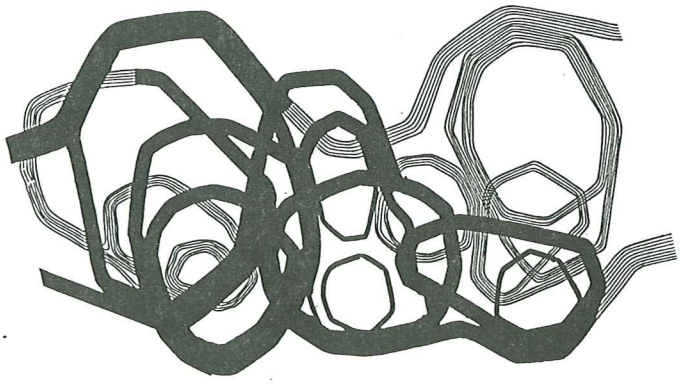


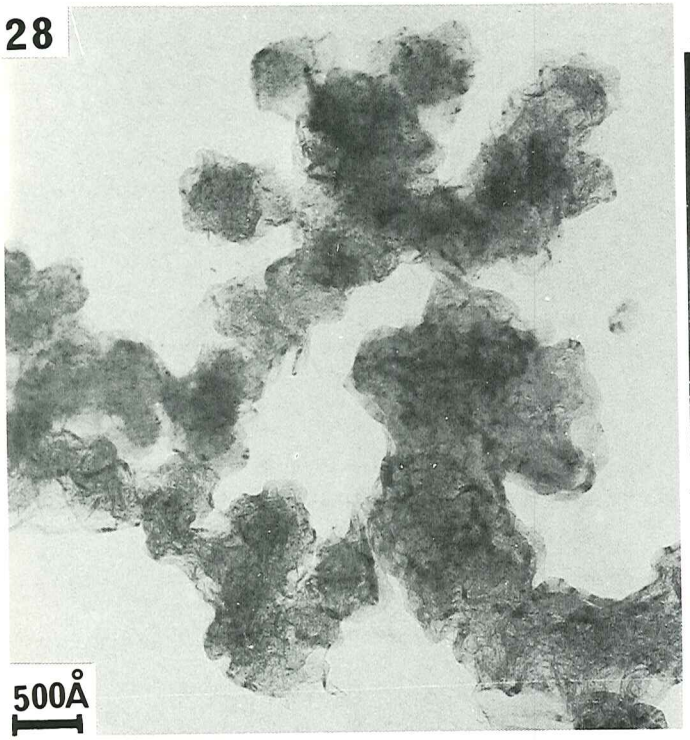
PLANCHE V

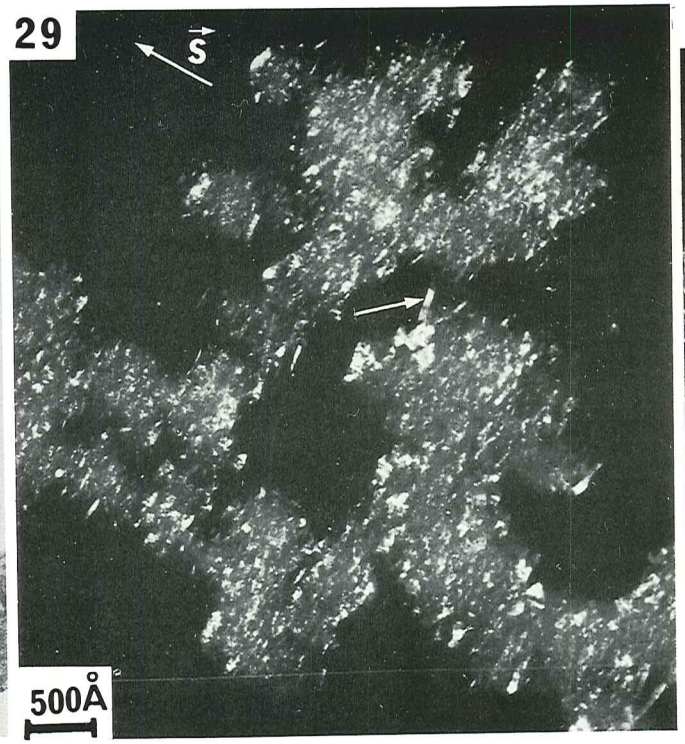
TYPE V : S70

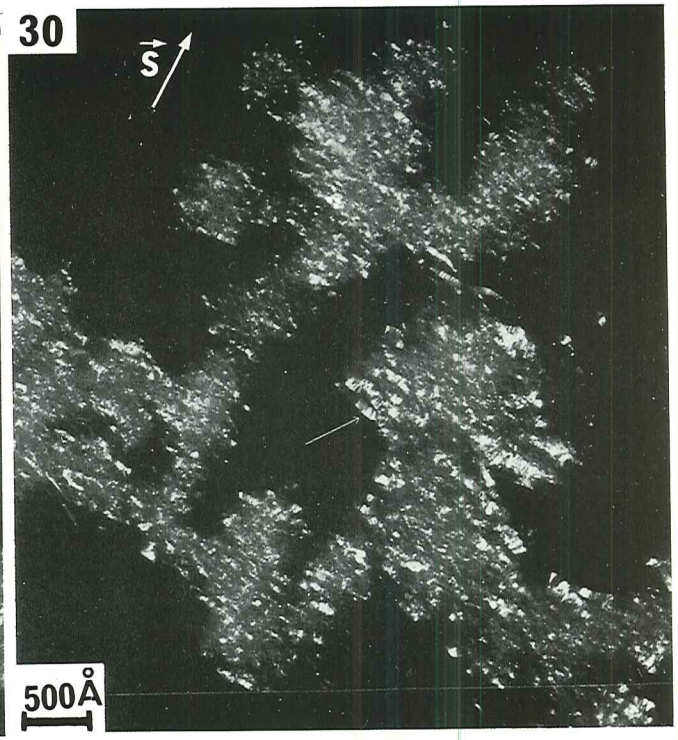
Clichés 29, 30 & 31 - FN 002 à 90° et agrandissement, où l'on peut observer : soit des domaines cohérents allongés perpendiculairement à s_{002}, en contraste (flèches, cl. 29) ou noir, soit des alignements présentants des extinctions périodiques, soit des domaines à "éclairement roulant" (flèches, cl. 31).

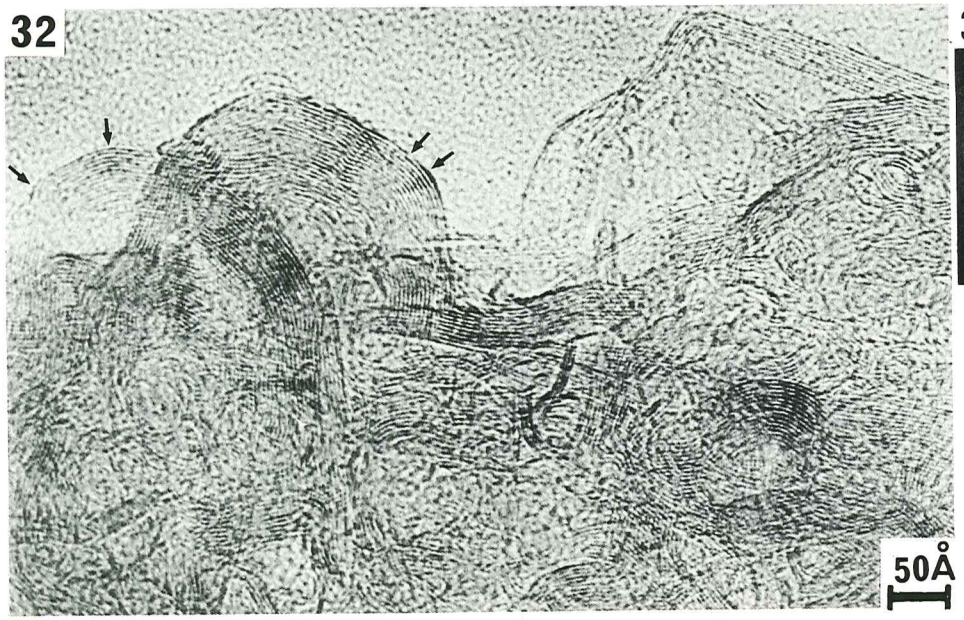
Clichés 32 & 33 - FR 002 montrant des paquets de couches caractérisés par leur "raideur". Les flèches indiquent les alternances de zones où le paquet est soit en contraste, soit éteint.

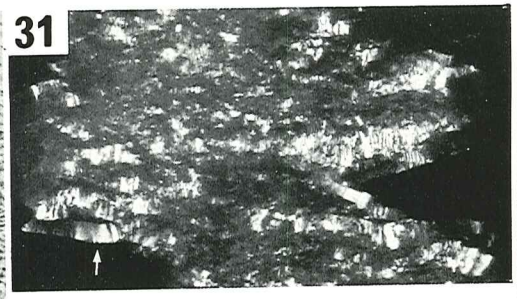


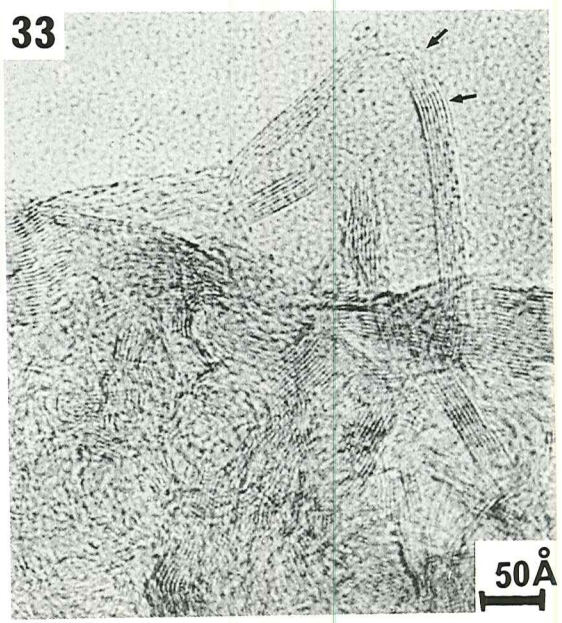












PL.V

TYPE.V

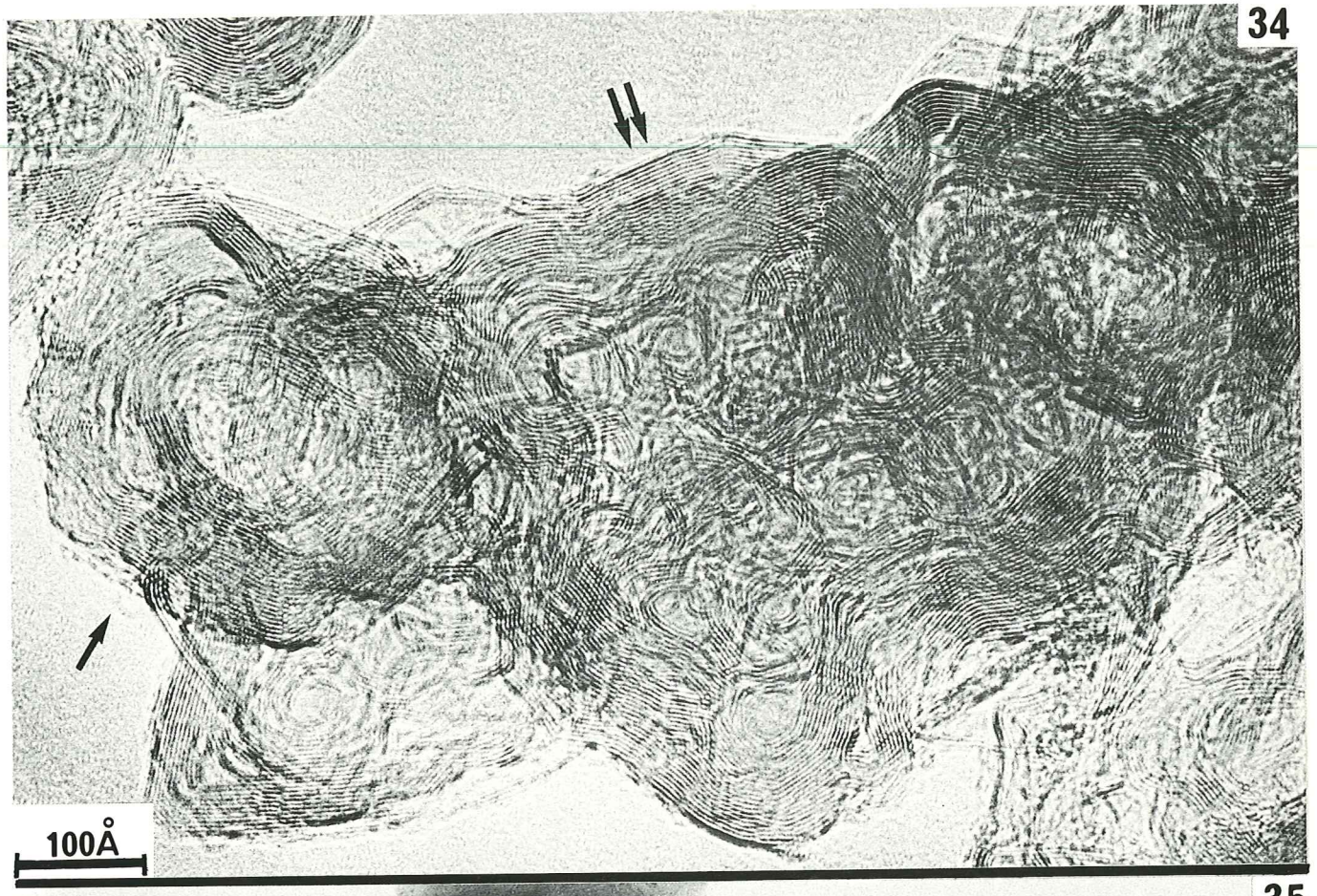
PLANCHE VI

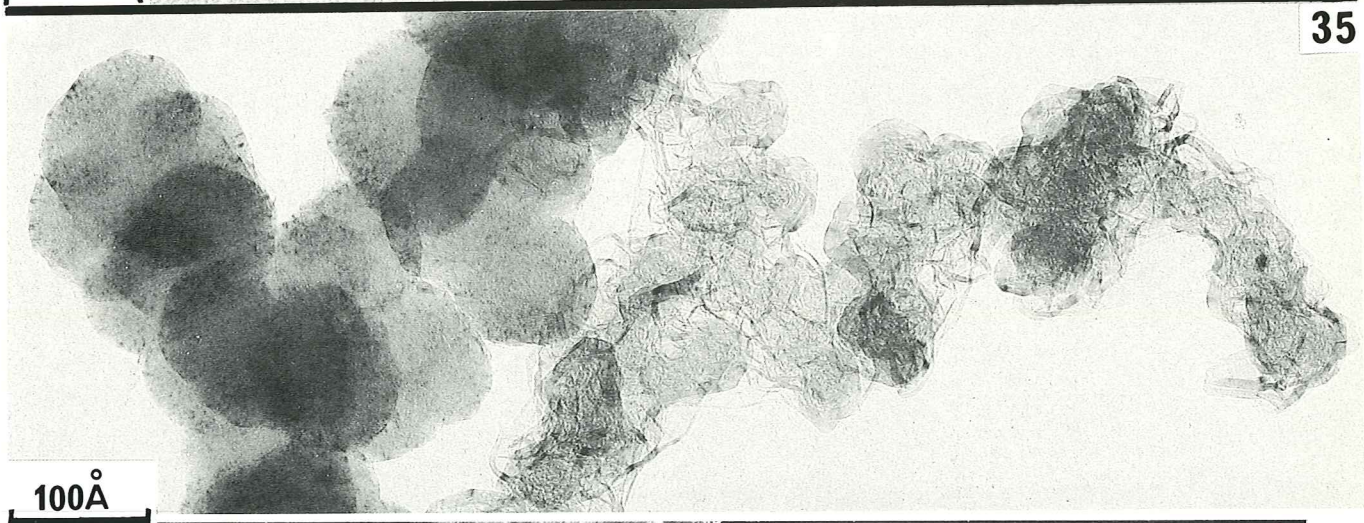
INTERMEDIAIRES ET MELANGES

Cliché 34 - FR 002 d'un agrégat de type III-IV montrant des zones encore concentriques (simple flèche) et des zones de mise en commun des couches le long de l'agrégat (double flèche).

Cliché 35 & 36 - Exemple d'un mélange d'agrégats de type III et IV.

PL.VI





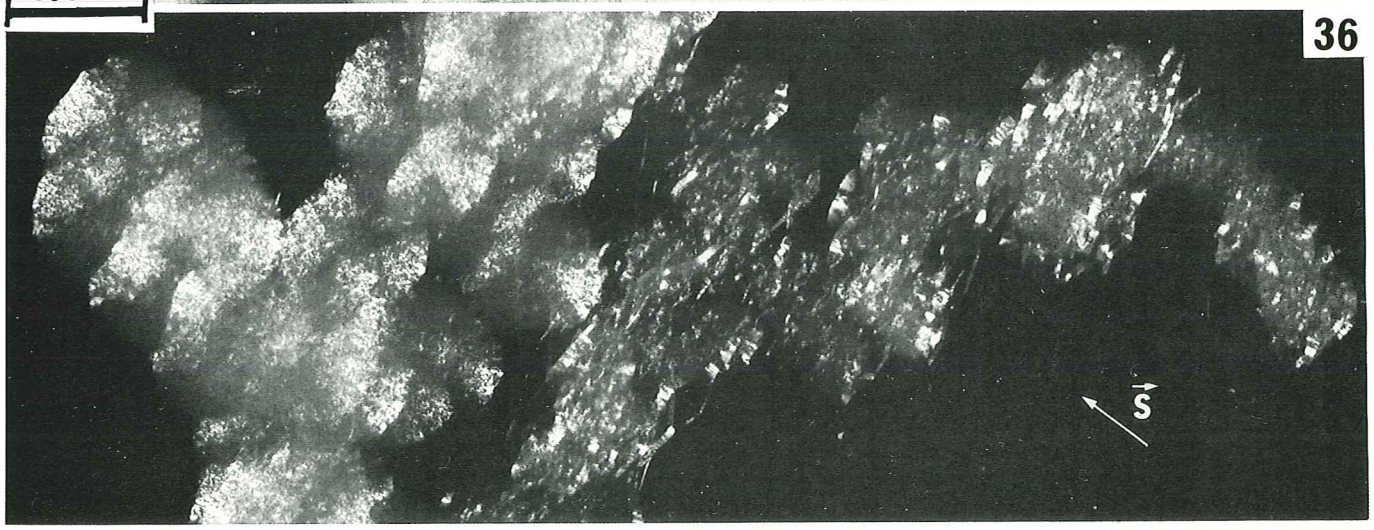


PLANCHE VII

GRAPHITATION DU NOIR THERMIQUE DE REFERENCE (P33)

Cliché 37 - On observe que la particule élémentaire est polygonale mais bien individualisée. Elle présente au centre l'aspect en "rosette" décrit classiquement dans la littérature.

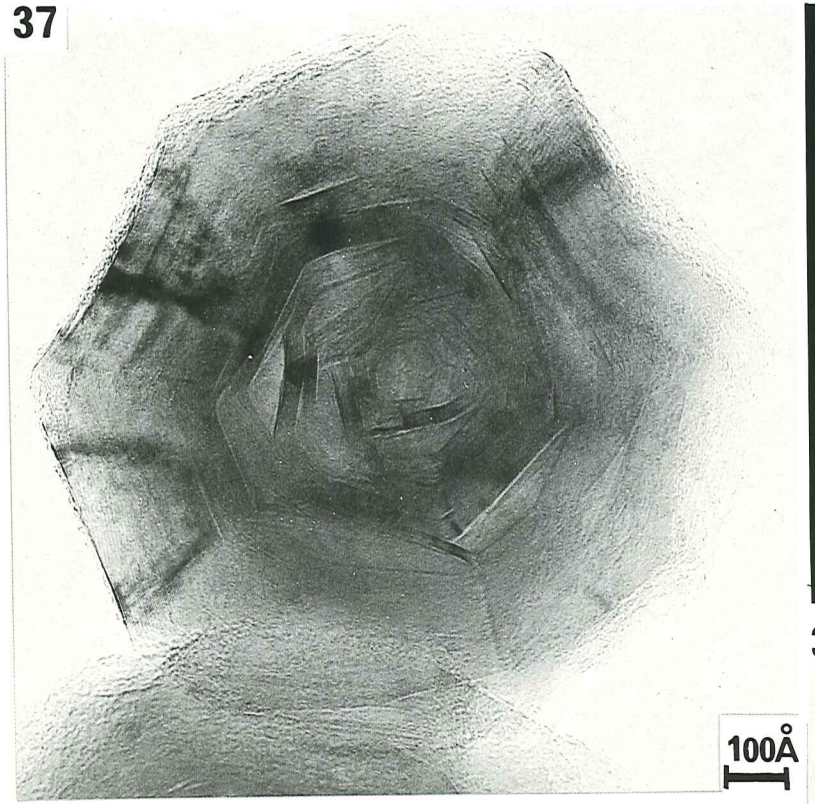
GRAPHITATION DU NOIR ENSAGRI DE TYPE I

Clichés 38, 39 & 40 - Illustration d'une proportion importante de couches mises en commun (double flèche, cl. 38) autour de plusieurs nucléi (simples flèches) ; cependant, l'extension des paquets de couches reste toujours limités (cl. 39).

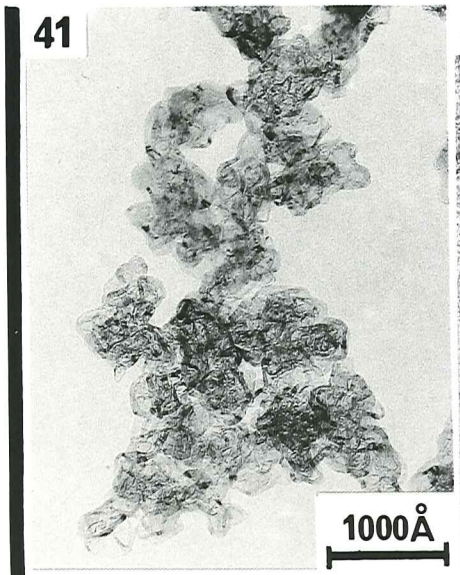
GRAPHITATION D'UN NOIR DE TYPE V

Cliché 41 - On constate en FC que seul le contraste s'est accuentué marquant la levée des distorsions avec le traitement thermique.

Cliché 42 - FR 002. Comparer avec le cliché 40 (même échelle) : dans le cas du type V, les paquets de couches parcourent l'ensemble de l'agrégat.


37
100Å

38
100Å


41
1000Å

39
1000Å

42
100Å

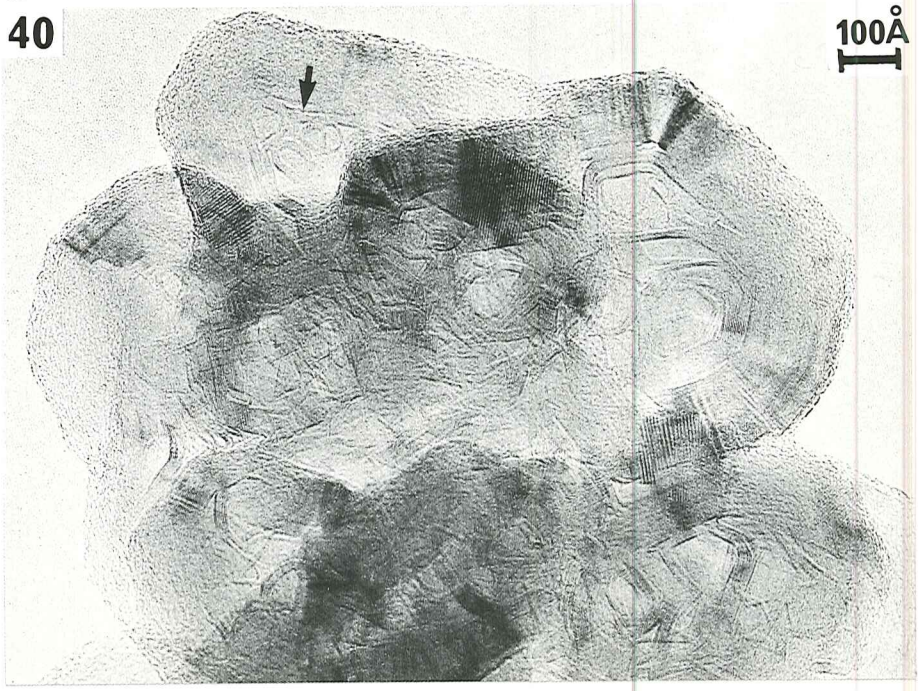

40
100Å

PLANCHE VIII

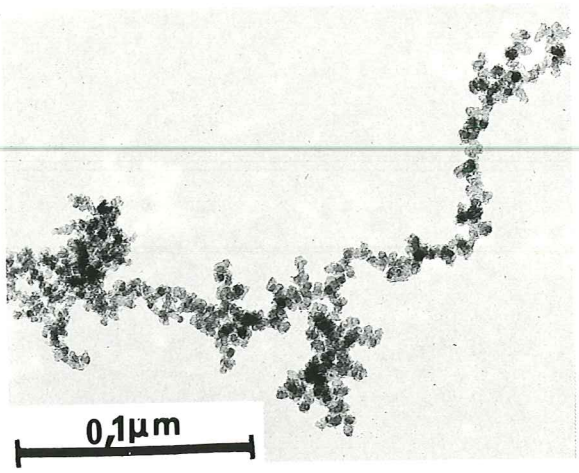
MESURE DES DIMENSIONS FRACTALES DE MASSE PAR LA METHODE DES CERCLES EMBOITES

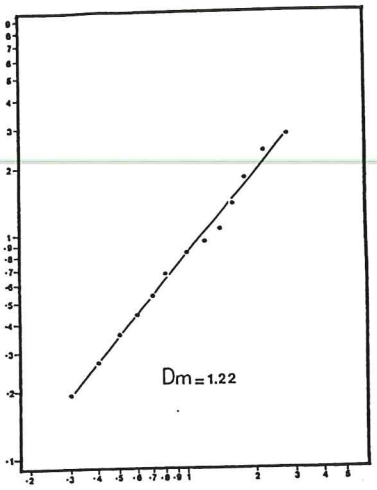
Cliché 43 - FC à faible gradissement d'un agrégat et analyse reportée en coordonnées bilogarithmiques : N, le nombre de pixels de la surface de l'objet en fonction de R, le rayon du masque, en abcisse.

Cliché 44 - Droite de régression moyenne de N en fonction de R pour l'ensemble des agrégats de l'échantillon **S70** et illustration d'un agrégat de même dimension.

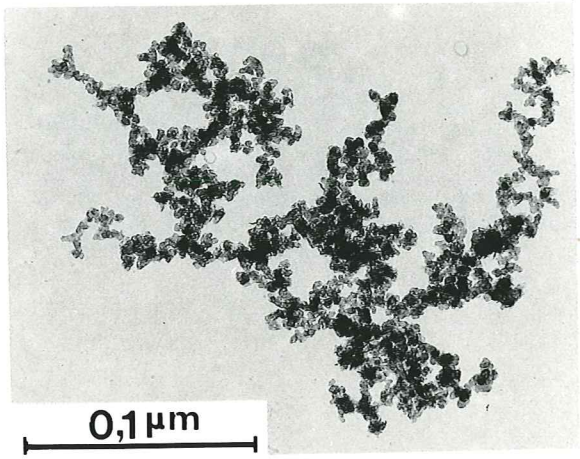
Cliché 45 - Droite de régression moyenne de N en fonction de R pour l'ensemble des agrégats de l'échantillon **Y50A** et illustration d'un agrégat de même dimension.

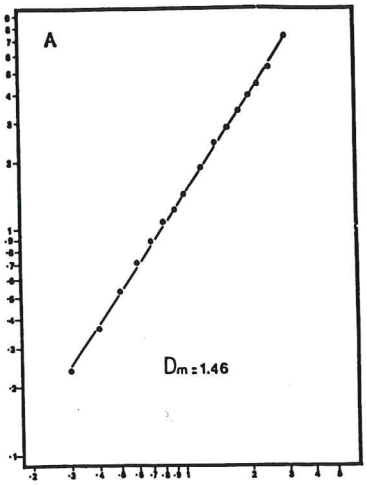
Cliché 46 - Droite de régression moyenne de N en fonction de R pour l'ensemble des agrégats de l'échantillon **ENSAGRI** et illustration d'un agrégat de même dimension.



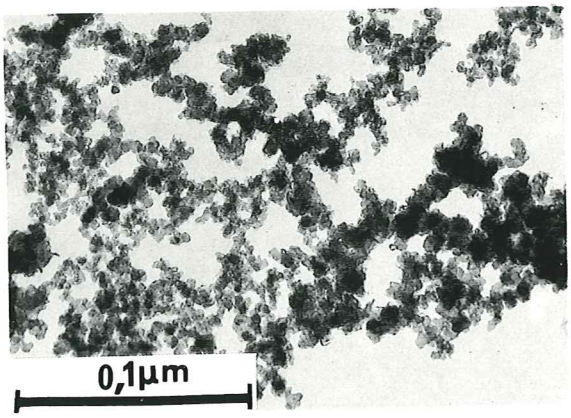


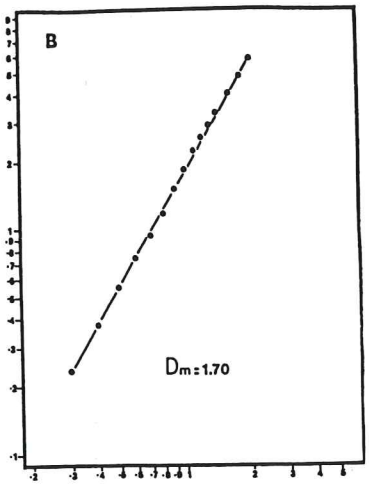
43



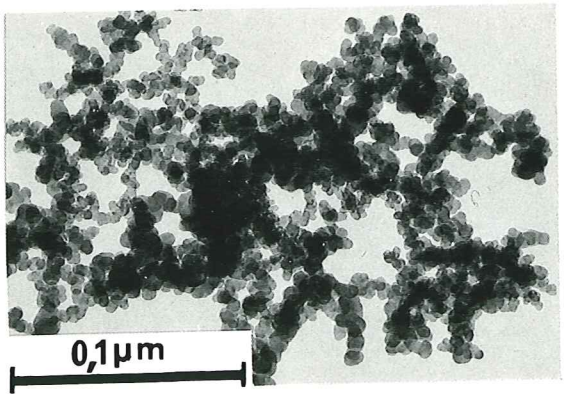


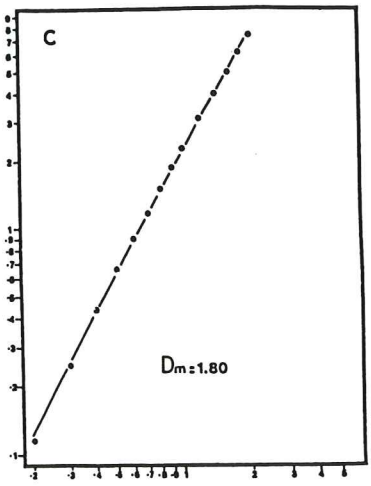
44





45





46

Références Bibliographiques

AKAMATU H. and NAGAMATSU K. (1947). J. Coll. Sci., 2, 593.

ALEXANDER L. and DARIN S.R. (1955). J. Chem. Phys., 23, 594.

ALEXANDER L.E. and SOMMER E.C. (1956). J. Phys. Chem., 60, 1646.

ALLAIN C. et JOUHIER B. (1983). J. Physique, 44, L 421-L 428.

ALQUIE A.M. (1970). "Application de la résonance paramagnétique électronique à l'étude de composés macéraux de charbons naturels et de semi-cokes de vitrain". Thèse 3ème cycle, Paris.

ANSTIS G.R. and O'KEEFE M.A. (1976). Proceed. 34th EMSA Meeting, 480.

ARNOLD G. and MROZOWSKI S. (1968). Carbon, 6, 243-256.

AUDIER M., OBERLIN A. et COULON M. (1981). J. of Cryst. Growth, 55, 549-556.

AUSTIN A.E. and HEDDEN W.A. (1954). Ind. and Eng. Chem., 46, 15-20.

AUSTIN A.E. (1959). Proceed. 3rd Conf. on Carbon, Pergamon Press, 389.

BACON G.E. (1948). Acta Cryst., 1, 337.

BACON G.E. (1951). Acta Cryst., 4, 558.

BACON G.E. (1958). "Industrial Carbon and Graphite" (Society of Chemical Industry, ed.), London.

BEDDOW J.K. and VETTER A.F. (1977). J. Powder Bulk Solids Technol., 1, 42-44.

BERNAL J.D. (1924). Proc. Roy. Soc., A106, 749.

BESICOVITCH A.S. (1935). Mathematische Annalen, 110, 321-330.

BIERMANN J.C., WETTERWALD M.J. and LAHAYE J. (1981). Electrochim. Acta, 26, 1237.

BISCOE J. and WARREN B.E. (1942). J. Appl. Phys., 13, 364.

BLAYDEN H.E., GIBSON J. and RILEY H.L. (1944). Proc. Conf. Ultrafine Struct. Coals and Cokes, BCURA, London, P. 176.

BOEHM H.P. (1958). Z. Anorg. U. Allgem. Chem., 297, 315.

BOERSH H. (1955). Z. Phys., 139, 115.

BOULIGAND G. (1928). Bull. des Sciences Math., II-52, 320-334 & 361-376.

BOULIGAND G. (1929). Bull des Sciences Math., II-53, 185-192.

BOULMIER J.L., OBERLIN A. and DURAND B. (1977). in Proc. 7th Int. Meet. Organ. Geochem. (Enadisma, Madrid).

BOURAOUI A. (1965). Bull. Soc. Franç. Miner. Crist., 88, 633.

BOURRAT X., OBERLIN A. and ESCALIER J.C. (1986). Fuel, 65, 11, 1490-1500.

BRAUN and FITZER E. (1978). Carbon, 16, 81-83.

BRENASIN DE COURVILLE J. et TCHOUBAR D. (1977). Proceed. 5th London Int. Carbon and Graphite Conf. 1, 305-313. "Etudes des cokes d'anthracènes 1000°C et 1600°C. Structure du carbone turbostratique", Ed. Society of Chemical Industry, London.

BRINDLEY G.W. et MERING J. (1951). Acta Cryst., 4, 441-447.

BURGER P. (1912). "Galvanisches Element", DT 280.098, July 7.

BURGESS K.A., SCOTT C.E. and HESS W.M. (1971). Rubber Chem. Technol., 44, 230.

CERUTTI M. (1971). Carbon, 9, 391-405.

CARMONA F., AMIELL J. and DELHAES P. (1979). Carbon, 17, 243-253.

CHEVALIER J.P., COLLIEX C. and TENCE M. (1986). J. Micros. Spectrosc. Electron. (to be published).

COHAN L.H. and WATSON J.H.L. (1951). Rubber age, 68, 687.

COLEMAN J.J. (1964). trans. Electrochem. Soc., 90, 545.

COLLINS R.L. (1958). J. Polymer Sci., 27, 67.

COLLINS R.L., BELL M.D. and KRAUS G. (1959). J. of Applied Phys., 30, 1, 56-62.

COMTE-TROTET J.R. (1976) voir OBERLIN (1976).

COSTER M. et CHERMANT J.L. (1985). "Précis d'analyse d'images", Ed. du CNRS.

DANNENBERG (1960). Cité dans MEDALIA (1967).

DE FONTON S. , OBERLIN A., and INAGAKI M. (1980). J. of Materials Science, 15, 900-917.

DELHAES P. (1968). Carbon, 6, 925-935.

DELHAES P. et MARCHAND A. (1968). Carbon, 6, 257-266.

DELHAES P. et CARMONA F. (1972). Carbon, 10, 677-690.

DIAMOND R. (1957). Acta Cryst., 10, 359.

DONNET J.B. and BOULAND J.C. (1964). Rev. Gen. du Coutchouc, 41, 407.

DONNET J.B. and BOULAND J.C. (1966). Carbon, 4, 201.

DONNET J.B., SCHULTZ J. and ECKHARDT A. (1968). Carbon, 6, 781.

DONNET J.B. et VOET A. (1976). "Carbon Black", Dekker, New-York.

DYSON F.J. (1955). Phys. Rev., 98, 349.

ENDTER F. (1950). Z. Anorg. u. Allgem. Chem., 263, 191.

ERGUN S. (1968a). Carbon, 6, 141.

ERGUN S. (1968b). in "Chemistry and Physics of Carbon" (P.L. Walker Jr., Ed.), 3, 211-288, Dekker, New-York.

ERGUN S. (1973). Preprints 11th Biennial Conf. on Carbon, Gatlinburg, 189.

ERGUN S. and SCHELL (1973). Carbon, 11, 221-224.

ERGUN S. (1976). Carbon, 14, 139-150.

ESTRADE-SZWARCKOPF H., CONARD J. and MERING J. (1975). Carbon, 13, 11-16.

EULER K.J. and NONNENMACKER (1960). Electrochim. Acta, 2, 268.

EULER K.J. (1962). Electrochim. Acta, 7, 268.

FEHER G. and KIP A.F. (1955). Phys. Rev., 98, 337.

FISCHBACH D.B. (1971). in "Chemistry and Physics of Carbon", 7, 1-97 (P.L. Walker and P.A. Thrower, eds), Dekker, New-York.

FITZER E. and WEISENBURGER (1974). Carbon, 12, 657-666.

FITZER E., KOHLING K.H. and SCHARTZ G. (1980). "Structural changes in carbons during graphitization", Carbon and Graphite Group., Glasgow.

FLANDROIS S. (1967). Contribution à l'étude des propriétés électroniques des polymères d'acéthylène, Thèse d'Etat, Univ. de Bordeaux, A.O. 193.

FLOOK A.G. (1978). Powder Technology, 21, 295-298.

FORREST S.R. and WITTEN T.A. (1979). J. Phys. A : Math. Gen., 12, L 109.

FRANKLIN R.E. (1950a). Acta Cryst., 3, 107.

FRANKLIN R.E. (1950b). J. Chim. Phys., 47, 573.

FRANKLIN R.E. (1951). Proc. Roy. Soc., 209, 196-218.

GAY R. et GASPAROUX H. (1965). in "Les Carbones", 1, 63-128 (GFEC, ed.), Masson, Paris.

GOMA J. and OBERLIN M. (1980). Thin Solid Films, 65, 221-232.

GORDON S., FRANCK J. and ZELEZNIK (1971). Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Computations, Rocket Performance, Incident and Reflected Shoks and Chapman. Jouquet Detonations, NASA Washington D.C., NTIS, Springfield.

GUINIER A. (1956). "Théorie et techniques de la radiocristallographie", Dunod, Paris.

HALL C.E. (1948). J. Appl. Phys., 19, 271.

HANSZEN K.J. (1971). Advances in Optical and Electron Microscopy (Barer and Cosslett, eds.), Academic Press.

HARLING D.F. and HECKMAN F.A. (1968). Préprint of Int. Plastics and Elastomers Conf., Milano, 1968.

HAUSDORFF F. (1919). Mathematische Annalen, 79, 157-179.

HAUSNER H.H. (1967). Proceed. Symp. on Particle Size Analysis, Laughborough, England, Soc. Anal. Chem., London, 20-27.

HAWKES P.W. (1978). Adv. Opt. Electron. Micr., 7, 101-184.

HAWKES P.W. (1981). in "Microscopie Electronique en Sciences des Materiaux" (B. JOUFFREY, A. BOURRET et C. COLLIEX, eds), Eds C.N.R.S. Paris.

HECKMAN F.A. (1964). "Rubber Chemistry and Technology", 37, 1245-1298.

HECKMAN F.A. and HARLING D.F. (1966). Rubber Chem. and Technol., 39, 1.

HEIDENREICH R.D., HESS N.M. and BAN L.L. (1968). J. Appl. Cryst., 1, 1-19.

HERPIN (1965). in "Les carbones", 1, 374 (GFEC, ed.) Masson, Paris.

HESS W.M., McDONALD G.C. and URBAN E. (1973). Rubber Chem. Technol., 46, 204.

HEYWOOD H. (1937). Chem. Ind., 15, 149-154.

HIRSCH P.B., HOWIE A., NICHOLSON R.B., PASHLEY D.W. and WHELAN W.J. (1975). "Electron Microscopy of Thin Crystals, Butterworths, London.

HOFMANN U;, RAGOSS A., RUDORFF G., HOLST R., RUSTON W., RUSS A. and RUESS G. (1947). Z. Anorg. u. Allgem. Chem., 255, 195.

HOSEMANN R. and BAGCHI N. (1962). "Direct Analysis of Diffraction by Matter", North Holland, Amsterdam.

HOUSKA C.R. and WARREN B.E. (1954). J. Appl. Phys., 25, 503.

HOWIE A., KRIVANEK O.L. and RUDEE M.L. (1972). Phil. Mag., 27, 235.

IIJIMA S. (1978/79). Chemica Scripta, 14, 117-123.

JAMES R.W. (1962)."The optical principles of the diffraction of X-rays.", G. Bell and Sons Ltd, London.

JEFFERSON D.A., MILLWARD G.R. and THOMAS J.M. (1976). Acta Crystallogr., A32, 823.

JOHNSTON J.E. and ROSEN L.J. (1976). Powder Technol., 14, 195-201.

JOSEPH D. and OBERLIN A. (1983a). Carbon, 21, 6, 559-564.

JOSEPH D. and OBERLIN A. (1983b), Carbon, 21, 6,565-571.

JULLIEN R., BOTET R. et KOLB M. (1985). La Recherche, 171, 1334-1343.

KAHANE J.P. and SALEM R. (1963). "Ensembles parfaits et séries trigonométriques", Hermann, Paris.

KASATOTCHKINE V.I., LOUKIANOVITCH V.M., POPOV N.H. and TCHMOUTOV K.V. (1960). J. Chim. Phys., 57, 822.

KAYE B.H. and NAYLOR A.G. (1972). J. Pattern Recognition Soc., Special issue of pattern recogintion. Cité dans KAYE (1978).

KAYE B.H. (1977). Proceed of Symp. of fine Particle Science, Anaheim, California, Am. Chem. Soc. Colloïdal Science Group.

KAYE B.H. (1978). Powder Technology, 21, pp. 1-16.

KMETKO A.E. (1956). Proceed. Conf. on Carbon, Univ. of Buffalo, New-York.

KOLB M., BOTET R. and JULLIEN R. (1983). Phys. Rev. Lett., 51, 1123.

KOLMOGOROV A.N. and TIHOMIROV V.M. (1959-1961). Traduction dans : American Mathematical Society Translation (Series 2), 17, 277-364. Cité dans MANDELBROT (1984).

KOMODA T. (1964). Optik, 3, 93.

LADD W.A. (1942). in "Columbian Colloïdal Carbons, Vol. III. Cité dans HECKMAN (1964).

LAHAYE J. and PRADO G. (1978). in "Chemistry and Physics of Carbon", 14, 167 (P.L. Walker and P.A. Thrower, eds.), Dekker, New-York.

LAHAYE J., WETTERWALD M.J. and MESSIET J. (1984a). J. Appl. Electrochem., 14, 117-122.

LAHAYE J., WETTERWALD M.J. and MESSIET J. (1984b). J. Appl. Electrochem., 14, 545-553.

LE POOLE J.B. (1947). Philips Techn. rev., 9, 33.

MAIRE J. and MERING J. (1970). "Graphitization of Soft Carbons". in "Chemistry and Physics of Carbon" (P.L. Walker Jr., ed.). Dekker, New-York.

MANDELBROT B.B. (1967). Science, 155, 636-638.

MANDELBROT B.B. (1975). "Les objets fractals : forme, hasard et dimension". Flammarion, Paris.

MANDELBROT B.B. (1977). Fractals : form, chance and dimension. W.H. Freeman & Co, San Francisco.

MANDELBROT B.B. (1984). "Les objets fractals". Flammarion, Paris.

MATHERON G. (1965). "les variables régionalisées et leurs estimations"., Masson, Paris.

MATHERON G. (1967). "Eléments pour une théorie des milieux poreux". Masson, Paris.

MAUGUIN C. (1926). Bull. Soc. Franç. Min., 49, 32.

MEAKIN P. (1983). Phys. Rev. Lett., 51, 1119.

MEDALIA A.I. (1967). J. Colloid. Interf. Sci., 24, 293.

MEDALIA A.I. (1971). Powder Technol., 4, 117-138.

MEDALIA A.I. and HECKMAN F.A. (1971). J. Colloid. Interf. Sci., 36, 173.

MEDALIA A.I., DANNENBERG E.M., HECKMAN F.A. and COTTEN G.R. (1973). Rubber Chem. Technol., 46, 1239.

MEDALIA A.I. (1984). in "Carbon Black-Polymer Composites" (E.K. Sichel, Ed.), Dekker, New-York.

MEDALIA A.I. (1986). Rubber Chem. Technol., 59, 432-454.

MELOY T.P. (1977). Powder Technol., 17, 27-35.

MENGUER K. (1943). Amer. Math. Monthly, 50, 2.

MENTER (1956). Proceed. Roy. Soc., A., 236, 119.

MERING J. and MAIRE J. (1957a). Proceed. 3rd Conf. Carbon, 337.

MERING J. and MAIRE J. (1957b). SCI Conf. Carbon and Graphite, 204.

MERING J. et MAIRE J. (1965). "Aspects structuraux de la graphitation". in "Les Carbones" (GFEC, ed.), 1, 129-192, Masson, Paris.

MILLET J. (1965). in "les Carbones", 1, 6 (GFEC, ed.), Masson, Paris.

MILLWARD G.R. and THOMAS J.M. (1976). Proceed 4th Conf. on Ind. Carbon and Graphite, S.C.I., London, 492.

MILLWARD G.R. and JEFFERSON D.A. (1978). in "Chemistry and Physics of Carbon" (P.L. Walker Jr., ed.), 14, 1.

MILLWARD G.R. and THOMAS J.M.(1979).Carbon, 17, 1-5.

MINKOWSKI H. (1901). Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-vereinigung, 9, 115-121 ou MINKOWSKI H. (1911). Gesammelte Abhandlungen, 2, 122-127, Chelsea reprint. Cité par MANDELBROT 1984.

MROZOWSKI S. (1965). Carbon, 3, 305-320.

MROZOWSKI S. (1966). Carbon, 4, 227-242.

MROZOWSKI S (1968). Carbon, 6, 841-856.

NAYLOR A.G., KAYE B.H. and RUBIN G.A. (1974). Proceed. Particle Size Symp. Electrochem. Soc., Boston, Electrochemical Society.

OBERLIN A.,OBERLIN M. et COMTE-TROTET J.R. (1976). j. Micr. et Spec. Elec., 1, 391-404.

OBERLIN A., BOULMIER J.L. and VILLEY M. (1980). in "Kerogen" (B. Durand, ed.), 191-241, Technip, Paris.

OBERLIN A. (1984). Carbon, 22, 521-541.

PACAULT A. et UBERSFELD J. (1965). in "Les Carbones", 1, 292 (GFEC, Ed.), Masson, Paris.

PACAULT A., MARCHAND A., GASPAROUX H., FLANDROIS S. et ROUILLON J.C. (1969). J. Chim. Phys. Special issue, April 1969.

PACAULT A. (1971). "The Kinetics of Graphitization". In "Chemistry and Physics of Carbon" (P.L. Walker, Jr., Ed.), Dekker, New-York.

PACAULT A., MARCHAND A., BOTHOREL P., ZANCHETTA J., BOY F.,CHERVILLE J. et OBERLIN M. (1960). J. Chim. Phys.,892-902.

PEANO G. (1890). Mathematische Annalen, 36, 157-160. Traduit dans Peano, Selected works, Toronto University Press, 1973. Cité par MANDELBROT, 1984.

PONTRJAGIN and SCHNIRELMAN L. (1932). Annals of mathematics, 33, 156-162. Cité par MANDELBROT, 1984.

POOLE C.P. "Electron Spin Resonance", Interscience Ed., New-York.

RAGOSS A., HOFFMAN U. and HOLST R. (1943). Koloid-Z, 105, 118.

RICHARDS B.P. (1968). J. Appl. Cryst., 1, 35.

RICHARDSON L.F. (1961). "The problem of contignity: an appendix of statistics of deadly quarrels", General Systems Yearbook, 6, 139-187.

RILEY H.L. (1939). Chem. Ind., 58, 381.

ROUZAUD J.N. (1984). "Relation entre la microtexture et les propriétés des matériaux carbonés. Application à la caractérisation des charbons.", Thèse d'Etat, Univ. Orléans. Voir aussi OBERLIN A., GOMA J. et ROUZAUD J.N. (1984). J. Chim. Phys., 81, 11/12, 701-710.

RULAND W. (1965). Carbon, 2, 365.

RULAND W. (1967). Acta Cryst., 22, 615.

RULAND W. (1968). In "Chemistry and Physics of Carbon" (P.L. Walker Jr., ed.) 4, 1-84, M. Dekker, New-York.

SAMSON R.J., MULHOLLAND G.W. and GENTRY J.W. (1987). Langmuir, 3, 272-281.

SAVATIER Y. (1984). "Formation de noirs de carbone dans une flamme de prémélange de benzène", Thèse Univ. de Haute-Alsace.

SCHAEFFER W.D., SMITH W.R. and POLLEY M.H. (1953). Ind. and Eng. Chem., 45, 1721.

SCHERZER O. (1949). J. Appl. Phys., 20, 20.

SCHILLER C., MERING J., CORNUAULT P. and DU CHAFFAUT (1967). Carbon, 5, 385.

SCHILLER C., MERING J., CORNUAULT P. and DU CHAFFAUT (1967). Carbon, 5,507.

SCHILLER C., MERING J., et OBERLIN M. (1968). J. Appl. Cryst., 1, 282.

SCHWARTZ H.P. and SHANE K.C. (1969). Sedimentology, 13, 213-231.

SCHWOB Y. (1979). in "Chemistry and Physics of Carbon, 15 (P.L. Walker Jr., ed.), Dekker, New-York.

SERRA J. (1969). "Introduction à la morphologie mathématique". Publication du Centre de Géostatistique et de morphologie mathématique, Ecole des mines de Fontainebleau, 3.

SERRA J. (1972). J. Microsc., 95, I, 93-103.

SIMON C., ESTRADE H., TCHOUBAR D. and CONARD J. (1977). Carbon, 15, 211-218.

SINGER L.S. and WAGONER G. (1962). J. of Chem. Phys., 37, 8, 1812-1817.

SINGER L.S. and WAGONER G. (1963). Proceed of the 5th Carbon Conf., 2, 65, Pergamon Press, Oxford.

TERRIERE G., DUBESSET M., OBERLIN A. and PACAULT A. (1969). Carbon, 7, 385-391.

THOMAS A. (1962). "carbon formation in flames". Combust. flame, 6, 46-62.

VERHELST W.F., VOET A., EHRBURGER P., DONNET J.B. and WOLTHUIS K.G. (1977). Rubber Chem. Technology, 50, 735-746.

VOGEL AND HOSEMANN (1979). Carbon, 17, 41-48.

VON ARDENNE M. and BEISCHER D. (1940). Kantschuk, 16, 55. Cité par HECKMAN (1964).

VON BORRIES B. and RUSKA E. (1939). Naturaviss, 27, 281. Cité par HECKMAN (1964).

VON KOCH H. (1904). Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, 1, pp. 681-704. Cité par MANDELBROT (1984).

WAGONER G. (1960). Phys. Rev., 118, 647.

WARREN B.E. (1934). J. Chem. Phys., 2, 551.

WARREN B.E. (1941). Phys. Rev., 59, 653.

WARREN B.E. and BODENSTEIN P. (1965). Acta Cryst., 18, 282-286.

WARREN B.E. and BODENSTEIN P. (1966). Acta Cryst., 20, 602.

WATSON J.H.L. (1946). J. Appl. Phys., 17, 121.

WATSON J.H.L. (1947). The Electrochemical Society, Preprint, 92-94.

WEITZ D.A. and HUANG J.S. (1984). in "Kinetics of Aggregation and Gelation" (F. Family and D.P. Landau, eds.), Elsevier Science, Amsterdam, 19.

WITTEN T.A. and SANDER L.M. (1981). Phys. Rev., Lett. 47, 1400.

YAMAUCHI G. (1954). "Studies on Acetylene Blacks", Part I, Tanso, 4, 153-162; Part II, Tanso, 5, 18-22; Part III,Tanso, 5, 43-47.