



Structure et porosité de systèmes lamellaires sous haute pression : cas du graphite et de la vermiculite

Félix Balima

► To cite this version:

Félix Balima. Structure et porosité de systèmes lamellaires sous haute pression : cas du graphite et de la vermiculite. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français. NNT : . tel-00845579

HAL Id: tel-00845579

<https://theses.hal.science/tel-00845579>

Submitted on 17 Jul 2013

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.

N° d'ordre : 234-2012

Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE MATERIAUX DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 21 novembre 2012

par

M. Félix BALIMA

Structure et porosité de systèmes lamellaires sous haute pression : cas du graphite et de la vermiculite

JURY : Mme Annie BRÛLET	Rapporteur
M. Alain CELZARD	Rapporteur
M. Laurent DUCLAUX	Examineur
M. Antoni PLANES	Examineur
Mme Sylvie LE FLOCH	Invitée
Mme Vittoria PISCHEDDA	Co-directrice de thèse
M. Alfonso SAN MIGUEL	Directeur de thèse

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures
(LPMCN)

Remerciements

J'aimerais remercier tout d'abord le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructure (LPMCN) de l'Université Lyon 1, au sein duquel j'ai préparé cette thèse. Merci à son ancien directeur Jean-Louis Barrat pour l'accueil. Je salue aussi la disponibilité des secrétaires Christelle Macheboeuf, Geneviève Carasco et Delphine Kervella qui ont porté, dans la bonne humeur, le poids des démarches administratives.

Je remercie profondément mon directeur de thèse Afonso San Miguel qui m'a offert la possibilité de réaliser ce travail. J'ai bénéficié de toute sa confiance et de son expérience. Je remercie très sincèrement Vittoria Pischedda et Sylvie Le Floch qui ont codirigé cette thèse avec bienveillance et une grande disponibilité.

Je tiens à remercier ceux qui ont accepté d'examiner cette thèse et/ou d'en être les rapporteurs : Annie Brûlet, Alain Celzard, Laurent Duclaux et Antoni Planes.

Le début de mes expériences en grand instrument, sur la ligne D11 de l'ILL (Grenoble, France) a été soutenu par Peter Lindner dont les conseils ont été importants pour la préparation de l'expérience. J'aimerais lui dire merci pour son accueil et sa disponibilité. Je tiens à souligner l'aide technique déterminante, et toujours dans la bonne humeur, de David Bowyer, technicien sur la ligne D11.

La grande partie de mes expériences de diffusion aux petits angles ont été faites au LLB (CEA-Saclay, France). J'aimerais souligner le cadre convivial du laboratoire et la générosité d'Annie Brûlet (et de ses collaborateurs). Je lui dis toute ma reconnaissance pour son soutien pendant et en dehors de mes présences au LLB.

L'expérience de diffusion de rayons X aux petits angles sous pression a été faite sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL (Saint Aubin, France). Je remercie Florian Meneau et Javier Perez pour l'accueil et l'aide. Merci à Jean-Paul Itié et à l'équipe « Hautes Pressions » qui nous ont fourni le soutien nécessaire en équipement.

Je remercie mes collaborateurs du projet ANR MATETPRO Celajoas dans le cadre duquel cette thèse a été faite. Je remercie particulièrement Laurent Duclaux qui en a été le coordonnateur. J'ai bénéficié de sa confiance, de son soutien et de ses conseils pour certains choix expérimentaux. Je remercie les autres partenaires du projet pour les échanges fructueux : Technetics Group France, Alfred Delville (CRMD, Orléans), les partenaires du laboratoire LCME (Polytech, Annecy-Chambéry), du laboratoire SYMNE (Polytech, Annecy-Chambéry) et du Commissariat à l'Energie Atomique (CEA). Les échantillons de graphite

expansé ont été fournis par Technetics Group France; la vermiculite expansée a été élaborée par le laboratoire LCME.

Je remercie Isabelle Daniel (ENS, Lyon) pour son aide lors de la préparation de l'expérience de diffusion de rayons X aux petits angles sur la vermiculite expansée. Merci à Gilles Montagnac et à Hervé Cardon du Laboratoire des Sciences de la Terre (ENS-Lyon) pour leur accueil et leur aide sur la plate-forme de spectroscopie Raman. Je remercie Laurent Gremillard (INSA-Lyon) qui nous a généreusement aidés (Sylvie Le Floch et moi) pour les mesures de porosité par intrusion de mercure.

J'ai été accueilli, pour cette thèse, au sein du groupe « Conditions extrêmes et métastabilité » (LPMCN) dont je tiens à souligner l'ambiance chaleureuse. Merci à Denis Machon, Stéphane Pailhès, Régis Debord, Hervé Féret, Frank Legrand, Valentina Giordano, Bruno Issenmann, Lucas Piot, Jean-Christophe Blancon, Abrao Cefas Torres Dias, José Florès-Livas, Acrisio Lins de Aguiar et Jimmy Nicolle.

J'aimerais enfin remercier ma famille et mes amis pour leur soutien et leurs encouragements pendant cette période.

Tables des matières

Introduction générale.....	9
Partie I – Contexte scientifique	15
1.1. Le désordre dans les matériaux	15
1.1.1. Les défauts dans les cristaux	16
1.1.2. Les matériaux polycristallins	19
1.2. La porosité dans les matériaux	20
1.2.1. Descriptions d'un matériau poreux	22
1.2.2. Les matériaux poreux lamellaires	26
1.2.2.1. <i>Les matériaux lamellaires</i>	26
1.2.2.2. <i>Le graphite expansé</i>	28
1.2.2.3. <i>La vermiculite expansée</i>	31
1.3. La caractérisation de la porosité.....	32
1.3.1. Les techniques de caractérisation destructives.....	33
1.3.2. Les techniques de caractérisation non-destructives.....	34
1.3.3. Étude sous pression du graphite et de la vermiculite expansés.....	36
1.3.3.1. <i>Étude du graphite sous pression</i>	37
a. Transitions de phases dans le graphite sous haute pression	37
b. Influence de la pression sur les propriétés du graphite expansé et autres types de carbones poreux.....	39
1.3.3.2. <i>Étude de la vermiculite sous pression et à haute température</i>	41
a. L'effet de la pression sur les propriétés de la vermiculite au niveau cristallin	41
b. La vermiculite sous pression et à hautes températures	42
1.4. Applications du graphite et de la vermiculite expansés.....	44
1.4.1. Applications du graphite expansé.....	45
1.4.2. Applications de la vermiculite expansée	46
Partie II - Contexte expérimental	51
2.1. Les échantillons	52
2.1.1. Les échantillons de graphite	52
2.1.1.1. <i>La compression axiale (hors du plan): cas du "joint plat"</i>	53
2.1.1.2. <i>La compression longitudinale (dans le plan): cas du "joint matricé"</i>	54
2.1.2. Les échantillons de vermiculite	55

2.1.2.1. <i>La poudre de vermiculite</i>	55
2.1.2.2. <i>La mise en forme des pastilles</i>	56
2.2. Les dispositifs générateurs de pression	58
2.2.1. Cellule à enclumes de diamant	59
2.2.2. Cellule de pression pour la diffusion de rayons X aux petits angles.....	60
2.2.3. Cellule de pression pour la diffusion de neutrons aux petits angles	62
2.3. Les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail	64
2.3.1. La diffraction de rayons X	64
2.3.1.1. <i>Principe</i>	64
2.3.1.2. <i>Les limites de la diffraction de rayons X</i>	66
2.3.2. La spectroscopie Raman.....	67
2.3.2.1. <i>Approche classique</i>	67
2.3.2.2. <i>Approche quantique</i>	68
2.3.2.3. <i>Dispositif expérimental</i>	70
2.3.2.4. <i>Application au graphite</i>	71
2.3.3. La diffusion aux petits angles : application à l'étude des systèmes poreux	74
2.3.3.1. <i>Introduction théorique à la diffusion aux petits angles</i>	74
2.3.3.2. <i>Le modèle des fractales en diffusion aux petits angles</i>	80
2.3.3.3. <i>Pratique expérimentale et instrumentation en diffusion aux petits angles</i>	82
2.3.3.3.1. <i>Correction de la contribution instrumentale</i>	83
2.3.3.3.2. <i>La diffusion multiple</i>	85
2.3.3.4. <i>La diffusion de rayons X aux petits angles</i>	87
2.3.3.4.1. <i>Instrumentation générale</i>	87
2.3.3.4.2. <i>La ligne de lumière SWING (SOLEIL, Saint-Aubin – France)</i>	88
2.3.3.5. <i>La diffusion de neutrons aux petits angles</i>	89
2.3.3.5.1. <i>Instrumentation générale</i>	89
2.3.3.5.2. <i>Les instruments de diffusion de neutrons aux petits angles utilisés</i>	91
a. <i>La ligne D11 (ILL, Grenoble – France)</i>	91
b. <i>La ligne PAXE (LLB, Saclay – France)</i>	93
c. <i>La ligne TPA (LLB, Saclay – France)</i>	95
Partie III - Résultats et discussions	99
3.1. Étude de la structure cristalline des matrices sous pression.	99
3.1.1. <i>Evolution structurale de la matrice graphitique sous pression.</i>	99

3.1.1.1. Évolution sous haute pression des bandes Raman.	100
3.1.1.2. Influence du milieu transmetteur de pression.	105
3.1.1.3. Bandes haute pression et apport de la simulation: le Carbone Z.	108
3.1.2. Étude de la structure cristalline de la vermiculite sous pression.....	113
3.2. Étude de la porosité sous pression	117
3.2.1. Diffusion de neutrons aux petits angles par le graphite expansé sous pression...	117
3.2.1.1. <i>Compression axiale: graphite expansé comprimé ("joint plat")</i>	117
a. Résultats de la diffusion aux petits angles obtenus sur PAXE (LLB).....	118
b. Mesures complémentaires	128
3.2.1.2. <i>Compression longitudinale: graphite flexible comprimé ("joint matricé")</i> ..	129
a. Résultats de la diffusion aux petits angles obtenus sur la station D11 (ILL)	131
b. Mesure complémentaire	137
3.2.1.3. <i>Conclusion</i>	137
3.2.2. Diffusion de rayonnement aux petits angles par la vermiculite expansée	140
3.2.2.1. <i>Influence de la pression de mise en forme; étude in situ sous pression</i>	140
3.2.2.2. <i>Influence de la température</i>	148
a. Influence de la température de mise en forme.....	148
b. Influence de la température de recuit	150
3.2.2.3. <i>Conclusion</i>	153
Conclusion générale	155
Annexes	159
A.1. Ajustement des courbes de diffusion	159
a. Rayon de giration et longueur de corrélation	161
b. Dimension fractale	163
A.2. Mesures électriques réalisées sur le graphite.	165
Bibliographie:	169

Introduction générale

Les matériaux poreux lamellaires sont des systèmes qui allient principalement anisotropie, légèreté et surface spécifique élevée. L'anisotropie est intrinsèque à la structure lamellaire du matériau. Elle est due au fait que les liaisons interatomiques dans le matériau se font, de façon préférentielle, dans un plan : il en résulte une structure lamellaire. Les liaisons entre les plans (ou lamelles) sont alors plus faibles (de types van der Waals ou électrostatiques). La porosité, qui est à la base de la légèreté et de la surface spécifique élevée, est souvent introduite par un processus d'exfoliation, un traitement permettant de séparer les plans d'un matériau lamellaire. En réalité, l'exfoliation permet, très souvent, de séparer des cristallites formées de quelques plans. Le désordre, dû à l'éloignement entre les cristallites suivi d'une dispersion d'orientation, est une caractéristique essentielle des matériaux poreux lamellaires.

L'intérêt physico-chimique des matériaux lamellaires poreux est essentiellement lié à l'influence de leur anisotropie structurale et de la porosité sur les propriétés macroscopiques. Cette anisotropie permet, par exemple, de contrôler les phénomènes de transport ou les réactions chimiques. De façon générale, la plupart des propriétés des matériaux lamellaires poreux reposent sur le rôle des interfaces créées lors de l'introduction de la porosité ; ces interfaces sont majoritairement interlamellaires et leur organisation peut être importante pour des applications liées à l'acoustique, à la conductivité thermique ou électrique ou à l'adsorption. Sur les propriétés mécaniques en particulier, l'influence de la porosité se manifeste d'abord sur la compressibilité qui a tendance à augmenter. Dans le cas de certains matériaux lamellaires, une densification, après le processus d'exfoliation, leur permet d'acquérir une élasticité due à la réorganisation des cristallites.

Le contrôle de la porosité, qui est une étape clef dans la synthèse des systèmes poreux lamellaires, a acquis, depuis quelques décennies, un grand intérêt. Le choix du type de matériau de base reste une étape fondamentale. Les structures lamellaires peuvent, en effet, être différentes suivant la composition des feuillets, leur charge électrique ou le type de liaisons interfeuillets. Certaines propriétés intrinsèques (stabilité thermique, conductivité thermique ou électrique, élasticité) peuvent être exaltées ou inhibées par l'introduction de la porosité.

Dans ce travail, nous étudions deux matériaux lamellaires: le graphite et la vermiculite expansés. Ils peuvent, du fait de leurs différences structurales, être considérés comme

représentatifs des familles de carbones graphitiques poreux et de phyllosilicates poreux respectivement. Ces deux matériaux ont été largement étudiés. Ils sont utilisés sous des formes comprimées dans beaucoup d'études visant à comprendre l'influence de la porosité, qui se situe très souvent dans la gamme d'échelles du nanomètre au micromètre, sur des propriétés comme la reprise élastique, la stabilité thermique, la conductivité thermique ou électrique. Cependant, il n'y a pas encore d'étude basée sur l'observation de l'évolution *in situ* de la porosité sous pression. Une telle étude permettrait d'avoir une compréhension fondamentale de son influence sur les autres propriétés des matériaux.

Ce travail participe à un projet scientifique ANR (MATETPRO Celajoas) sur l'étude de joints d'étanchéité. Ce projet se place dans un contexte industriel marqué par un besoin d'étanchéité à hautes températures (jusqu'à 900°C) et sous contrainte, comme la pétrochimie, les domaines de l'énergie nucléaire et solaire, des moteurs thermiques, l'aéronautique. Le graphite expansé est le matériau le plus utilisé en étanchéité mais dont les performances sont limitées dans des conditions sévères. Après des études préliminaires de plusieurs aluminosilicates (talcs et micas), la vermiculite expansée d'origine chinoise (Yuli) a été retenue comme candidat qui pourrait servir à la fabrication des systèmes d'étanchéité recherchés. Cette orientation place le projet dans la suite des efforts scientifiques faits pour remplacer l'amiante depuis son interdiction. Les aluminosilicates ont, en effet, depuis cette interdiction, suscité de grands intérêts technologiques, et plusieurs produits à base de mica ou de vermiculite (comme la Thermiculite de la société Flexitallic) ont déjà été développés.

La participation de ce travail au projet scientifique a consisté essentiellement en une caractérisation comparée du graphite et de la vermiculite expansés sous pression, en vue d'élucider le mécanisme qui gouverne l'évolution de la porosité en fonction de la pression et de la température, et comment celle-ci (la porosité) influence les propriétés mécaniques des matériaux.

Dans un contexte plus large, il s'inscrit dans la continuité des travaux du groupe "*Conditions extrêmes et métastabilité*" du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) sur l'évolution des systèmes carbonés nanoporeux (à base de fullerènes ou de nanotubes) sous pression. Ce travail porte donc aussi l'objectif d'enrichir les connaissances sur les différentes architectures poreuses du carbone sous pression.

Mon travail de thèse porte, d'une part, sur l'étude fondamentale des structures cristallines du graphite et de la vermiculite sous conditions extrêmes de pression, et d'autre part, sur la caractérisation *in situ* de la porosité sous pression. Pour cela, nous avons utilisé la diffusion aux petits angles qui est une technique non destructive permettant de caractériser la méso et

macroporosité ouverte et fermée. Elle pouvait, en plus, être adaptée aux environnements de pression développés au sein du groupe.

Mais avant ces expériences en grand instrument, les échantillons ont été caractérisés en cellule à enclumes de diamant (très haute pression) grâce aux techniques spectroscopiques de laboratoire (Raman et diffraction de rayons X), pour étudier les stabilités thermodynamiques des structures cristallines et leurs propriétés mécaniques intrinsèques.

La première partie de cette thèse comprend quatre sections ; la porosité dans les matériaux est présentée après une introduction sur le désordre dans les matériaux. Ce contexte permettra ensuite de présenter le graphite et la vermiculite expansés parmi les matériaux poreux lamellaires.

Les échantillons utilisés dans nos expériences sont présentés dans la deuxième partie. Les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation des structures cristallines sous pression de nos échantillons (spectroscopie Raman et diffraction de rayons X) seront présentées. La porosité de nos échantillons a été caractérisée par diffusion aux petits angles de neutrons et de rayons X. Cette technique est décrite plus longuement dans cette partie, s'orientant vers son application aux systèmes poreux et fractals. La réalisation d'un environnement haute pression adapté à ces études a nécessité la conception de cellules de pression spécifiques pour la diffusion des neutrons. En diffusion de rayons X, les avantages du rayonnement synchrotron et de l'instrument utilisé (SWING) nous ont permis d'utiliser un type de cellule à enclume de diamant initialement développée pour les études des systèmes biologiques.

Dans la troisième partie de la thèse, les résultats de nos expériences sont présentés. À l'échelle atomique, les résultats de l'étude du graphite sous haute pression par diffusion Raman et de l'étude de la vermiculite sous haute pression par diffraction de rayons X sont analysés. Les résultats de cette caractérisation *in situ* de la porosité en diffusion aux petits angles nous permettront de proposer, à l'échelle nanométrique, des modèles d'évolution de la porosité sous pression, suivant le type de matériau et l'orientation du tenseur des contraintes. Les résultats d'expériences complémentaires de mesures de porosité par intrusion de mercure et de mesures électriques qui seront présentés permettront de confirmer les modèles proposés.

Partie I - Contexte scientifique

1.1. Le désordre dans les matériaux	15
1.1.1. Les défauts dans les cristaux	16
1.1.2. Les matériaux polycristallins	19
1.2. La porosité dans les matériaux	20
1.2.1. Descriptions d'un matériau poreux	22
1.2.2. Les matériaux poreux lamellaires	26
1.2.2.1. <i>Les matériaux lamellaires</i>	26
1.2.2.2. <i>Le graphite expansé</i>	28
1.2.2.3. <i>La vermiculite expansée</i>	31
1.3. La caractérisation de la porosité.....	32
1.3.1. Les techniques de caractérisation destructives	33
1.3.2. Les techniques de caractérisation non-destructives.....	34
1.3.3. Étude sous pression du graphite et de la vermiculite expansés	36
1.3.3.1. <i>Étude du graphite sous pression</i>	37
a. Transitions de phases dans le graphite sous haute pression	37
b. Influence de la pression sur les propriétés du graphite expansé et autres types de carbones poreux.....	39
1.3.3.2. <i>Étude de la vermiculite sous pression et à haute température</i>	41
a. L'effet de la pression sur les propriétés de la vermiculite au niveau cristallin	41
b. La vermiculite sous pression et à hautes températures	42
1.4. Applications du graphite et de la vermiculite expansés.....	44
1.4.1. Applications du graphite expansé.....	45
1.4.2. Applications de la vermiculite expansée	46

Partie I – Contexte scientifique

Dans cette partie, une introduction au désordre dans les matériaux à différentes échelles est faite. Celle-ci permettra de décrire les systèmes poreux et les méthodes qui peuvent être utilisées pour les étudier. Le modèle fractal qui est une description possible de ces systèmes sera introduit. Les échantillons étudiés dans ce travail seront ensuite présentés au niveau atomique et au niveau nanométrique.

L'état de l'art, présenté sur les études du graphite et de la vermiculite, s'intéressera aussi bien à leurs structures cristallines qu'à leurs formes poreuses. Un accent particulier sera mis sur les études sous pression.

1.1. Le désordre dans les matériaux

La cristallographie constitue une base solide pour l'étude des matériaux en sciences physiques. Considérer les solides comme des cristaux parfaits introduit des simplifications avantageuses dans la description des propriétés d'un système. Dans un cristal parfait, la connaissance des propriétés d'un élément du réseau cristallin permet de déduire les propriétés du solide entier.

Le réseau cristallin est décrit par la répétition périodique d'un motif. La symétrie du cristal permet de définir une maille ; la répétition du motif est assurée par une translation de cette maille (Fig. 1.1). Dès lors, tous les points du cristal parfait sont repérés par des opérations de translation dans la base définie par la maille et le motif; un élément du réseau peut être repéré par un vecteur $\vec{\tau}$ de la base considérée. La périodicité est traduite par un facteur multiplicatif k .

Dans la réalité, il est fréquent d'avoir du désordre dans le réseau cristallin ; ce qui perturbe la perfection cristalline. Le désordre (ou inversement l'ordre) dans un matériau est défini dans l'espace par rapport à une propriété caractéristique. Parler de désordre dans les matériaux sous-entend donc un intérêt particulier pour une propriété.

Supposons qu'à une distance $k\vec{\tau}$ de l'origine, il y ait une discontinuité. Si la présence d'une discontinuité à l'ordre $(k + i)\vec{\tau}$ est déterminée par celle à l'ordre $k\vec{\tau}$, la répartition des défauts n'est pas aléatoire. Il est difficile de parler de désordre au sens strict dans ce cas, car la

discontinuité "déterminée" peut être considérée comme faisant partie de la structure du matériau. Il y a dans ce cas une sorte de "super-réseau".

Par contre, si la discontinuité à l'ordre $(k + i)\vec{\tau}$ est indépendante de celle à l'ordre $k\vec{\tau}$, il n'y a pas d'organisation dans le matériau; la disposition des motifs est aléatoire.

Il y a cependant un ordre "local" dans ce type de matériaux. C'est l'approche qui est généralement utilisée dans l'étude des matériaux dits amorphes et/ou polycristallins. Mais dans le cas où aucun réseau ne peut être défini, c'est alors le désordre au sens strict.

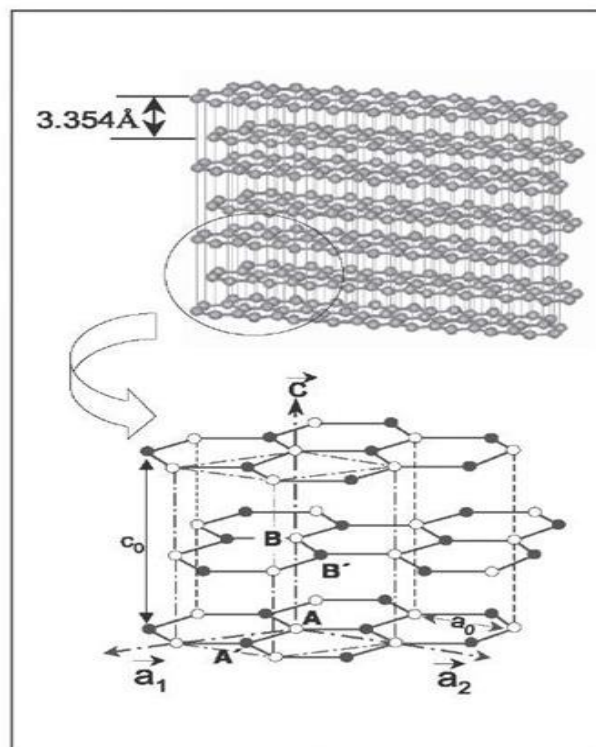


Fig. 1.1: Structure cristalline du graphite hexagonal. Tous les atomes de carbone du réseau parfait sont indexés dans la base $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{c})$.

1.1.1. Les défauts dans les cristaux

Les défauts dans un réseau cristallin sont habituellement classés suivant leur dimensionnalité.

a. Le défaut peut être *ponctuel* ou *de dimension zéro*. Les défauts localisés sont de l'ordre du volume atomique. Il y a plusieurs types de défauts ponctuels : substitutions, insertions d'atomes ou lacunes (Fig. 1.2). Si les atomes insérés (ou interstitiels) ne sont pas d'une espèce étrangère, on parle de défauts auto-interstitiels.

Les lacunes sont, le plus souvent, formées par sublimation et sont généralement de faible concentration. Les atomes interstitiels ou de substitution sont plus intéressants car ils permettent souvent par leur concentration, de contrôler les propriétés des matériaux. La substitution est, par exemple, un phénomène à la base du dopage des semi-conducteurs pour réaliser des transistors. Dans le rubis qui a été utilisé comme jauge de pression dans nos expériences, la substitution de quelques ions Al^{3+} des mailles (Al_2O_3) par des ions Cr^{3+} modifie les propriétés optiques du matériau. Dans les cristaux ioniques, des modifications de conductivité sont possibles par substitution.

L'insertion d'atomes étrangers dans un réseau cristallin hôte est tout aussi importante pour contrôler les propriétés des matériaux. Les propriétés magnétiques des terres rares et métaux de transition, par exemple, peuvent être améliorées par l'insertion d'éléments légers comme l'hydrogène, le carbone ou l'azote.

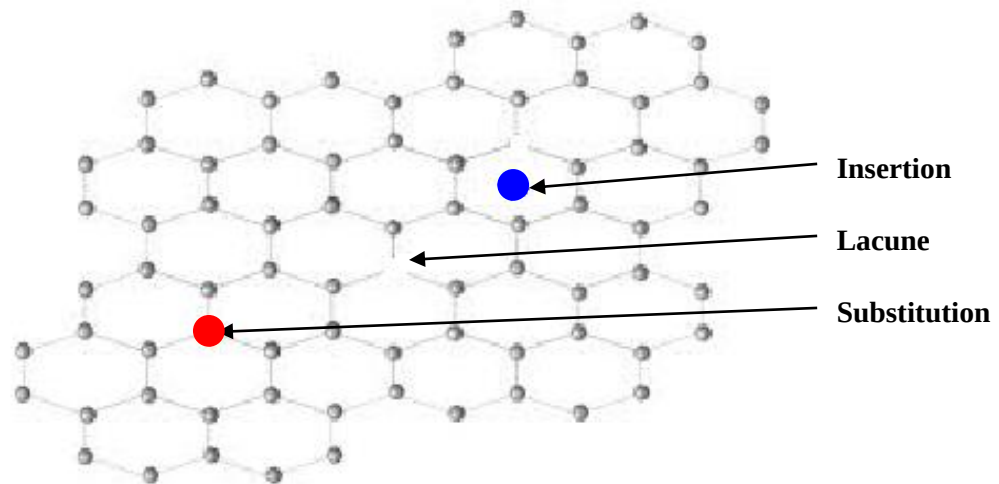


Fig. 1.2: Défauts ponctuels dans un cristal plan (substitution, lacunes, insertion). Cas d'un plan de graphène.

b. Les défauts peuvent être *linéaires*. Ils se traduisent par des dislocations de plans réticulaires le long d'une ligne (Fig. 1.3). La dislocation peut se faire par insertion d'un demi-plan supplémentaire dans un réseau parfait.

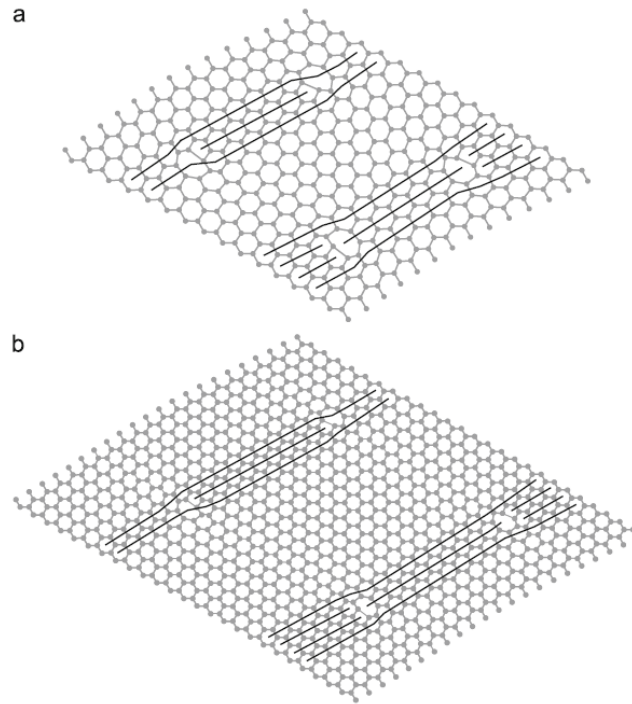


Fig. 1.3: Dislocations dans des feuilles de graphène [1].

c. Les défauts dans un cristal peuvent être *bidimensionnels*. Il s'agit de parois séparant différents domaines ordonnés. Leur concentration est très élevée dans les matériaux polycristallins ou texturés. La surface séparant deux cristaux d'orientations différentes est appelée joint de grains. Les joints de grains sont généralement des obstacles à la propagation des dislocations dans un matériau est sollicité par une contrainte, ce type de défauts engendre souvent une séparation de domaines cristallins qui se traduit par une fragilité du matériau. Nous verrons dans la troisième partie (section 3.2.1) que dans le graphite expansé, l'orientation de la contrainte par rapport à l'anisotropie des joints de grains aura une importance déterminante.

On rencontre fréquemment dans les minéraux le maclage qui est un exemple de défaut bidimensionnel. La macle peut être définie comme une intercroissance d'au moins deux cristaux du même minéral. Les cristaux individuels sont reliés par des isométries (rotation, réflexion, inversion).

d. Enfin, les défauts dans un cristal peuvent être *tridimensionnels*. Il y en a de plusieurs types.

Les précipités sont des amas d'espèces étrangères à l'intérieur d'une matrice cristallographique. Ils sont souvent solides, mais peuvent aussi se présenter sous forme de bulles de gaz ou de liquide.

Les fissures se forment souvent lors de la mise en forme et des traitements thermiques des matériaux. Les pores, qui sont au cœur de cette thèse, sont des vides qui apparaissent dans les matériaux. Ils peuvent provenir de différents types de traitements (frittage, exfoliation, divers traitements chimiques,...) et sont utilisés pour contrôler les propriétés physiques des matériaux. Le contexte expérimental (deuxième partie) montrera comment la porosité a été introduite dans nos échantillons.

1.1.2. Les matériaux polycristallins

La vision de l'ordre et du désordre dans certains matériaux peut être liée à l'échelle. Dans les matériaux polycristallins qui, contrairement aux monocristaux, sont constitués d'un ensemble de cristaux, le désordre est à l'échelle de la taille moyenne des cristaux. Un matériau polycristallin est caractérisé par la dimension, la forme et le désordre d'orientation des cristaux. L'ensemble de ces données constituent la texture du matériau. La plupart des matériaux utilisés dans la technologie sont polycristallins. Leurs propriétés dépendent à la fois de la structure de l'agrégat polycristallin et des cristaux qui les constituent [2]. Les échantillons de graphite et de vermiculite expansés, étudiés dans cette thèse, sont deux types de matériaux polycristallins. Nous avons utilisé, en particulier, des formes comprimées de ces systèmes où l'orientation des cristallites n'est plus aléatoire mais restreinte des certaines valeurs angulaires (section 2.1). Leurs plans basaux s'orientent préférentiellement dans la direction perpendiculaire à la contrainte de compression appliquée [3]. Il en résulte une forte anisotropie. Le désordre, dans nos échantillons, peut être caractérisé en termes de porosité ou de mosaïcité (Annexe A.1). La porosité, due au désordre dans la texture, est intergranulaire. Les cristallites, dans nos échantillons, forment en réalité des agrégats entre lesquels se forme la porosité [4]. Le désordre d'empilement crée des pores entre les cristallites.

La texture d'un matériau polycristallin peut être étudiée par diffusion Raman et/ou par diffraction de rayons X. Ces techniques, à l'échelle atomique ($\sim \text{\AA}$), sont, en effet, utilisées pour étudier le désordre intragranulaire pour évaluer la taille des cristallites [5,6]. La diffraction de rayons X permet d'évaluer, en plus, la mosaïcité (Annexe A.1).

La mosaïcité est la dispersion angulaire l'orientation des plans basaux des cristallites par rapport à leur orientation préférentielle [7–9]; elle permet d'évaluer la texture du matériau.

Elle est généralement caractérisée par diffraction de neutrons ou de rayons X ; ces techniques permettent d'avoir accès à la taille des cristaux et à leur dispersion d'orientation (mosaïcité). Nous avons mesuré la mosaïcité dans nos échantillons par diffraction de rayons X (Annexe A.1).

Pour comprendre l'évolution de la structure poreuse de nos échantillons sous pression, il est important de comprendre en même temps l'évolution des pores et celle de la matrice formée de cristallites. La diffraction de rayons X ou la spectroscopie Raman peuvent être adaptées aux techniques de pression pour faire des caractérisations *in situ* des matériaux sous pression. Ce type d'étude utilise généralement des enclumes de diamant dont l'ouverture angulaire et les signatures spectroscopiques ne permettent pas souvent de faire une caractérisation *in situ* du désordre sous haute pression. Nous avons étudié donc, par diffusion Raman et par diffraction de rayons X, les évolutions des structures cristallines de graphite et de vermiculite sous pression pour comprendre leurs propriétés à l'échelle cristalline. Nous avons fait une caractérisation *in situ* de la structure poreuse de nos échantillons sous pression.

1.2. La porosité dans les matériaux

Tout matériau présentant des cavités, des canaux ou des interstices peut être défini comme un matériau poreux. La porosité joue un rôle essentiel dans les propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux. Son évaluation est donc cruciale pour un certain nombre d'applications (pétrochimie, bâtiment, environnement, agroalimentaire). La taille des pores et leur organisation dans le matériau est, pour beaucoup d'applications, d'une importance déterminante. C'est pourquoi la maîtrise des méthodes d'introduction ou de contrôle de la porosité a toujours requis un intérêt particulier car elle permet, à la fin, de mieux contrôler les propriétés physico-chimiques des matériaux.

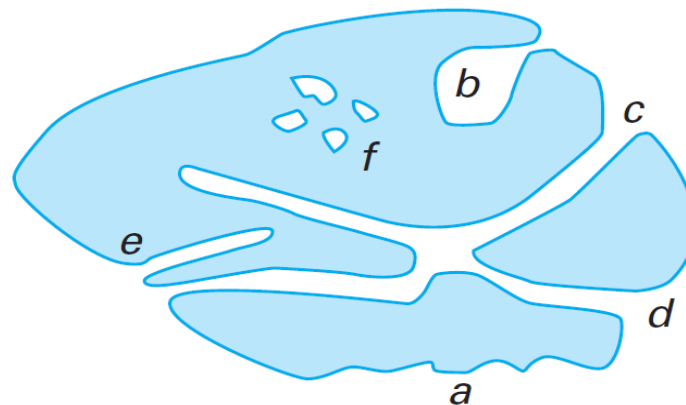
Les pores dans les matériaux sont de plusieurs types (Fig. 1.5). On distingue les pores ouverts accessibles aux fluides et les pores fermés qui n'ont aucune ouverture sur le milieu extérieur.

Les pores peuvent être classés aussi suivant un critère de taille. La classification IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), basée sur la taille est, en effet, très communément utilisée [10]. Elle distingue trois types de pores : les micropores, les mésopores et les macropores (Tableau 1.1).

<i>Taille des pores</i>	<i>Classe</i>
Inférieure à 2 nm	Micropores
Entre 2 et 50 nm	Mésopores
Supérieure à 50 nm	Macropores

Tableau 1.1: Classification de la porosité selon l'IUPAC.

La nature des pores peut aussi être en rapport avec l'accessibilité à un fluide. Les pores fermés et ouverts nécessitent des techniques d'évaluation souvent différentes.



a irrégularité
b, c, d, e pores ouverts
f pore fermé
b, e pores borgnes
c, d pores en intercommunication

Fig. 1.5: Milieu poreux montrant différents types de pores [11].

Les systèmes poreux peuvent être obtenus par plusieurs voies :

- Certains matériaux sont naturellement poreux. C'est le cas des zéolithes où les pores intracristallins sont de l'ordre des dimensions moléculaires. Les pores sont généralement organisés suivant le réseau cristallin du matériau.

Il y a des systèmes avec une micro ou une mésoporosité intrinsèque comme les nanotubes et les matériaux à base de nanotubes de carbone où on trouve des pores de diamètre entre 2 et 10 nm et des longueurs à l'échelle du micromètre.

- Le processus d'empilement est une des voies fréquentes de génération des pores. Les défauts d'empilement des cristallites d'un matériau permettent la création de pores dont les dimensions sont souvent à l'échelle des cristallites de la matrice. Ce type de pore peut être rencontré par exemple dans les agrégats ou les matériaux formés par compaction.
- Un pore peut être créé après un processus d'ablation à partir d'un matériau de départ. L'ablation de certains éléments du volume peut se faire par décomposition thermique ou par voie chimique (dissolution de constituants). Ce type de pore reste généralement ouvert à l'extérieur du matériau.

Dans le cadre de cette thèse, le graphite et la vermiculite expansés étudiés sont obtenus par exfoliation (décrite ultérieurement à la section 1.2.2) puis densification sous pression. La porosité de ces matériaux trouve son origine dans les défauts d'empilement des lamelles cristallines, initialement séparées par exfoliation. Le processus de densification crée une orientation préférentielle des plans basaux des cristallites du matériau perpendiculairement à la direction de la contrainte appliquée. En réduisant le désordre (d'orientation), la densification permet au matériau d'être imperméable dans la direction perpendiculaire à l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites. De façon plus générale, elle crée, dans le matériau, une anisotropie qui affecte la plupart des propriétés physico-chimiques.

1.2.1. Descriptions d'un matériau poreux

La structure d'un matériau poreux peut être décrite à partir de plusieurs paramètres différents suivant la méthode de caractérisation utilisée. Ces paramètres (porosité, taille, perméabilité) peuvent être liés et sont souvent complémentaires pour décrire le milieu. Ils sont décrits plus en détails dans les paragraphes suivants:

a. La *porosité* ϕ , définie comme la fraction volumique de pore dans le matériau poreux, est le paramètre le plus utilisé. Elle est donnée par : $\phi = \frac{V_P}{V_0}$ (1.1)

où V_P est le volume total occupé par les pores dans l'échantillon, V_0 le volume total de l'échantillon.

Les propriétés mécaniques du graphite et de la vermiculite expansés sont liées à la présence d'une porosité [3,4]. De façon générale, le module d'Young d'un matériau poreux tend à augmenter quand la porosité ϕ diminue [12]. Cependant ϕ est un nombre qui ne décrit pas

dans les détails la complexité du milieu poreux; la détermination de ce paramètre ne permet pas de déduire, par exemple, la perméabilité du milieu ou la taille moyenne des pores. Selon que l'on s'intéresse aux capacités d'adsorption ou à la densité, on peut distinguer la porosité ouverte de la porosité fermée. La porosité ouverte ϕ_o est déterminée par les méthodes d'adsorption ou d'intrusion de fluide. La porosité fermée ϕ_f peut ensuite être déduite par une mesure de la densité apparente d (densité de l'échantillon en incluant les porosités ouverte et fermée) du matériau.

On a alors : $\phi_f = (1 - \frac{d}{d_o}) - \phi_o$ d_o étant la densité théorique. (1.2)

d est donnée par $d = \frac{m}{V_0}$ où m est la masse de l'échantillon.

b. La *taille des pores* est une information d'une importance pratique. Elle est associée à un modèle choisi de pore. Les techniques d'adsorption et d'intrusion sont généralement basées sur un modèle de pores ayant une forme cylindrique. La taille moyenne est, dans ce cas, un diamètre moyen ; dans la plupart des cas, il s'agit du diamètre du cylindre équivalent en volume. La détermination de la forme précise des pores requiert des méthodes de caractérisation complémentaires telles que la microscopie, la tomographie ou la diffraction de rayonnement.

Le lien entre la taille des pores et les propriétés de transport de fluide ou d'adsorption peut se faire via la perméabilité κ ou la surface spécifique S/V .

c. La *perméabilité* est, en effet, un paramètre important qui permet de relier la porosité aux propriétés de transport d'un milieu poreux. Elle est reliée à la taille des pores et surtout à leur connectivité. Elle est donnée par la loi de Darcy qui relie la vitesse d'infiltration $\vec{v}$ d'un fluide de viscosité dynamique η à la perméabilité κ du milieu.

$$\vec{v} = -\frac{\kappa}{\eta}(\vec{\nabla}p - \rho\vec{g}) \quad (1.3)$$

où $\vec{\nabla}p$ est le gradient de pression de fluide dans le milieu, $\vec{g}$ l'accélération de la pesanteur et ρ la masse volumique du fluide. Dans le cas d'un écoulement d'hélium, la contribution de la pesanteur peut être négligée.

La perméabilité κ s'exprime en Darcy ($1 \text{ darcy} = 0,97 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$). Le gradient de pression étant lié à une surface, on comprend que la perméabilité dépende de la surface spécifique et de la taille du pore.

d. La *surface spécifique*, liée généralement à la capacité d'adsorption, est un des paramètres descriptifs d'un matériau poreux. Elle exprime l'aire de l'interface entre les pores et la matrice solide. Dans la pratique, c'est l'aire de la surface "accessible" par unité de masse (ou de volume) du matériau. Sa valeur dépend de la méthode utilisée pour la déterminer. Dans le cas de l'adsorption ou de l'intrusion, elle dépend aussi de la taille des molécules du fluide utilisé.

Les propriétés de l'interface sont déterminantes pour la diffusion d'un fluide dans un milieu poreux. C'est pourquoi certaines approches essaient de caractériser, en plus de sa superficie, sa conformation spatiale dans le milieu. L'approche fractale est l'une des méthodes qui répond à ce besoin [13].

e. La description *fractale* est une approche émergente qui permet de décrire certains matériaux poreux comme des milieux désordonnés possédant, sur une gamme d'échelle donnée, une autosimilarité. Ce formalisme offre une description adéquate du milieu poreux et permet d'établir une relation entre les paramètres structuraux et les propriétés physicochimiques (comme la conductivité électronique et l'adsorption) du matériau.

Le concept de fractale a été introduit par Mandelbrot [14] (travaux en 1977). Il est d'abord lié au caractère d'invariance par changement d'échelle d'une structure. Ce qui signifie qu'une partie d'une structure fractale est l'exacte copie de l'ensemble ; la structure de l'objet est donc indépendante d'une échelle. C'est sans doute l'approche géométrique des fractales qui les rendra très pratiques et transdisciplinaires. Le concept de fractale fait, en effet, référence à une géométrie adaptée à la description des structures imparfaitement décrites en géométrie euclidienne. Il a permis d'établir une théorie unifiée pour décrire les structures présentant une autosimilarité.

L'autosimilarité d'un objet peut être approchée géométriquement par une figure initiatrice et un processus générateur (Fig. 1.6). L'itération permet ensuite de construire l'objet fractal. Plusieurs types de constructions fractales (flocon de Koch, ensemble de Cantor, ensemble de Julia, ensemble de Mandelbrot,...) ont été développés et étudiés en mathématiques.

Un exemple connu est l'éponge de Menger (Fig. 1.6). L'initiateur est un cube d'arête L . Le générateur est obtenu en divisant ce cube en 27 autres d'arête $L/3$. On retire ensuite le cube central et les six autres ayant une face commune avec ce dernier (Fig. 1.6). Le processus est répété à l'infini.

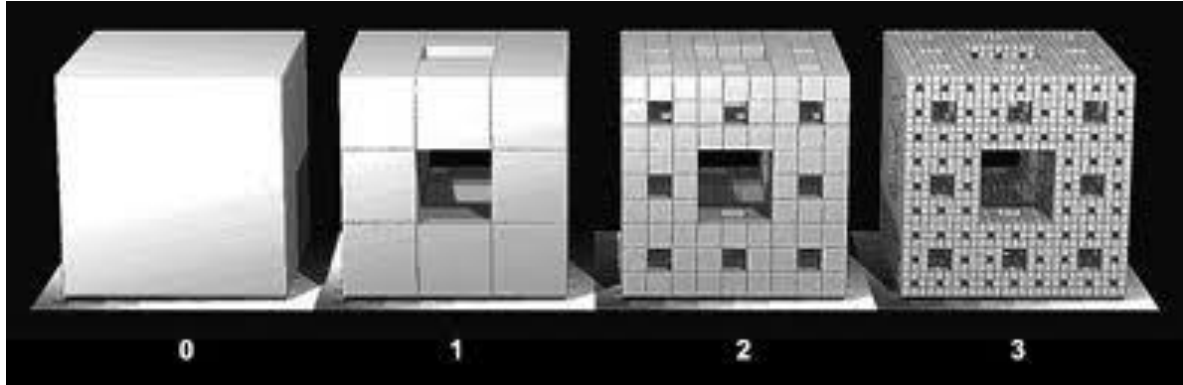


Fig. 1.6: Les trois premières étapes de la construction d'une éponge de Menger.

Dans l'éponge de Menger, le volume du générateur est $V_1 = L^3 - 7\left(\frac{L}{3}\right)^3 = \frac{20}{27}L^3 = \frac{20}{27}V_0$.

L'itération à l'ordre n donne un volume $V_n = \left(\frac{20}{27}\right)^n V_0$. Le processus revient à diviser l'arête de chaque cube par 3 et le volume par $\frac{20}{3^3}$.

La surface initiale étant $S_0 = 6L^2$, celle de l'éponge est $S_n = \left(\frac{4}{3}\right)^n S_0$.

On constate qu'à l'infini, le volume de la structure fractale tend vers zéro tandis que sa surface tend vers l'infini.

Il y a, dans l'éponge entière, à l'ordre n , $N = (20)^n$ cubes. Pour obtenir les dimensions du cube spongieux entier, il faut multiplier chacun des cubes unitaires par un facteur d'homothétie $s = 3^n$.

La connaissance de ces facteurs (nombre d'unités de base N et facteur d'homothétie s) permet d'établir la dimension de Hausdorff ou dimension fractale d .

Théoriquement, la dimension fractale est définie comme $d = \frac{\log N}{\log s}$ (1.4)

N étant le nombre d'unité de base dans la structure fractale et s le facteur d'homothétie.

On aura donc, pour l'éponge de Menger, $d = \frac{\log 20}{\log 3} = 2.7268$.

Mandelbrot avait lui-même montré l'applicabilité du modèle fractal à la nature [15]. Les formes brisées (forêts, montagnes, côtes,...) sont imparfaitement décrites par une géométrie euclidienne où les dimensions sont entières 1, 2 ou 3. L'application du modèle fractal dans la nature s'appuie sur la propriété la plus caractéristique d'une structure fractale: la dimension fractale.

L'autosimilarité d'une fractale naturelle est statistique et est valable dans une gamme finie d'échelles de longueur. En plus de cette limitation, il faut ajouter que la fractale naturelle est aléatoire et non pas déterministe comme dans le cas d'une construction mathématique. En géométrie euclidienne, le volume d'un objet de dimension r sera proportionnel à r^3 . Cette description devient imparfaite si l'objet en question est, par exemple, spongieux. En faisant l'approximation par un modèle fractal, son volume sera proportionnel à r^d , d étant la dimension fractale. Le modèle fractal, appliqué dans la nature, permet donc de décrire des surfaces, des volumes ou des courbes de manière beaucoup plus appropriée qu'en géométrie euclidienne.

Dans la nature (et dans les pratiques expérimentales), la dimension fractale peut être déterminée par plusieurs méthodes : les mesures de porosimétrie, les traitements d'images ou la diffusion de rayonnement aux petits angles peuvent être utilisés pour établir le caractère fractal d'un matériau à travers des modèles en loi de puissance [13].

La mesure de la dimension fractale dans une gamme d'échelle donnée permet habituellement de décrire le désordre dans un matériau. Pour rendre compte de sa relation avec certains paramètres comme la taille ou la forme des pores, des considérations théoriques additionnelles sont nécessaires.

Dans la section 2.3.3, le modèle fractal sera appliqué aux études de diffusion de neutrons ou de rayons X aux petits angles. Pour nos mesures expérimentales de la dimension fractale et de son interprétation dans nos matériaux poreux lamellaires, nous nous référons à la troisième partie.

1.2.2. Les matériaux poreux lamellaires

1.2.2.1. Les matériaux lamellaires

Lorsqu'on trouve une différenciation entre l'énergie de cohésion des liaisons interatomiques dans un cristal suivant un plan (a,b) et la direction perpendiculaire (à ce plan), ce matériau présente une structure lamellaire (ou en feuillets). Les feuillets sont liés par des

liaisons relativement faibles, de type van der Waals, hydrogène ou électrostatique, par rapport aux liaisons dans le plan des feuillets qui peuvent présenter un caractère covalent. Il existe une diversité de matériaux lamellaires suivant la structure des feuillets et l'occupation des espaces interfoliaires.

La classification des matériaux lamellaires peut se faire en fonction du nombre de couches dans les feuillets ou, par exemple, de la charge électrique des feuillets pris individuellement. Du point de vue de la charge électrique, il y a trois types de matériaux lamellaires: les feuillets peuvent être neutres, cationiques ou anioniques [16,17]. La classification peut aussi se faire en fonction du nombre de sous-couches atomiques dans les feuillets ; ce qui permet de relier la souplesse des feuillets à leur complexité [18]. Suivant cette dernière classification, le graphite est un composé monocouche tandis que la vermiculite fait partie des matériaux multicouches. Le feuillet de vermiculite est composé de trois sous-couches: une couche (d'octaèdres) d'oxyde métallique (de magnésium ou de fer) est prise en sandwich entre deux couches (de tétraèdres) de silicates. Le silicium est parfois substitué par l'aluminium. Cette organisation commune à plusieurs phyllosilicates est, de ce fait, nommée 2:1 par rapport à d'autres argiles, comme talc, de type 1:1.

Les atomes dans les feuillets sont généralement liés par des liaisons covalentes ou iono-covalentes, et la distance interfoliaire ou interlamellaire est souvent définie comme la distance séparant les centres de deux feuillets consécutifs (Fig. 1.7).

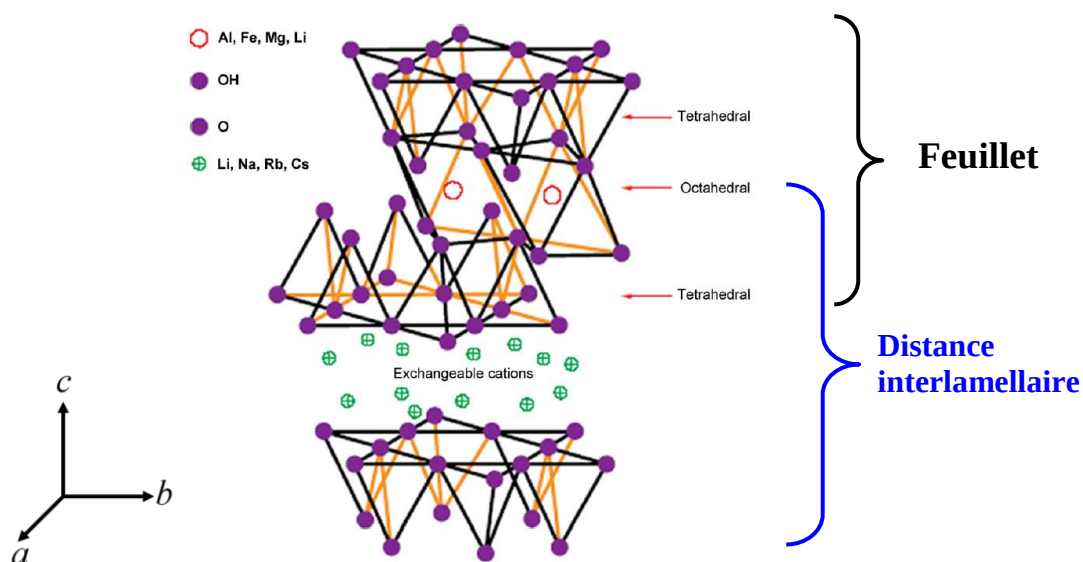


Fig. 1.7: Exemple de structure lamellaire d'un silicate de type 2:1 ayant la même structure que la vermiculite.

Du fait de la faiblesse des liaisons interlamellaires, les composés lamellaires sont souvent favorables à l'exfoliation ou à l'intercalation d'espèces chimiques entre les feuillets. La grande variété des espèces hôtes lamellaires permet d'avoir une large gamme de matériaux dérivés pour diverses applications. Les feuillets peuvent être mono ou hétéroatomiques, constitués d'une ou de plusieurs couches.

1.2.2.2. Le graphite expansé

Le graphite est l'une des formes naturellement stables de carbone cristallin. Sa structure est faite de couches appelées graphène au sein desquelles les atomes de carbone forment des cellules hexagonales grâce à des liaisons de type sp^2 ; chaque atome est lié par covalence à trois autres, distants de 1.42 Å. La liaison interlamellaire est de type Van der Waals et se traduit par une distance interlamellaire élevée de 3.35 Å. La disposition des plans est idéalement du type ABAB, les atomes de la couche B étant décalés par rapport aux atomes de la couche A, de sorte que le centre de chaque hexagone de A soit au-dessus d'un atome de B. La faiblesse des liaisons interlamellaires de type van der Waals par rapport aux liaisons covalentes entre les atomes de carbone dans les plans de graphène explique les propriétés anisotropes du graphite et la possibilité de réactions chimiques particulières, notamment celles qui conduisent à la formation de composés d'intercalation du graphite (en abrégé **GIC** pour *Graphite Intercalation Compound*). Ces derniers sont le résultat de l'intercalation d'une ou de plusieurs couches d'atomes ou de molécules d'espèces différentes entre les plans de graphène. La structure lamellaire est conservée avec une modification plus ou moins grande des distances intralamellaires. Le processus d'intercalation conduit à une dilatation suivant l'axe c perpendiculaire aux plans (Fig. 1.8).

Un GIC est caractérisé par son stade, le type d'empilement entre les couches et le réseau bidimensionnel d'intercalants [19]. Le nombre n de plans de carbones entre deux couches d'intercalant définit le stade n . Généralement, le stade est inversement proportionnel à la concentration d'intercalant (Fig. 1.9).

Les couches de graphène présentent deux sortes d'arrangement de base avec les couches de l'intercalant : le type A-A où les atomes de carbone et l'intercalant sont alignés sur l'axe c ; et le type A-B où ils présentent un décalage similaire à l'arrangement du graphite pur.

Il existe des possibilités d'arrangements intermédiaires, dépendants ou non des variables thermodynamiques [20].

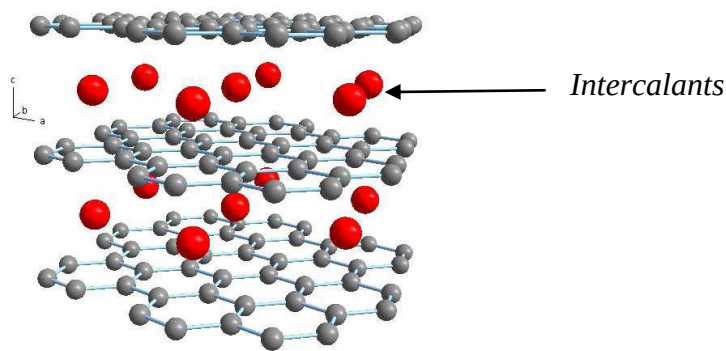


Fig. 1.8. Exemple de graphite intercalé avec un alcalin: le composé LiC_6

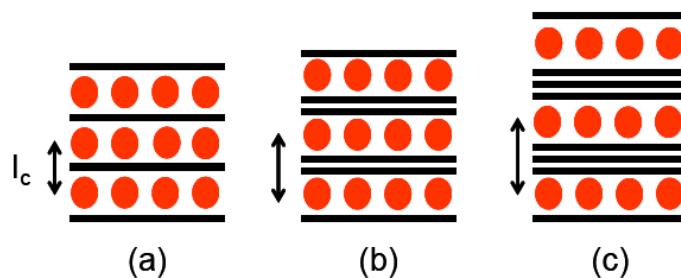


Fig. 1.9. Trois premiers stades des graphites intercalés : stade 1 (a), stade 2 (b) et stade 3 (c). I_c est la période d'identité suivant l'axe c correspondant à la distance séparant deux couches d'intercalant successives.

Les GICs peuvent, en effet, sous certaines conditions de température et de pression, être des précurseurs de nouveaux matériaux carbonés. C'est le cas du graphite expansé, l'un des systèmes étudiés dans cette thèse, inventé en 1968 par *Carburet Company* (USA) [21].

À l'instar de plusieurs autres matériaux lamellaires comme les silicates naturels (la vermiculite par exemple) et certains chalcogénures de métaux de transition, le graphite peut être exfolié. L'exfoliation consiste à séparer les couches individuelles plus ou moins régulièrement, de façon à éliminer les interactions interplanaires entre les couches de graphène et les composés intercalés; ce processus nécessite donc la présence d'espèces intercalées.

Quand le GIC est soumis à de fortes températures, une vaporisation soudaine des espèces intercalées se produit; il s'en suit une forte expansion de plusieurs centaines de fois l'épaisseur du graphite initial, suivant l'axe c (Fig. 1.10). Une sorte de "neige de carbone",

sous forme de vermicules, est obtenue. La réversibilité de l'exfoliation dépend à la fois de la vitesse de chauffage et de la température maximale atteinte.

Le graphite expansé disponible dans le commerce est généralement produit à partir de sulfate de graphite. Après une réaction du graphite avec de l'acide sulfurique, de riches GICs sont obtenus (stade 1 ou 2); ils sont ensuite lessivés et passent à des stades plus élevés (entre 10 et 25); un choc thermique provoque alors une volatilisation brutale de l'eau et des espèces intercalées, éloignant ainsi les cristallites de graphite les uns des autres [3].

Le moyen de chauffage le plus utilisé est la flamme, qui de ce fait, emporte les espèces intercalées. L'expansion uniaxiale donne des vermicules très poreux de graphite (Fig. 1.10).

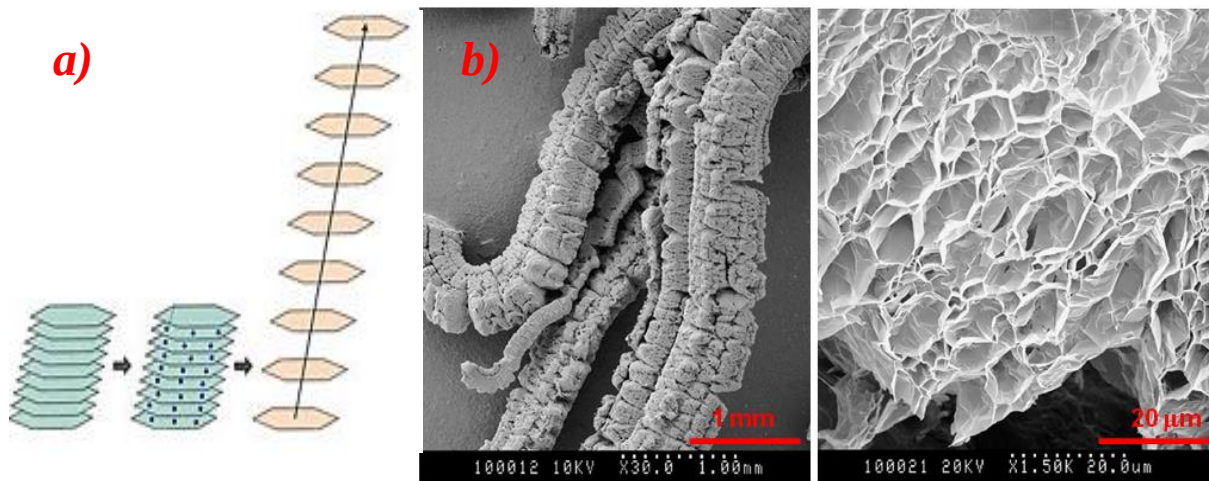


Fig. 1.10. a). Schéma de la préparation du graphite expansé [22]. b). Images MEB de vermicules de graphite expansé [3].

Comprimé, le graphite expansé donne lieu au graphite flexible, où les plans basaux des cristallites de graphite s'orientent préférentiellement dans la direction perpendiculaire à la force de compression. Le graphite flexible est, de fait, un matériau imperméable suivant la direction moyenne de l'axe c des cristallites et il est surtout utilisé dans les technologies de l'étanchéité. Un tel matériau conserve néanmoins, dans sa texture, un désordre qui lui confère des propriétés physiques (élastiques, thermiques, électroniques) appréciées. Le graphite flexible est la forme expérimentale du graphite expansé utilisée dans ce travail de thèse.

1.2.2.3. La vermiculite expansée

Comme le graphite, la vermiculite peut être exfoliée. Les feuillets de base peuvent, en effet, être séparés par un traitement physique (ultrasons, chaleur,...) ou chimique (H_2O_2 , sel d'alkyl ammonium,...). L'exfoliation de la vermiculite ne nécessite pas forcément une opération d'intercalation d'espèces chimiques; la structure interlamellaire de la vermiculite et des phyllosilicates en général, en font des matériaux hydrophiles. Les molécules d'eau sont acceptées dans l'espace interlamellaire suivant la taille des particules et la nature des cations interlamellaires. L'avidité en eau est, en effet, liée à celle des cations interlamellaires. Dans les argiles, en général, l'eau absorbée peut être retenue dans l'espace interlamellaire ou sur les feuillets [23,24]. L'absorption de l'eau est souvent la cause de variation de la distance interlamellaire.

Parmi les méthodes physiques d'exfoliation de la vermiculite, l'utilisation de la chaleur est très répandue. Elle consiste en une évaporation brutale de l'eau interfoliaire par choc thermique. L'eau évaporée peut aussi provenir de la déshydroxylation de la vermiculite. L'exfoliation thermique a été étudiée par Justo et al. [25]. Une forte vitesse de chauffage (déterminant l'importance du choc thermique) est importante dans l'exfoliation. El Mouzdahir et al. [26] ont obtenu l'exfoliation thermique de la vermiculite pour des températures comprises entre 300 et 600°C. Il faut, en effet, une température minimale de déshydratation; cependant quand les températures utilisées sont trop élevées, il y a une transformation de la vermiculite en mullite, un autre silicate d'aluminium.

L'exfoliation chimique de la vermiculite est un processus qui fait intervenir une intercalation d'espèces chimiques. La vermiculite est généralement saturée par des composés organiques qui gonflent en présence d'eau. Walker et Garrett [24] ont utilisé du butylammonium comme composé organique. Le composé intercalé est ensuite dispersé par une solution contenant un électrolyte qui favorise l'affaiblissement des liaisons électrostatiques entre les feuillets.

Parmi les agents exfoliants, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est très utilisé. Obut et Girgin [27] ont montré que l'exfoliation de la vermiculite dans une solution composée à (au moins) 30% de peroxyde d'hydrogène est due à une séparation des feuillets causée par un dégagement d'oxygène et de vapeur d'eau issue de la décomposition du peroxyde d'hydrogène entre les feuillets. L'oxygène réagit aussi avec les groupes hydroxyles de la vermiculite, engendrant des variations du pH de la suspension. L'étude du pH de la suspension a permis de

comprendre qu'il y avait une dissolution des groupes hydroxyles de la vermiculite dont l'effet contribuait à rétablir l'équilibre électrostatique entre les feuillets et les cations interlamellaires.

1.3. La caractérisation de la porosité

La variété des méthodes d'évaluation de la porosité est liée à la diversité des matériaux poreux et aux objectifs de chaque approche. Ainsi, dans l'étude d'un adsorbant ou d'un matériau utilisé dans la catalyse, une mesure de la surface spécifique, par exemple, peut être privilégiée. Par contre, si l'objectif concerne le contrôle de la taille des pores, les méthodes de détermination de la distribution de taille seront une préférence. Les méthodes de caractérisation de la porosité sont très souvent liées à une classification des matériaux poreux suivant des critères donnés.

Les matériaux poreux peuvent être classés suivant le type de porosité dominante (fermée ou ouverte), l'origine de la porosité (inter ou intra particule), la résistance mécanique (rigide ou fragile) ou la taille des pores [28].

Nous nous intéressons, dans ce travail de thèse, à la méso et à la macroporosité (taille supérieure à 2 nm); la méso et macroporosité (Tableau 1.1) de nos échantillons sont essentiellement inter-granulaires tandis que la microporosité (inférieure à 2 nm) est intra-granulaire d'après la distinction Nimmo et Dexter [29,30].

Une difficulté majeure dans la caractérisation des structures poreuses est le fait que les échelles d'évaluation de la porosité et de mesure des propriétés physiques macroscopiques sont souvent très différentes. La caractérisation de la porosité, d'une part, et la mesure des propriétés physiques, d'autre part, se font souvent par des techniques différentes et dans des conditions différentes. La technique utilisée dépend du domaine de porosité et une seule technique ne permet pas de caractériser tous les types de pores sur toutes les échelles de taille (Tableau 1.2). La complémentarité de technique s'avère donc nécessaire pour bien caractériser toute la structure poreuse d'un matériau. Nous discuterons de ces techniques dans les sections suivantes.

Les techniques de caractérisation de la porosité peuvent être répertoriées selon la gamme de pores accessible ou selon qu'elles sont destructives ou non, intrusives ou pas. Nous les classerons suivant le critère de la destruction de l'échantillon.

1.3.1. Les techniques de caractérisation destructives

Les techniques de caractérisation destructives sont dominées par les mesures de porosité par intrusion de fluide. Ces méthodes sont basées sur le principe d'intrusion d'un liquide dans les pores d'un matériau. Les liquides utilisés peuvent être mouillants ou non. La mouillabilité d'un liquide sur un solide se caractérise par la forme que prend une goutte de ce liquide déposée sur la surface du solide. Le liquide est dit "non-mouillant" si l'angle θ entre la surface du liquide et celle du solide est supérieur à 90° et "mouillant" si cet angle est nul. Il y a mouillage partiel dans le cas des valeurs intermédiaires (Fig. 1.11).

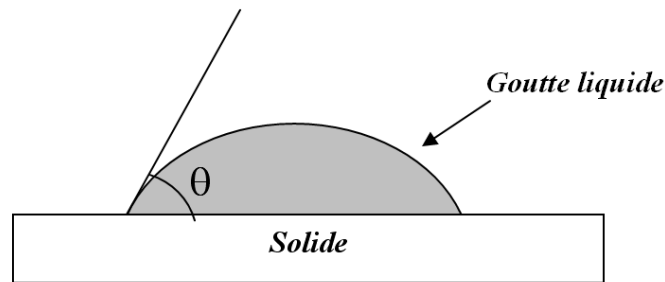


Fig. 1.11: Schéma d'une goutte liquide sur une surface solide. θ est l'angle entre la surface du liquide et celle du solide.

Dans le cas de la porosimétrie par intrusion de mercure, du fait du grand angle de contact entre celui-ci et la plupart des solides, il faut appliquer une pression P pour que le mercure pénètre dans les pores [31]; une pression est donc graduellement appliquée au mercure dans lequel est immergé l'échantillon poreux. Les macropores sont d'abord remplis aux basses pressions et les pores de plus petites tailles aux hautes pressions. L'équation de Washburn [32] permet de relier le diamètre d des pores remplis (assimilés à des cylindres), l'angle de contact θ et la pression appliquée par la relation:

$$d = -4 \frac{\gamma \cos \theta}{P} \quad (1.5)$$

où γ est la tension superficielle du mercure.

Dans le cas des liquides mouillants, la pycnométrie est une technique de mesure de la densité du squelette (densité de l'échantillon en incluant la porosité fermée) d'un matériau poreux en fonction du volume de fluide qu'il absorbe. Le caractère destructif de la technique dépend dans ces cas de la possibilité de réutiliser l'échantillon (suivant l'innocuité du fluide utilisé).

L'analyse d'image est un moyen de caractérisation des structures poreuses; certaines techniques comme la microscopie électronique en transmission permettent d'accéder aux très

petites échelles des micropores [33,34]. La microscopie est, cependant, une méthode d'observation bidimensionnelle d'un matériau préparé en coupes successives. Elle nécessite une préparation des surfaces à observer et un bon contraste entre les pores et la matrice. La plus petite dimension de pore observable est généralement liée à la résolution de l'image. La porosité et la distribution de taille de pore peuvent être directement obtenues par le traitement d'image. Cette technique est pratique pour l'étude des milieux isotropes; l'observation de sections représentatives permet de déduire la structure poreuse 3D du matériau. Mais dans le cas de systèmes anisotropes, seule l'observation de coupes successives permet de reconstituer la morphologie des pores. La tomographie au FIB (*Focus Ion Beam*) [35] est un exemple de technique d'observation qui permet de reconstruire une image 3D du matériau à partir de l'observation de sections successives. Ces méthodes de coupes ont une meilleure résolution et donnent des images 2D directe du matériau qui sont réalistes par rapport aux techniques non destructives dont les calculs reposent sur des modèles. Mais les techniques de microscopie ne sont pas applicables à tous les matériaux.

La morphologie des pores est souvent modifiée lors de la découpe en fonction des propriétés de la matrice. Dans les cas où une observation directe et réaliste est nécessaire, une technique de coupe appropriée (pendant la préparation de l'échantillon) doit être utilisée pour minimiser les modifications de formes entre les dimensions 3D et 2D.

1.3.2. Les techniques de caractérisation non-destructives.

L'utilisation des fluides pour caractériser la porosité est aussi rencontrée dans des techniques d'utilisation de gaz. La perméamétrie mesure la fuite d'un gaz comme l'hélium à travers une membrane poreuse; les pressions en aval et en amont permettent d'estimer la taille des pores dits "perforants".

Les gaz sont généralement utilisés dans les techniques d'adsorption comme le BET (*Brunauer-Emmett-Teller*). Le BET permet d'avoir une mesure de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores. La taille des pores accessibles et la surface spécifique disponible dépendent de la taille des molécules de gaz adsorbé. L'azote est le gaz le plus utilisé, permettant de caractériser les méso et les macropores.

Les techniques d'intrusion de fluide ont accès à la porosité ouverte. Elles ne donnent donc pas directement la porosité totale.

Parmi les moyens non-destructifs de mesure de la porosité, la tomographie de rayons X et la diffusion de rayons X ou de neutrons aux petits angles permettent une caractérisation des

méso et des macropores (Tableau 1.2). Le domaine de porosité caractérisé dépend du rayonnement utilisé (longueur d'onde, cohérence, flux,...). La diffusion aux petits angles, faisant partie des techniques utilisées pour ce travail, est présentée de manière détaillée dans la deuxième partie de cette thèse.

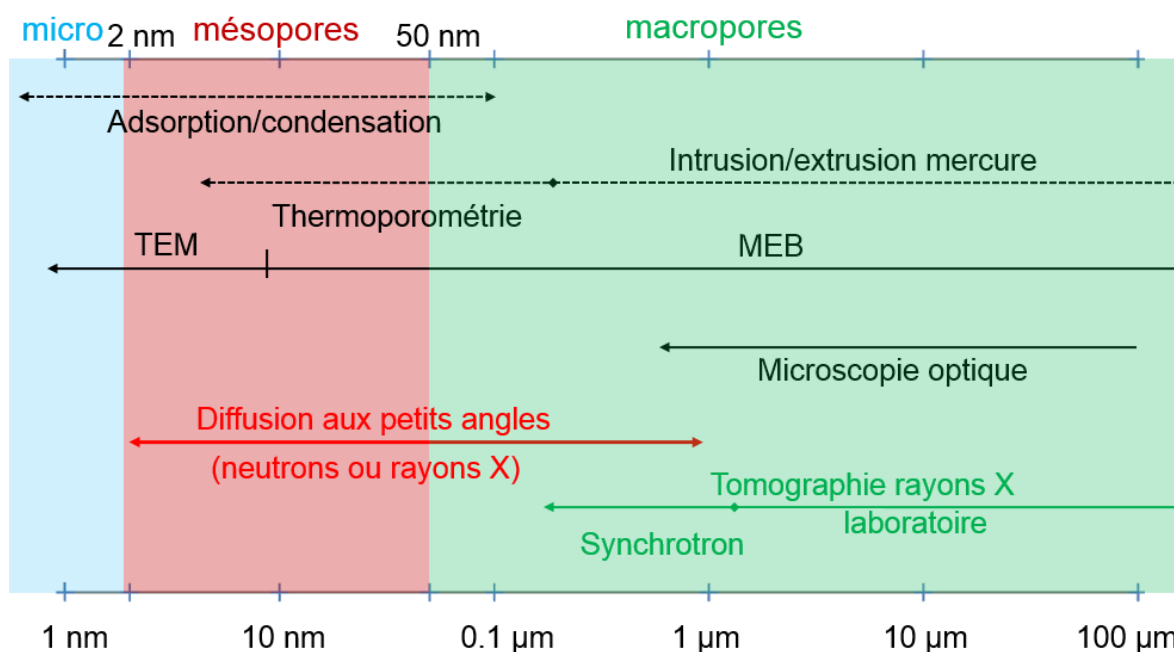


Tableau 1.2: Classement des techniques de caractérisation de la porosité suivant le type et les tailles de pores accessibles.

Les gammes des tailles de pore accessibles sont présentées dans le Tableau 1.3. Les instruments mentionnés sont décrits de façon détaillée dans la deuxième partie de cette thèse.

<i>Instruments de diffusion aux petits angles</i>	λ	<i>Taille du faisceau</i>	<i>Gamme de q accessibles Gamme des tailles accessibles</i>
<i>D11 (ILL)</i>	4.51 Å	5 mm	$2.25 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1} < q < 0.5 \text{ Å}^{-1}$ $2 \text{ nm} < \varnothing < 280 \text{ nm}$
<i>PAXE (LLB)</i>	6 Å	7 mm	$6.5 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1} < q < 0.18 \text{ Å}^{-1}$ $4 \text{ nm} < \varnothing < 100 \text{ nm}$
<i>TPA (LLB)</i>	6 Å	7 mm	$5.3 \cdot 10^{-4} \text{ Å}^{-1} < q < 4.4 \cdot 10^{-3}$ $100 \text{ nm} < \varnothing < 1 \mu\text{m}$
<i>SWING (SOLEIL)</i>	0.8 Å	400 μm X 300 μm	$1.8 \cdot 10^{-3} \text{ Å}^{-1} < q < 0.1 \text{ Å}^{-1}$ $16 \text{ nm} < \varnothing < 350 \text{ nm}$

Tableau 1.3: Gammes des tailles de pores accessibles en diffusion de neutrons (bleu) et de rayons X (vert) aux petits angles suivant les instruments utilisés. Le moment de transfert q est défini dans l'espace réciproque par $q = \frac{2\pi}{\varnothing}$. Il est égal au module du vecteur de diffusion.

1.3.3. Étude sous pression du graphite et de la vermiculite expansés

Les études de la porosité visent en général une compréhension des propriétés chimiques et physiques des matériaux poreux. Les propriétés de nos échantillons combinent à la fois les propriétés intrinsèques des matrices de graphite ou de vermiculite et leur comportement dues à la porosité. C'est pourquoi, avant les caractérisations des structures poreuses, une caractérisation fondamentale du graphite et de la vermiculite au niveau cristallographique a été faite. Les études sous pression en diffusion aux petits angles permettront ensuite de comprendre l'influence de la porosité sur les propriétés de nos matériaux.

Nous aborderons ici une revue condensée sur l'état des connaissances de l'évolution de la structure cristalline et de la porosité de systèmes poreux. Notre étude essayera de donner une place importante aux études sur des structures à base de graphite et de vermiculite, aussi

proches que possible des échantillons étudiés dans cette thèse. Les études *in situ* sous pression ont été très souvent faites à l'échelle de la structure cristalline. L'influence de la pression sur la porosité des matériaux comme la vermiculite et le graphite expansés a eu le plus souvent des approches *ex situ*. Les mesures de la porosité ou d'autres propriétés des matériaux sont effectuées, en général, après l'application de la pression [3,4]. L'adaptation des techniques de caractérisation de la porosité à des études *in situ* dans des conditions thermodynamiques données conviendrait cependant plus pour comprendre l'évolution de certains matériaux dans leurs conditions d'utilisation. La rareté de ce type d'étude pourrait s'expliquer par le fait qu'un environnement haute pression et/ou haute température de l'échantillon ne peut pas être adapté à toutes les techniques de caractérisation de la porosité.

Dans l'approche *ex situ*, on trouve aussi des études sur l'influence des conditions de préparation ou d'utilisation des matériaux poreux sur leurs propriétés mécaniques [28,36].

1.3.3.1. Étude du graphite sous pression

a. Transitions de phases dans le graphite sous haute pression

Le graphite est l'allotrope naturel le plus stable du carbone. L'importance de son étude sous pression relève de l'exploration de son diagramme de phases (Fig. 1.12) et très particulièrement de la transition des liaisons sp^2 vers les liaisons sp^3 . Les différentes études sous haute pression du graphite ont conduit à situer un domaine de pression de transition du graphite vers de nouvelles phases de carbone entre 10 GPa et 18 GPa.

Hanfland et al. [37] ont observé l'évolution des bandes liées aux modes E_{2g} ($\sim 42 \text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$) du spectre Raman entre 0 et 14 GPa. Ils ont déduit, à partir de l'évolution de la largeur de la bande à mi-hauteur, qu'une transition de phase du graphite monobloc sous haute pression commençait à 10 GPa. L'utilisation de la diffraction de rayons X leur a permis d'établir les équations d'état du graphite dans la même étude.

Yagi et Utsumi [38] ont trouvé une pression de transition de 18 GPa en observant les changements, à haute pression, du profil de diffraction des rayons X dans la poudre de graphite.

Mao et al. [39] ont observé la perte d'énergie des rayons X lors de leur diffusion inélastique par le graphite monobloc; la diminution du signal, lié aux liaisons π , leur a permis de situer la transition de phase à partir de 16 GPa. Ils conclurent que la phase haute pression avait une symétrie plus basse que la symétrie hexagonale.

Le graphite était supposé, dans les premières études sur ses transitions de phases sous haute pression [37,38,40], se transformer en diamant hexagonal. Mais la question sur l'identité de la nouvelle phase haute pression s'est posée après les travaux de Hanfland et al. [37], quand Zhao et al. [41] ont conclu que celle-ci ne pouvait être spécifiée. La question de l'identité de la nouvelle phase fut définitivement relancée par les travaux de Mao et al. en 2003 [39]. À la suite de ces travaux, une succession de publications ont tenté de résoudre cette question. Plusieurs structures furent alors proposées (M-Carbon, Bct C₄, T-Carbon, W-Carbon) à l'issue de simulations numériques faites pour soutenir les expériences.

L'influence du type de graphite ou de carbone de départ influe sur la pression de transition [42]. L'association de la température et de la pression, utilisée dans un grand nombre d'études, aboutit souvent à la formation du diamant. Nous nous intéressons, dans ce travail de thèse, aux transitions du graphite sous haute pression à température ambiante (Fig. 1.12). Dans la gamme de pressions de transition entre 10 et 23 GPa, les résultats expérimentaux ont jusque-là été insuffisants pour déterminer de manière précise la structure cristalline de la nouvelle phase du graphite sous haute pression.

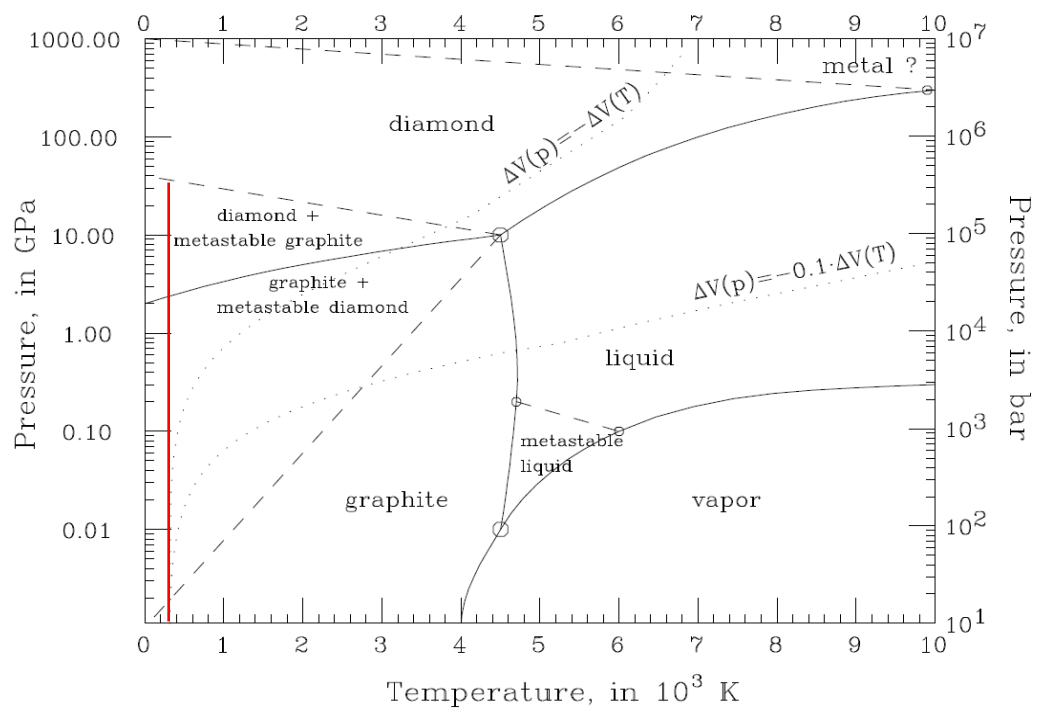


Fig. 1.12. Diagramme de phase du graphite [43]. La ligne rouge indique le domaine expérimental que nous voulons explorer.

La plupart des études sous haute pression du graphite portent sur des échantillons de taille micrométrique et montrent une réversibilité de la transition après décompression [37,42]. La synthèse de diamant ou de matériaux semblables, initialement visée, relève donc encore plus de la recherche fondamentale que de la production industrielle. Cela n'enlève pas au graphite son importance technologique; en tant que forme la plus abondante du carbone, la diversité des applications repose aussi sur la diversité des types de graphite (monocristallin, pyrolytique, expansé, polycristallin,...).

b. Influence de la pression sur les propriétés du graphite expansé et autres types de carbones poreux

L'application de la pression permet de contrôler la porosité du graphite expansé comprimé. Les propriétés exceptionnelles de ce matériau étant liées à son état expansé, donc à sa porosité, différentes recherches sur le graphite expansé sous contrainte, ont corrélié la contrainte de densification à l'évolution des propriétés physiques et chimiques du matériau. [44] [3,45–47] .

Dowel et Howard [44] ont fait une des premières études sur les propriétés du graphite flexible soumis à des forces de compression et de traction. Ils ont relié les propriétés élastiques du graphite flexible à l'entrelacement des vermicules lors du laminage.

Dans leurs travaux, Celzard et al. [3] ont élucidé le processus de densification du graphite expansé. Il y a, sous l'effet de la compression uniaxiale, une première phase d'orientation des cristallites de graphite et un entrelacement des vermicules. Une compression graduelle permet d'abord d'atteindre un seuil de conductivité dû au contact entre les vermicules et ensuite un seuil de rigidité qui concerne plus un niveau d'ordre irréversible dans l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites ; elle a lieu lorsque la densité du matériau atteint environ 0.003 g.cm^{-3} [48].

Chung [46,49–53] a mené des travaux détaillés sur le graphite expansé. Parmi ses récentes études sur le graphite flexible sous contrainte, l'article publié avec Chen [53], montre, à travers des mesures de la viscosité et de l'élasticité, que les effets de la compression sur le graphite flexible dépendent de la direction de la contrainte appliquée par rapport au plan de la feuille (de graphite flexible). La compression peut alors être radiale (*in-plane compression*: parallèle aux plans basaux des cristallites) ou axiale (*out-of-plane compression*: perpendiculaire aux plans basaux des cristallites). Par rapport à la compression axiale, la compression radiale induit essentiellement un mouvement de rapprochement relatif des

cristallites, exaltant ainsi la structure en nid d'abeille du graphite flexible [40]. Le système y est, en effet, schématisé par sa structure en accordéon (Fig.1.10b) héritée du graphite expansé de départ. L'étude a aussi considéré une troisième configuration qui est le cas d'une flexion de la feuille de graphite flexible à l'image d'une poutre subissant un moment de flexion, les plans basaux des cristallites de graphite étant préférentiellement orientés suivant la longueur de la poutre. Dans ce cas, il y a un éloignement relatif des cristallites de graphite qui tend à aplatir la structure de la feuille de graphite flexible et à générer des interfaces.

D'une manière générale, les matériaux carbonés poreux ont été souvent étudiés en diffusion aux petits angles [9,54–56], avec une place importante donnée au modèle fractal pour décrire la porosité de ces matériaux.

Le charbon fait partie des matériaux carbonés les plus étudiés en diffusion aux petits angles. Radlinski et al. [56] ont corrélié la maturité des roches pétrolifères de charbon à certains paramètres comme la dimension fractale et la porosité. Ils ont surtout montré que la diffusion aux petits et aux très petits angles est une technique suffisante pour révéler à elle seule, la forme, la distribution de taille des pores et la surface spécifique de différents types de charbon. Des mesures complémentaires d'adsorption et de microscopie électronique en transmission (TEM) corroborent leurs conclusions. Ils ont utilisé une description fractale dans l'interprétation des données et la déduction de paramètres dérivés.

Calo et Hall [54] ont présenté la diffusion aux petits angles comme une technique bien adaptée à l'étude de la porosité dans les matériaux carbonés. Ils ont utilisé la technique de variation de contraste, par intrusion de liquide dans la porosité ouverte, pour sonder la porosité de ces matériaux en diffusion de neutrons aux petits angles. Cette technique leur a permis notamment d'observer la diffusion due seulement aux pores fermés. Deux types d'évolution de la porosité ont été observés durant l'activation d'un charbon de la mine Wyodak (U.S.) ("*Wyodak coal char*") et d'un autre issu de résine phénolique. L'activation a été faite à 673 K à l'air pour le charbon de la mine de Wyodak, et à 743 K à l'oxygène pour le charbon issu de résine phénolique [54]. Dans le cas du charbon de Wyodak, une coalescence des pores fermés était évidente. Mais dans le charbon vitreux issu de résine phénolique, l'activation favorise, en premier lieu la diminution du désordre. Les auteurs conclurent néanmoins à une coalescence des pores fermés dans les deux types de carbones avec une prédominance du phénomène dans le charbon de Wyodak.

Les études spécifiques sur le graphite expansé s'intéressent aussi à la porosité via le caractère fractal du système. Bogdanov et al. [57] ont étudié les propriétés fractales et la surface spécifique du graphite expansé. Quatre échantillons issus de précurseurs différents

d'aminofluorure de carbone, d'oxyde de graphite et de fluorure de graphite ont été étudiés en diffusion de neutrons aux petits angles. Une distribution bimodale de taille des particules extraite des données de diffusion leur a permis de comprendre la structure des échantillons: les particules de grande taille (20-30 nm) constituent la matrice graphitique dans laquelle s'incrustent des particules plus petites (6-8 nm) ayant des formes fractales.

Le graphite expansé comprimé a été étudié par Gilbert et al. [9] en diffusion de neutrons aux petits angles. La variation de contraste, comparée aux résultats des mesures d'adsorption d'azote, ont montré que tous les pores de l'échantillon de Papyex étudié (graphite flexible produit par *Le Carbone-Lorraine*) étaient connectés. Il n'y a donc pas de pores fermés dans ce matériau. Considérant le modèle caverneux du système, il était inapproprié de vouloir extraire une taille caractéristique des pores à partir des données de la diffusion, puisque ces derniers ne peuvent pas être considérés comme des particules dans une matrice. Concernant le caractère fractal de ce système, la faible étendue du domaine fractal dans les données de diffusion posait un problème de crédibilité de la description fractale, et ce malgré son accord avec les mesures BET.

1.3.3.2. Étude de la vermiculite sous pression et à haute température

a. L'effet de la pression sur les propriétés de la vermiculite au niveau cristallin

Les études sous pression sur la structure cristalline de la vermiculite sont rares. on trouve plutôt des études sur l'évolution de la structure cristalline des silicates sous conditions extrêmes de pression utilisant généralement la diffraction de rayons X ou de neutrons [58]. Le module d'élasticité (ou d'Young) de la vermiculite est estimé entre 14.4 et 18.3 GPa à partir d'expériences de compression [59] et de nanoindentation [60]. Wada et Omura [61] ont étudié, sous pression en cellule à enclumes de diamant, la vermiculite monocristalline dans le but de comprendre ses réactions d'intercalation sous pression. L'interprétation des diffractogrammes de la diffraction de rayons X a permis de comprendre que le milieu aqueux est plus favorable à l'intercalation sous pression par rapport à un milieu huileux. On observe, en outre, sous pression, une évolution linéaire de la position du mode Raman lié au cation échangé K. La vitesse de cette évolution est de $0.19 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ quand une huile minérale est utilisée comme milieu transmetteur de pression ; elle est plus importante, de $0.52 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$, quand le milieu transmetteur de pression est de l'eau distillée. La possibilité pour les couches tétraédriques d'avoir des liaisons oxygène avec l'eau intercalée a été avancée pour expliquer

la possibilité d'intercalation sous pression avec l'eau et aussi l'influence du milieu transmetteur sur la dynamique de la structure cristalline de la vermiculite.

On trouve des déterminations des équations d'état d'autres silicates lamellaires tels que la phengite [62,63], la phlogopite [64] et la muscovite [65]. Le module de compressibilité varie entre 52 et 88 GPa.

La connaissance de la dynamique atomique au niveau cristallin est importante pour comprendre l'évolution des structures cristallines des roches géologiques comme la vermiculite et pour mieux comprendre leurs propriétés chimiques en lien avec leurs paramètres de mailles, ou la distance interlamellaire.

b. La vermiculite sous pression et à hautes températures

La versatilité de la vermiculite est sans doute à la base des diversités d'approches expérimentales qui sont utilisées pour comprendre l'influence de la contrainte sur ses propriétés chimiques et physiques [66–70]. La recherche sur la vermiculite expansée sous pression est plus fréquente dans les études sur les roches sédimentaires ou sur les argileux. Les études visant une compréhension fondamentale de la dynamique cristalline de la vermiculite sont, par contre, limitées à ses réactions d'intercalation dans les espaces interlamellaires.

La vermiculite est un des silicates les plus abondants dans les sols et sa proportion détermine donc la dynamique de rétention d'eau et de contraction de ces sols d'après les études de Peng et al. [67]. À travers des mesures de porosité sur différents types de sols saturés en eau et compactés à différentes pressions, ils montrent que la dynamique de contraction d'un sol est indépendante de son degré de compaction. La porosité est calculée connaissant le taux d'humidité du sol et sa contraction de volume à la suite d'une déshydratation. La distinction entre "pore structural", (microscopique) et "pore textural" (de l'ordre méso et macroscopique) leur a permis de déduire que la dynamique de contraction d'un sol est déterminée par sa texture intrinsèque et non par le désordre structural. Le volume de pore textural peut être dérivé du gonflement du sol au cours de l'absorption en eau ; il diminue durant le séchage. Lors d'une grande perte en eau, les pores structuraux contribuent assez peu par un petit changement de volume. Le volume de pore structural peut être réduit sensiblement par l'application d'une contrainte mécanique. Le changement de volume d'un sol lors de la contraction (ou de l'absorption d'eau) est dû essentiellement aux pores texturaux. Dès lors,

déterminer la nature et les proportions des composants texturés du sol comme la vermiculite devient une tâche essentielle pour comprendre la dynamique de contraction.

La vermiculite peut être utilisée comme composant des bétons de construction dans le but de les rendre légers et résistants à la température. Koksall et al. [71] ont, dans une étude récente, montré que la vermiculite expansée améliorerait de façon significative la stabilité thermique des bétons. Des mesures de perte de masse, de porosité, d'absorption d'eau, de modules mécaniques ont été faites sur des bétons contenant différentes proportions d'inclusions de vermiculite expansée et exposés à de hautes températures. Les observations au microscope électronique à balayage ont montré une détérioration de la microstructure du béton à partir de 300°C. Il n'y a pas de dommage additionnel entre 300°C et 900°C, même si on observe une augmentation de porosité due à l'expansion de la vermiculite. Au-delà de 900°C, il y a une désintégration des silicates de calcium (composant essentiel du ciment) qui provoque la perte d'adhérence entre ciment et vermiculite. En conclusion, la bonne stabilité thermique de la vermiculite ainsi que de la liaison entre les inclusions de vermiculite et la pâte de ciment améliorent la stabilité thermique du béton.

Au-delà des composites, les études fondamentales de la vermiculite peuvent être regroupées autour de ses propriétés thermiques et de sa capacité à s'exfolier à travers des processus physiques ou chimiques. Les références citées dans la section 1.2.2 présentent certaines études détaillées des processus d'exfoliation de la vermiculite en vue d'optimiser sa stabilité thermique et/ou sa capacité d'adsorption. Suvorov et Skurikhin ont étudié en particulier la stabilité thermique de la vermiculite expansée [72]. Ils ont donné une vision détaillée des applications de la vermiculite expansée, et surtout de son utilisation dans l'isolation thermique. À travers des mesures de conductivité thermique, de rigidité et de température de fusion, ils ont montré que la stabilité thermique de la vermiculite était améliorée par l'exfoliation thermique (jusqu'à 1430°C).

C'est le domaine de l'étanchéité qui a récemment associé la stabilité thermique et les propriétés mécaniques de la vermiculite. Les efforts pour mettre en œuvre des joints d'étanchéité qui puissent fonctionner dans les piles à combustible (c'est-à-dire en atmosphère oxydante à haute température et sous pression) ont, en effet, conduit à l'utilisation de la vermiculite expansée. Hoyes et Bond [69] ont ainsi mené des études basées sur des essais de compression mécaniques et des tests de stabilité thermique (jusqu'à 800°C) de la Thermiculite, un composé à base de vermiculite expansée et de liants organiques. Hoyes et Atkinson (Flexitallic Ltd.) ont déposé plusieurs brevets depuis l'année 2000 dans lesquels ils

proposent des joints d'étanchéité à base de vermiculite expansée [73–75] disponibles, depuis peu, sur le marché.

L'étude de la porosité des argiles s'est développée depuis plusieurs années avec l'utilisation de la diffusion aux petits angles comme technique de caractérisation. Parmi les argiles de structures proches de celle de la vermiculite, la montmorillonite est présentée dans plusieurs études. Rosenthal et al. [76] ont exploré la modification de l'espace entre les plaquettes de montmorillonite par un agent organique : l'octadecyltriméthyl bromure d'ammonium. À travers une description de la distribution d'interfaces introduite par Ruland [77], l'étude montre que la montmorillonite synthétique modifiée dont les cations ont été complètement échangés (capacité d'échange cationique de 1), est la plus stable thermiquement. Le modificateur organique reste dans un état désordonné entre la température ambiante et 433 K. Quand l'absorption de chaînes alkyles apportées par le modificateur organique dépasse la capacité d'échange cationique, un ordre cristallin (dans le modificateur) apparaît dans l'espace interlamellaire dont la dimension augmente jusqu'à 34 Å suivant une croissance par palier.

Knudsen et al. [78] ont étudié *ex situ* la porosité de pastilles de Na-fluorhectorite en fonction de la pression de compaction. La diffusion de neutrons aux petits angles a d'abord permis d'établir une géométrie ellipsoïdale des pores due à la structure lamellaire du système qui a été comprimé. Ils ont utilisé une approche fractale pour décrire l'interface via la dimension fractale et l'approche de Debye pour déterminer les dimensions caractéristiques des pores. La pression de compaction des échantillons initiaux n'avait pas une grande influence sur les dimensions des pores. Ils concluent alors que la forme et la dimension des pores dépendaient seulement de la dimension et la taille des cristallites de Na-fluorhectorite. Les pores sont des ellipsoïdes aplatis et la déformation du rapport entre les axes elliptiques correspond bien à celle qui est observée entre les longueurs de corrélation de Debye.

1.4. Applications du graphite et de la vermiculite expansés

Les matériaux lamellaires expansibles comme la vermiculite et le graphite constituent des structures de base pour la fabrication de matériaux composites, en plus des diverses applications qui sont liées à leur propriétés intrinsèques. La capacité à s'exfolier permet, en

effet, d'introduire de la porosité et de disperser ces matériaux dans une matrice et/ou permet d'accueillir des espèces hôtes dans les lacunes créées par l'exfoliation.

1.4.1. Applications du graphite expansé

Le graphite acquière, du fait de son exfoliation, une légèreté et une porosité très importantes. Le graphite expansé permet, par exemple, d'isoler chimiquement des surfaces métalliques d'une atmosphère environnante avec des poids dix fois inférieurs à ceux obtenus avec d'autres types de composés plus massifs [79].

Chung et Chung [49] et Celzard et al. [3] ont revu de manière détaillée les utilisations actuelles et potentielles du graphite expansé. Une caractéristique importante du graphite expansé est sa grande surface spécifique. Il est, de ce fait, utilisé dans l'adsorption des substances chimiques [52,57,80]. La capacité d'adsorption du graphite expansé sous ses formes naturelle et comprimée a été étudiée par Bockel et al. [81] qui ont montré, à travers l'adsorption de Xénon que la proportion de surface homogène (0001) du graphite disponible dans le graphite flexible atteignait 80%.

En étudiant l'influence des conditions d'exfoliation sur les propriétés du graphite expansé, Kang et al. [82] ont estimé la surface spécifique entre 10 et 50 m²/g. De toutes les études particulières sur l'adsorption dans le graphite expansé, il ressort que ce matériau est indiscutablement très utilisé dans l'adsorption et dans la chimie catalytique [3,83].

Le graphite expansé est très utilisé sous sa forme comprimée. La compression peut se faire avec addition de liants ou d'autres matériaux non-liants pour aboutir à des composites.

Mais le graphite expansé est généralement comprimé sans liants; il s'autoagglomère pour donner le graphite flexible qui se présente sous forme de feuilles. Les cristallites de graphite, au sein du graphite flexible, s'orientent perpendiculairement à la force exercée, conduisant à un matériau très anisotrope.

Par rapport au graphite expansé brut, le graphite flexible est un matériau imperméable dans le sens perpendiculaire aux plans basaux des cristallites de graphite (c'est-à-dire perpendiculaire au plan de la feuille de graphite flexible); il reste néanmoins léger avec une grande surface spécifique. La compression du graphite expansé offre en plus l'avantage de créer un matériau avec une bonne élasticité; le graphite flexible est, de ce fait, très utilisé dans la fabrication des joints d'étanchéité. Son inertie chimique le rend apte à être utilisé sous des atmosphères

oxydantes. Cependant, pour étendre son utilisation à haute température, au-delà de 350°C, il a besoin, pour résister à la corrosion, d'être associé à des inhibiteurs (phosphate d'aluminium et de zinc) [84] ou d'être traité par dépôt sur sa surface d'un revêtement protecteur [85].

Son utilisation dans les centrales nucléaires et thermiques [86] se justifie sans doute par sa longévité et sa bonne étanchéité.

Dans le graphite expansé comprimé, les cristallites de graphite sont connectées préférentiellement suivant le plan (001) du graphite. C'est sans doute ce qui explique la bonne conductivité électronique et thermique dans la direction parallèle au plan des feuillets. Le graphite flexible sert, ainsi, comme électrodes dans les circuits électriques [49]. Cette conductivité, couplée à sa grande surface spécifique, en fait un bon candidat pour les matériaux utilisés dans le blindage électromagnétique [52,79] présentés dans les études de Chung [51,52,80,87].

La conductivité thermique du graphite flexible peut être exploitée dans les pompes à chaleurs chimiques. Chugh et Chung [51] ont montré la possibilité d'utiliser le graphite flexible comme élément transmetteur de chaleur. Plusieurs études des propriétés macroscopiques du graphite flexible ont été réalisées à travers des mesures de sa conductivité électrique [46,47,50,51] ou de sa conductivité thermique [88].

1.4.2. Applications de la vermiculite expansée

Les effets de l'exfoliation sur la vermiculite sont, comme dans le cas du graphite expansé, liés à la possibilité de dispersion du produit dans une matrice ou à sa capacité d'accueillir des espèces atomiques ou moléculaires.

La vermiculite expansée est un matériau de densité relativement faible. Elle est de ce fait utilisée dans les constructions. Elle peut être incorporée dans les ciments et bétons ou utilisée comme matériau de remplissage pour optimiser la légèreté des structures. Son intérêt pour la construction repose aussi sur ses propriétés thermiques. La vermiculite, a en effet, une stabilité thermique jusqu'à 800°C environ. Justo et al. [25] ont constaté une déshydratation de la vermiculite à basse température, entre 150° et 300°C, mais la structure de la vermiculite reste stable jusqu'à la déshydroxylation vers 875°C.

Grâce à cette stabilité thermique, l'application, sans doute la plus importante de la vermiculite, concerne l'isolation thermique. Beaucoup d'études sur la vermiculite ont été consacrées à ses propriétés thermiques [26,27]. Comme matériau réfractaire, elle peut être utilisée seule ou associée dans des composites pour fours, chaudières, radiateurs thermiques

ou isolation thermique des bâtiments. La vermiculite est utilisée pour renforcer les propriétés mécaniques et thermiques des composites [74,89,90]

La vermiculite expansée brute est connue comme support de sols en agriculture. En effet, l'exfoliation permet de combiner le caractère hydrophile et la porosité qui permet une bonne aération du sol. Les différents types d'échanges cationiques sont, en plus, importants pour la stabilisation des sols [91] et la rétention des fertilisants et des moisissures qui peuvent être utilisés [66].

À l'image du graphite expansé comprimé, la vermiculite exfoliée peut être comprimée pour avoir un matériau poreux et plus dense que la vermiculite expansée brute. On obtient un système anisotrope où les plans basaux des cristallites de vermiculite sont orientés perpendiculairement à la force appliquée. La vermiculite expansée comprimée devient imperméable aux fluides dans le sens perpendiculaire aux plans basaux des cristallites. Elle est ainsi utilisée dans la technologie de l'étanchéité. Elle sert à confectionner des assemblages de joints d'étanchéité pour des applications en conditions extrêmes de température et de pression [92].

L'isolation acoustique [27] trouve dans l'utilisation de la vermiculite une bonne solution. La surface spécifique élevée et fractale de la vermiculite permet l'absorption de bruit.

Les applications évoquées ci-dessus pour le graphite et la vermiculite expansés soulignent l'importance de la porosité dans les matériaux lamellaires. La vermiculite et le graphite expansés ont en commun une structure lamellaire et une capacité à être exfoliés. Ils sont cependant différents dans leur chimie et dans l'organisation des feuillets de base. Ils possèdent donc des propriétés chimiques différentes (stabilité thermique, interaction d'échanges, cohésion,...). C'est pourquoi, ils peuvent être utilisés dans des conditions différentes, voire complémentaires. Dans l'étanchéité, par exemple, le graphite expansé peut être utilisé jusqu'à 400°C en atmosphère oxydante, tandis que la vermiculite peut être utilisée à des températures plus élevées, jusqu'à 800°C.

Cette partie a abordé l'univers scientifique de la vermiculite et du graphite aussi bien dans leur état cristallin que dans leur forme expansée. À partir de cet héritage scientifique, nous allons, dans la suite, spécifier la contribution de ce travail de thèse à l'étude sous pression des matériaux poreux. Les moyens utilisés dans notre étude seront présentés en détails dans la deuxième partie.

Partie II - Contexte expérimental

2.1. Les échantillons	52
2.1.1. Les échantillons de graphite	52
2.1.1.1. <i>La compression axiale (hors du plan): cas du "joint plat"</i>	53
2.1.1.2. <i>La compression longitudinale (dans le plan): cas du "joint matricé"</i>	54
2.1.2. Les échantillons de vermiculite	55
2.1.2.1. <i>La poudre de vermiculite</i>	55
2.1.2.2. <i>La mise en forme des pastilles</i>	56
2.2. Les dispositifs générateurs de pression	58
2.2.1. Cellule à enclumes de diamant	59
2.2.2. Cellule de pression pour la diffusion de rayons X aux petits angles	60
2.2.3. Cellule de pression pour la diffusion de neutrons aux petits angles	62
2.3. Les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail	64
2.3.1. La diffraction de rayons X	64
2.3.1.1. <i>Principe</i>	64
2.3.1.2. <i>Les limites de la diffraction de rayons X</i>	66
2.3.2. La spectroscopie Raman	67
2.3.2.1. <i>Approche classique</i>	67
2.3.2.2. <i>Approche quantique</i>	68
2.3.2.3. <i>Dispositif expérimental</i>	70
2.3.2.4. <i>Application au graphite</i>	71
2.3.3. La diffusion aux petits angles : application à l'étude des systèmes poreux	74
2.3.3.1. <i>Introduction théorique à la diffusion aux petits angles</i>	74
2.3.3.2. <i>Le modèle des fractales en diffusion aux petits angles</i>	80
2.3.3.3. <i>Pratique expérimentale et instrumentation en diffusion aux petits angles</i>	82
2.3.3.3.1. <i>Correction de la contribution instrumentale</i>	83
2.3.3.3.2. <i>La diffusion multiple</i>	85
2.3.3.4. <i>La diffusion de rayons X aux petits angles</i>	87
2.3.3.4.1. <i>Instrumentation générale</i>	87
2.3.3.4.2. <i>La ligne de lumière SWING (SOLEIL, Saint-Aubin – France)</i>	88
2.3.3.5. <i>La diffusion de neutrons aux petits angles</i>	89

2.3.3.5.1. Instrumentation générale	89
2.3.3.5.2. Les instruments de diffusion de neutrons aux petits angles utilisés.....	91
<i>a. La ligne D11 (ILL, Grenoble – France)</i>	91
<i>b. La ligne PAXE (LLB, Saclay – France)</i>	93
<i>c. La ligne TPA (LLB, Saclay – France)</i>	95

Partie II - Contexte expérimental

Cette partie décrit les échantillons et présente les dispositifs expérimentaux utilisés dans ce travail.

La poudre de vermiculite a été fournie par le Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME, Chambéry) et les échantillons de graphite expansé ont été mis en forme par Technetics Group France. Bien que les échantillons utilisés aient été en grande partie élaborés par ces deux partenaires du projet ANR MATETPRO Celajoas, nous commencerons par décrire les processus utilisés pour leur fabrication. Nous avons activement participé à la mise en forme des pastilles de certains composites à base de vermiculite.

Pour comprendre les propriétés intrinsèques de matrices de graphite et de vermiculite, nous avons étudié, à l'échelle atomique, les structures cristallines de nos échantillons en utilisant la spectroscopie Raman et la diffraction de rayons X dans les conditions ambiantes et sous pression. La caractérisation de la porosité a été essentiellement faite, à l'échelle nanométrique, par diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles.

Des dispositifs pour générer de hautes pressions sont nécessaires pour établir les conditions thermodynamiques souhaitées dans nos études. Pour pouvoir faire des études *in situ* sous pression, nous avons choisi des méthodes qui permettent de caractériser l'échelle de porosité des échantillons et qui peuvent aussi être adaptées des environnements haute pression. Les développements technologiques dans le domaine des hautes pressions nécessaires à ce travail ont été réalisés dans le groupe "*Conditions extrêmes et métastabilité*" du LPMCN. Ils nous ont permis de réaliser des études *in situ* en diffusion aux petits angles. L'adaptation d'une cellule à enclumes de diamant à une fenêtre plate pour la diffusion de rayons X aux petits angles et la fabrication de deux cellules de pression pour la diffusion de neutrons aux petits angles, sont les principales réalisations.

La première section de cette partie décrira en détails l'élaboration des échantillons utilisés. La description des cellules de pression dans la deuxième section présentera les différents types d'environnement de pression adaptés à chaque échantillon. Cet éclairage permettra de mieux comprendre l'association que nous avons faite des différentes techniques de caractérisation décrites dans la troisième section.

2.1. Les échantillons

Le graphite et la vermiculite expansés sont utilisés, dans ce travail, sous des formes comprimées. Dans cette section, le graphite expansé sera présenté suivant les deux configurations principales utilisées dans nos expériences et totalement différentes dans leurs comportements sous pression, comme nous le verrons dans la Partie III. Ces échantillons étant industriellement utilisés comme des joints d'étanchéité, nous avons adopté les désignations industrielles, plus commodes. Ils ont été étudiés essentiellement par spectroscopie Raman et par diffusion de neutrons aux petits angles.

Une description détaillée de la poudre de vermiculite expansée sera donnée ; elle permettra de mieux comprendre les différentes mises en forme et les résultats dans la Partie III. La vermiculite expansée a été étudiée par diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles et par diffraction de rayons X.

2.1.1. Les échantillons de graphite

L'étude des transitions de phases dans la structure cristalline du graphite sous haute pression a été faite sur des échantillons de graphite HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*). Le graphite HOPG est composé de cristallites ayant une faible mosaïcité (pouvant atteindre un maximum de 0.3°). Les vecteurs planaires sont orientés aléatoirement dans le plan des cristallites formant ainsi une "poudre" bidimensionnelle. Le graphite HOPG est obtenu après un traitement à haute température et sous contrainte de carbone graphitisé. Pour comprendre l'effet du désordre sur l'évolution sous pression de la structure cristalline, nous avons aussi utilisé deux autres formes de graphite: le graphite monocristallin naturel de Ceylan, encore plus ordonné que le graphite HOPG et le graphite flexible (fourni par Technetics Group France) qui est hautement désordonné.

Comme cela est décrit dans la première partie de cette thèse, le graphite expansé est obtenu à partir de composés d'intercalation de graphite. Ces derniers sont obtenus en mélangeant des paillettes de graphite naturel à un complexe sulfonitrique ou par intercalation chimique d'acide nitrique. Le composé d'intercalation obtenu est lessivé et séché, puis soumis à un choc thermique ($900-1000^\circ\text{C}$). Il en résulte des vermicules (aussi désignées par le terme "paillettes") de graphite expansé (Fig. 1.10b).

Le graphite expansé peut être utilisé sous sa forme brute (paillettes) ou sous forme comprimée. La compression du graphite expansé sans liants brut permet d'obtenir le graphite

flexible. Les plans basaux des cristallites de graphite sont orientés préférentiellement dans la direction perpendiculaire à la contrainte de densification appliquée [3] (Fig. 2.1). Une dispersion angulaire ou mosaïcité subsiste cependant autour de l'orientation préférentielle acquise. Dans le graphite flexible que nous avons utilisé, la mosaïcité a été estimée à environ 7.5° par la méthode de la focalisation Bragg-Brentano (Annexe A.1).

Notre partenariat avec Technetics Group France nous a amenés à nous intéresser à deux types d'échantillons utilisés comme joints d'étanchéité que nous appellerons "joint plat" et "joint matricé" suivant leur désignation industrielle et qui seront décrits dans les paragraphes suivants.

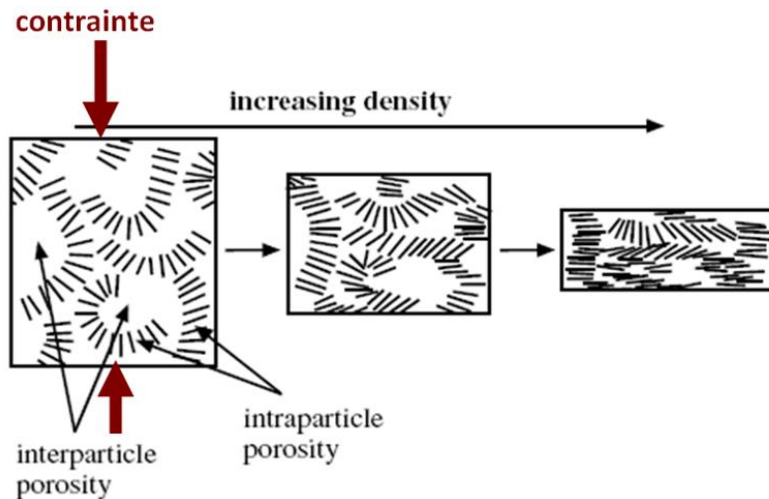


Fig. 2.1: Schéma de fabrication du graphite flexible par laminage du graphite expansé [3].

2.1.1.1. La compression axiale (hors du plan): cas du "joint plat"

Le joint plat est composé de feuillets de graphite flexible. La porosité ouverte du graphite flexible a été caractérisée par intrusion de mercure. La taille moyenne des pores présente un pic autour de $270(\pm 30)$ nm. Les échantillons utilisés dans nos expériences sont faits d'une superposition d'environ vingt feuilles de 1 mm d'épaisseur, de 5 mm de largeur et de 23 mm de longueur, découpées dans une géométrie oblongue (Fig. 2.2.a). La pile est ensuite comprimée à 50 bar pour obtenir un échantillon monobloc dont la porosité totale est estimée à 51% connaissant son volume et sa masse. La densité théorique du graphite considérée est de 2.23 g.cm^{-1} .

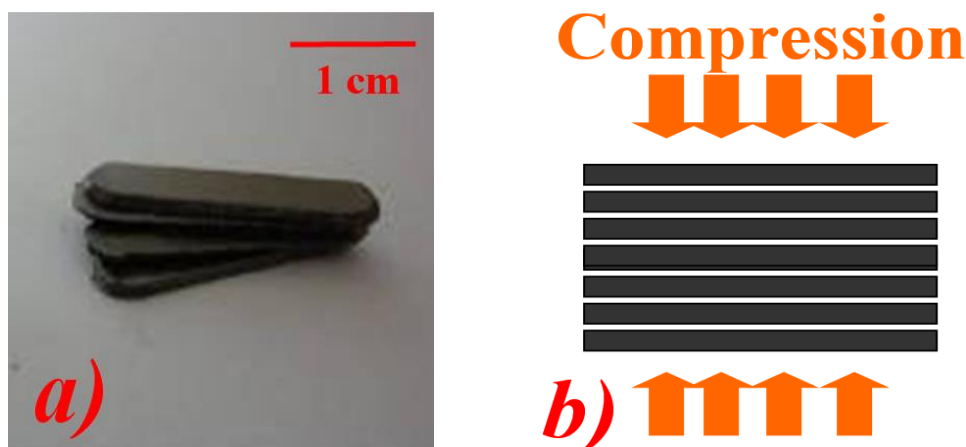


Fig. 2.2: a) Plaquettes (ou feuilles) de graphite flexible de 1 mm d'épaisseur. b) Schéma de la compression des plaquettes. La compression se fait perpendiculairement à la surface des plaquettes et directement dans la cellule de pression avant le début des expériences.

L'échantillon ainsi obtenu a des dimensions de 5 x 15 x 23 mm³. Son épaisseur de 5 mm (la largeur des feuilles de départ correspond à l'épaisseur de notre échantillon) traversée par le faisceau est constante pendant l'expérience; seule la hauteur (initiale de 15 mm) varie en fonction de la pression appliquée.

2.1.1.2. La compression longitudinale (dans le plan): cas du "joint matricé"

Le deuxième échantillon de graphite flexible est le joint matricé. Généralement sous forme d'anneau, il est obtenu en enroulant un ruban de graphite flexible dans un moule et en le comprimant dans une direction parallèle au plan des feuilles (Fig. 2.3). On obtient un échantillon autoconsolidé de densité de 1.55 g.cm⁻³ (mesurée à partir du volume et de la masse de l'échantillon) correspondant à une porosité de 31%. La structure du joint matricé est plus complexe que celle du joint plat. On voit, en effet, sur la Fig. 2.3 qu'une grande partie des feuilles de graphite flexible reste parallèle à la direction de la compression (zone 3), mais d'autres en deviennent perpendiculaires (zone 2) ou sont définitivement cintrées (zone 1).

Nos échantillons de joints matricés ont été mis en forme par Technetics Group France. Comme le joint plat, ces échantillons avaient une géométrie oblongue de dimensions 5 x 12 x 23 mm³. L'épaisseur de 5 mm traversée était maintenue constante sous pression; seule la hauteur (initialement de 12 mm) était variable sous la contrainte d'un piston.

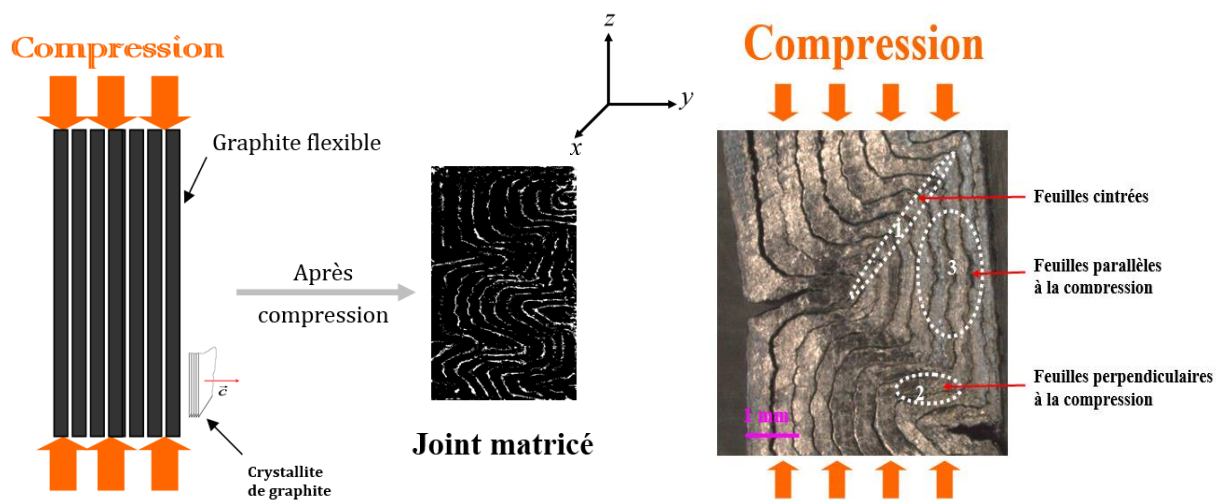


Fig. 2.3: Schéma du principe de mise en forme du joint matricé (à gauche) et photo d'une coupe de joint matricé expérimental (à droite).

2.1.2. Les échantillons de vermiculite

2.1.2.1. La poudre de vermiculite

La vermiculite expansée brute « Granutech E fine » a été acquise auprès du comptoir des minéraux et des matières premières de Paris (CMMP). C'est une argile naturelle d'origine chinoise (Yuli) de formule $(\text{Si}_3\text{Al})_1(\text{Mg}_{2.62}\text{Fe}_{0.32}\text{Ti}_{0.06})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_{0.45}\text{Ca}_{0.08}$.

Elle a d'abord été purifiée par floculation pour éliminer les particules lourdes comme les phosphates et les grains de vermiculite non exfoliée.

Une agitation dans une solution de chlorure de potassium (KCl) permet de réaliser un échange cationique en remplaçant les cations Ca^{2+} par du potassium K^+ . Cet enrichissement en potassium a pour but de limiter la réhydratation de la vermiculite après un traitement thermique. La vermiculite échangée est déshydratée thermiquement avant d'être broyée grossièrement (au moulin à café).

La poudre de vermiculite ainsi obtenue est traitée par sonication pour réduire la taille des particules et obtenir une poudre plus fine. L'autoagglomération, nécessaire pour faire des pastilles, est, en effet, facilitée par la finesse de la poudre [93]. La réduction de la taille des grains augmente surtout leur résistance mécanique [72].

Une suspension de vermiculite dans de l'eau oxygénée a été traitée aux ultrasons. L'eau oxygénée est, en effet, un agent exfoliant très utilisé. Un rapport massique solide/liquide de 1% et une durée de traitement de 5h ont été choisis pour optimiser les effets de la sonication.

La taille moyenne des grains après 5h de sonication est d'environ 2 μm (Fig. 2.4). Ces grains sont, en réalité, constitués de l'empilement des plaquettes élémentaires dont l'épaisseur varie entre 30 et 50 nm, le diamètre moyen étant de 2 μm . Le processus de fabrication des échantillons est présenté de façon détaillée dans la thèse de Ngoc Nguyen [4].

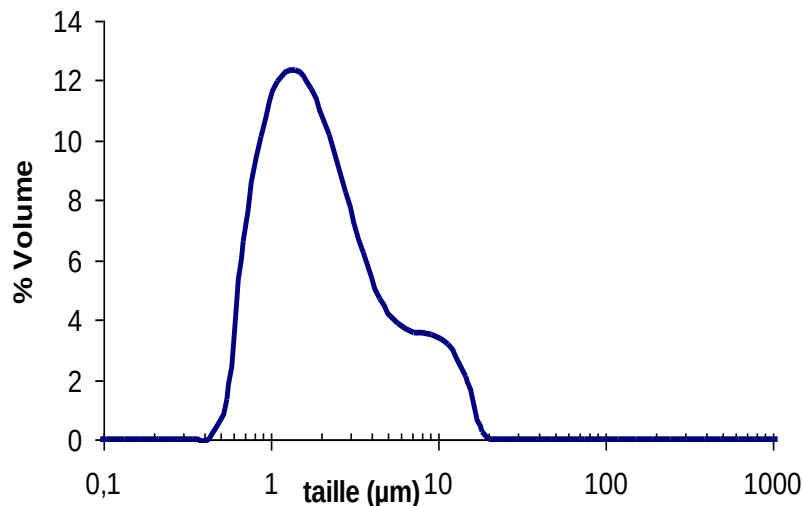


Fig. 2.4: Granulométrie laser de la poudre vermiculite traitée pendant 5h aux ultrasons [4].

La réduction de la taille des grains de vermiculite permet de réduire la taille moyenne des pores et d'obtenir un comportement mécanique et une imperméabilité intéressants pour des applications d'étanchéité.

2.1.2.2. La mise en forme des pastilles

Les échantillons utilisés dans la plupart de nos expériences et en particulier ceux utilisés en diffusion aux petits angles (Fig. 2.5) sont des pastilles fabriquées à partir de la poudre obtenue suivant le processus décrit ci-dessus.

Les conditions de mise en forme ont été, dans cette partie, déterminantes pour optimiser les propriétés d'étanchéité et de reprise élastique des pastilles qui devaient être utilisées comme prototypes de joints d'étanchéité. Nous nous sommes appuyés sur une campagne de tests préliminaires faits par l'équipe de L. Duclaux (LCME, Université de Savoie - Chambéry).

La mise en forme des pastilles (pleines ou perforées) a été faite dans des pastilleuses. Les échantillons N1 et N2 (Tableau 2.1) utilisés en diffusion de neutrons aux petits angles ont été préparés pour avoir une hauteur de 12 mm (Fig. 2.5.b); ce qui permet à l'échantillon sous

pression de rester dans la fenêtre de la cellule de pression accessible aux neutrons. L'échantillon étant comprimé par un piston en acier, ce dernier n'était pas irradié (ce qui l'aurait sans doute activé) et la taille du faisceau pouvait être optimisée.

La poudre a été compactée à 350 ou 800 bar pendant 1 heure. Dans le cas d'une mise en forme à 200°C, un thermocouple associé permettait de porter l'ensemble de la pastilleuse à 200°C pendant 2 heures. La vitesse de chauffage était de 4°C/minute. Les quantités de poudre étaient choisies pour obtenir une épaisseur finale de 2 mm (ou 300 µm quand les pastilles étaient destinées à être caractérisées en diffusion de rayons X aux petits angles).

Les pastilles X1, X2 et X3 (Tableau 2.1) étudiées en diffusion de rayons X aux petits angles ont été mises en forme dans un joint en nickel (Fig. 2.5). L'ensemble joint+poudre a été comprimé dans une pastilleuse. Les études en diffusion de rayons X aux petits angles étant faites *in situ* sous pression, un rubis était placé sur la pastille pour servir de jauge de pression pendant les expériences (Fig. 2.5).

Échantillons	Pression de mise en forme (bar)	Température de mise en forme	Épaisseur	Température de recuit
X1	350	T ambiante	300 µm	T ambiante
X2	800	T ambiante	300 µm	T ambiante
X3	800	200°C	300 µm	T ambiante
N1	350	T ambiante	2 mm	T ambiante
N2	800	T ambiante	2 mm	T ambiante
R1 à R8 (huit échantillons)	800	T ambiante	2 mm	De 25 à 1000°C
T1 à T7 (sept échantillons)	800	T ambiante	500 µm	De 25 à 1000°C

Tableau 2.1: Échantillons de vermiculite étudiés avec leurs caractéristiques de mise en forme et l'épaisseur traversée par les faisceaux de rayons X ou de neutrons.

Nous avons d'abord étudié l'influence de la pression de mise en forme sur la porosité du matériau ; deux types de pastilles ont été mises en forme à 800 bar (X2 et N2) et à 350 bar (X1 et N1), à température ambiante.

Nous avons ensuite fait une étude de l'influence de la température de mise en forme et de la température de recuit. Nous avons donc fait des mesures d'une part, sur les pastilles X2

et X3 (Tableau 2.1) mises en forme à 800 bar à température ambiante et à 200°C, et d'autre part, sur des pastilles (R1 à R8, puis T1 à T7) mises en forme à 800 bar, puis recuites à huit températures différentes, entre la température ambiante et 1000°C.



Fig. 2.5: Image de pastilles de vermiculite. a). Pastilles d'épaisseur 2mm. b). Pastille d'épaisseur 2 mm et de hauteur 12 mm, mise en forme pour la diffusion de neutrons aux petits angles. c) Pastille d'épaisseur 300 μm , mise en forme dans un joint en nickel pour la diffusion de rayons X aux petits angles.

Les mesures des porosités initiales, par intrusion de mercure, ont permis d'estimer à 30% la porosité ouverte de la pastille mise en forme à 800 bar (X2 ou N2) et à 38% celle de la pastille mise en forme à 350 bar (X1 ou N1). La taille moyenne des pores se situait entre 80 et 100 nm. La porosité fermée, déduite des données expérimentales, était négligeable.

2.2. Les dispositifs générateurs de pression

Depuis la cellule piston-cylindre de Bridgman (1905), les développements techniques pour l'étude des matériaux dans les conditions extrêmes de pression ont beaucoup évolué. Les contraintes expérimentales constituent généralement les défis qui poussent à la conception de nouveaux types de cellules. Nous avons essayé de répondre de manière particulière au besoin de caractérisation *in situ* de la porosité dans les conditions extrêmes en adaptant des dispositifs déjà utilisés dans des contextes complètement différents et en en concevant d'autres spécifiquement adaptés à l'étude des solides poreux par diffusion de neutrons aux petits angles.

2.2.1. Cellule à enclumes de diamant

Nous avons utilisé la cellule à enclumes de diamant pour les caractérisations par spectroscopie Raman et par diffraction de rayons X à très haute pression (jusqu'à 35 GPa) de la vermiculite et du graphite.

La cellule à enclumes de diamant est un dispositif avec deux enclumes en diamant opposées qui permet de générer actuellement les plus hautes pressions statiques en laboratoire. Chaque enclume a une face plane interne (ou tablette) d'un diamètre variant typiquement entre 50 et 700 μm (Fig. 2.6).

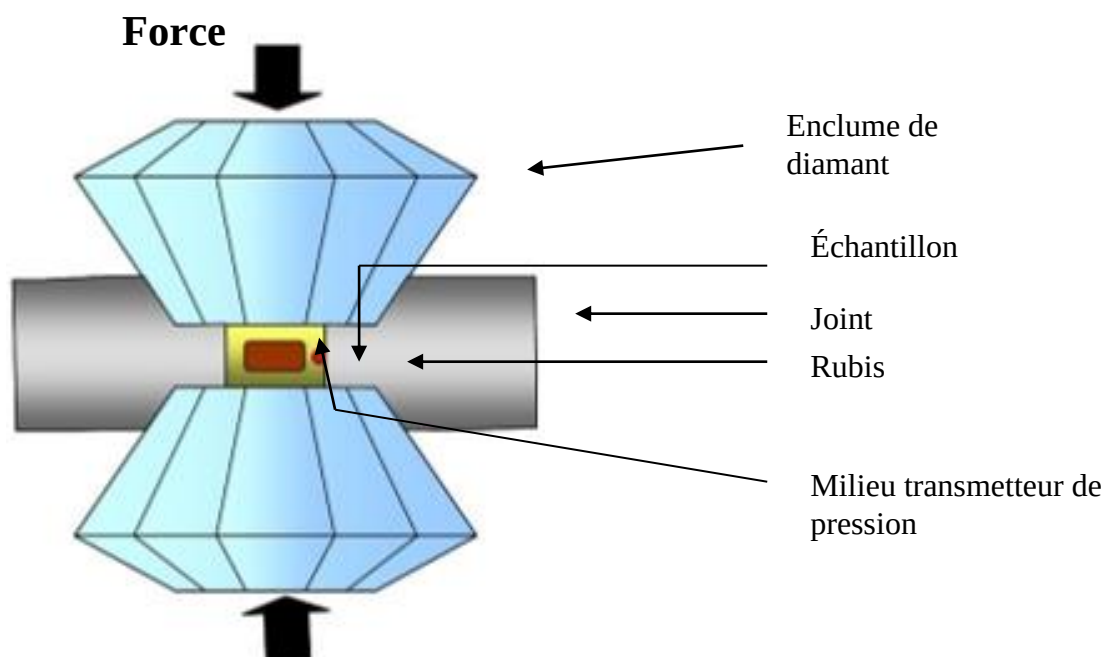


Fig. 2.6: Schéma simplifié du fonctionnement d'une cellule à enclumes de diamant [94]. Il faut noter que les deux surfaces de diamant, dans un rapport qui est typiquement de 10 à 40, ne sont pas représentées dans les bonnes proportions.

L'utilisation de la cellule à enclumes de diamant en spectroscopie est surtout facilitée par les bonnes propriétés optiques du diamant à travers lequel les différents rayonnements sondent l'échantillon.

Son utilisation repose sur un principe simple: la pression étant une force par unité de surface, pour l'accroître, il faut augmenter la force et diminuer la surface. Une force pousse l'une contre l'autre les deux enclumes de diamants entre lesquels est placé l'échantillon. Le confinement de ce dernier est assuré en général par un joint métallique dans lequel un trou est percé. L'ajout d'un milieu transmetteur de pression (liquide ou solide) permet d'assurer des

conditions hydrostatiques. L'application de la force peut se faire par l'intermédiaire d'une membrane déformable sous une pression de gaz ou un système de vis. La pression peut être calibrée grâce à la fluorescence d'un rubis qui est généralement placé dans la chambre de compression. En diffraction de rayons X, nous avons aussi utilisé d'autres calibrants de pression comme le NaCl dont l'évolution du volume de la maille en fonction de la pression constitue l'échelle primaire de pression dans le domaine des très hautes pressions.

Nous avons utilisé pour nos expériences de spectroscopie, des diamants avec des tablettes de 350 μm et 500 μm (Fig. 2.7. En spectroscopie Raman, une cellule utilisant une membrane déformable permet de mieux contrôler la pression. Par contre la cellule à vis était mieux adaptée pour notre dispositif de diffraction de rayons X à cause de sa légèreté et de son faible encombrement.

En spectroscopie Raman, le spectromètre collecte les photons rétrodiffusés tandis qu'en diffraction de rayons X sous haute pression, les photons diffractés sont enregistrés après avoir traversé la seconde enclume de diamant.



Fig. 2.7: Cellule à enclume de diamant à vis de type Almax (à gauche) et CED à membrane de type Chervin (à droite) utilisées dans les expériences sous pression de diffraction de rayons X et de spectroscopie Raman respectivement.

2.2.2. Cellule de pression pour la diffusion de rayons X aux petits angles

Nous avons caractérisé nos échantillons par diffusion de rayons X aux petits angles *in situ* sous pression afin d'étudier l'évolution de la porosité de la vermiculite expansée. Le

volume de l'échantillon ($\sim \text{mm}^3$) a été choisi plus grand par rapport aux expériences de diffraction ; ce qui permettait d'étudier un volume poreux représentatif du matériau réel et de garantir un signal suffisant. Pour les expériences de diffusion de rayons X aux petits angles, l'épaisseur a été optimisée pour limiter l'effet de l'absorption des rayons X. De plus, la porosité évoluant rapidement sous l'effet de la contrainte, nous avons choisi d'étudier une gamme de pression (0 – 300 MPa) modérée par rapport aux expériences de détermination des équations d'état ou de diagrammes de phases (0 - 35 GPa). Nos différentes recherches sur le type de cellule adéquate ont abouti à l'adaptation d'une cellule, déjà utilisée en spectroscopie Raman pour l'étude de milieux biologiques sous pression [95]. Cette cellule est composée d'une seule enclume dont la tablette est d'environ 1.2 mm de diamètre et d'un diamant plat en remplacement de la deuxième enclume d'une cellule à enclumes de diamant conventionnelle. La pression est générée par la force appliquée sur l'enclume. Cette cellule présentait un double avantage pour notre étude: la possibilité de travailler à des pressions de l'ordre de la centaine de MPa (maximum de 1GPa) et un volume d'échantillon optimal pour le rayonnement synchrotron (Fig. 2.8). La pression a été mesurée par la fluorescence du rubis. Dans le cas de l'utilisation d'échantillons solides, la pression n'est pas hydrostatique; elle est fortement uniaxiale; ce qui permet de reproduire les conditions d'utilisation des joints d'étanchéité. Les pastilles X1, X2 et X3 (Tableau 2.1) ont été mises en forme pour être adaptées à cette cellule.

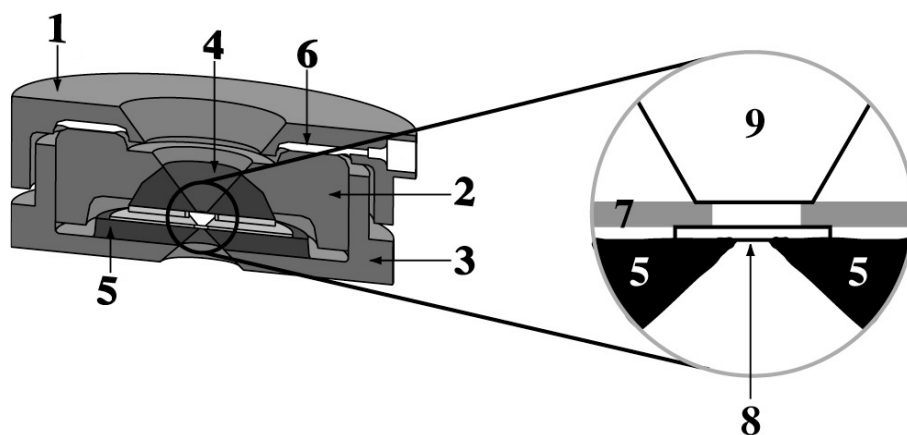


Fig. 2.8: Schéma descriptif de la cellule utilisée pour la diffusion de rayons X aux petits angles. Il s'agit d'une cellule à enclumes de diamant modifiée avec une géométrie enclume/fenêtre plate [95].

1. Support en acier de la membrane déformable, 2. Support en carbure de tungstène pour l'enclume, 3. Capot, 4. Piston, 5. Support en carbure de tungstène du diamant plat, 6. Membrane déformable, 7. Joint métallique, 8. Diamant plat, 9. Enclume de diamant.

Le faisceau incident arrive sur l'échantillon en traversant l'enclume. L'acquisition se fait en transmission comme dans le cas de la diffraction de rayons X à travers la fenêtre plate.

2.2.3. Cellule de pression pour la diffusion de neutrons aux petits angles

Parce qu'il interagit avec le noyau atomique des atomes, le neutron a une profondeur de pénétration beaucoup plus importante ($\sim$ mm) qu'un photon qui interagit avec le nuage électronique. C'est pourquoi, en diffusion de neutrons aux petits angles, le volume de l'échantillon est de l'ordre du cm^3 ; ce qui est beaucoup plus grand qu'en diffusion de rayons X. Les particularités de notre expérience ont nécessité le développement de cellules de pression spécifiques. Il y avait plusieurs contraintes expérimentales à respecter. Des visites préalables sur la ligne D11 de l'ILL (Grenoble, France) nous ont permis de définir l'encombrement de la cellule. Nous avons choisi d'utiliser du saphir monocristallin pour fabriquer la fenêtre de la chambre de compression parce qu'on a besoin de volume important en diffusion de neutrons aux petits angles pour avoir du signal. Il faut donc un matériau résistant. Le diamant aurait été idéal mais les dimensions requises imposaient un autre choix pour un coût de construction raisonnable. Le saphir monocristallin est déjà utilisé en diffusion ou en diffraction de neutron [96–98]. L'excellente transmission (Fig. 2.9) des neutrons thermiques est le principal avantage du saphir.

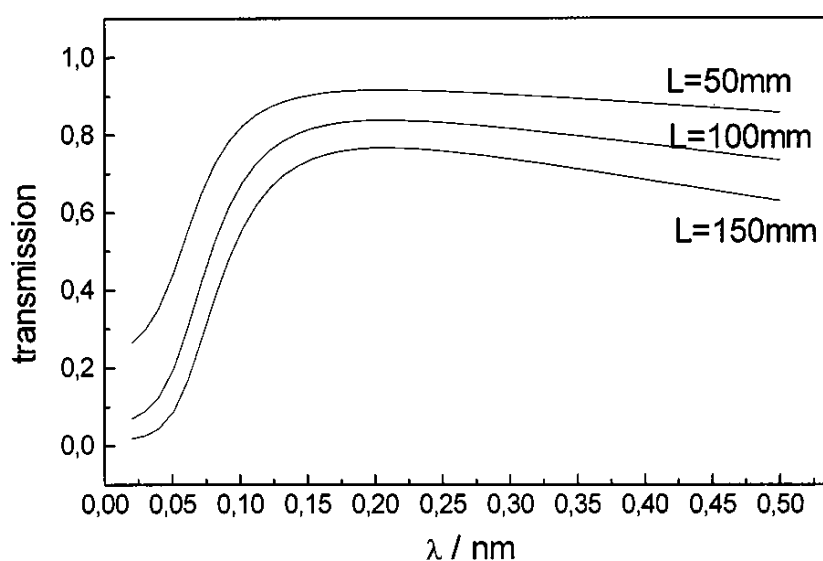


Fig. 2.9: Transmission des neutrons à travers le cristal de saphir en fonction de la longueur d'onde des neutrons et pour trois épaisseurs différentes (50, 100 et 150 mm) [98].

Nous avons utilisé des monocristaux de saphir d'épaisseur 4 mm. La transmission à 4.15 et 6 Å était quasiment totale, en accord avec la Fig. 2.9.

L'axe *c* du monocristal de saphir était orienté parallèlement à la direction du faisceau pour une meilleure résistance mécanique [99] (et pour éviter les tâches de diffraction).

Une géométrie oblongue de l'échantillon a été choisie pour notre étude. D'une part, elle permet d'homogénéiser l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau, et d'autre part, les échantillons, notamment ceux en graphite expansé, peuvent être fabriqués quasiment dans des conditions industrielles habituelles. Ainsi, les expériences de diffusion *in situ* sous pression ont pu reproduire les conditions d'utilisation des matériaux étudiés.

Sur la base de ces différentes considérations, le corps de la cellule de pression pour la diffusion de neutrons aux petits angles a été usiné dans de l'acier traité. Ce choix s'est justifié non seulement par des raisons de coût de production, mais aussi pour des questions d'optimisation de la résistance aux contraintes de déformation. La cellule pouvait ainsi être utilisée jusqu'à 1500 bar. L'épaisseur des échantillons était de 2 mm pour la vermiculite (N1 et N2 dans le tableau 2.1) et 5 mm pour le graphite expansé correspondant aux dimensions des deux différentes cellules en acier. Les monocristaux de saphir étaient soutenus par la structure en acier ; ils étaient accessibles grâce aux deux fenêtres circulaires de diamètre 10 mm. La Fig. 2.10 montre une vue isométrique et une photo de la cellule de pression développée. Un habillage en cadmium ou en composite polymère-lithium a permis d'éviter une activation de l'acier par le faisceau de neutrons pendant les expériences.

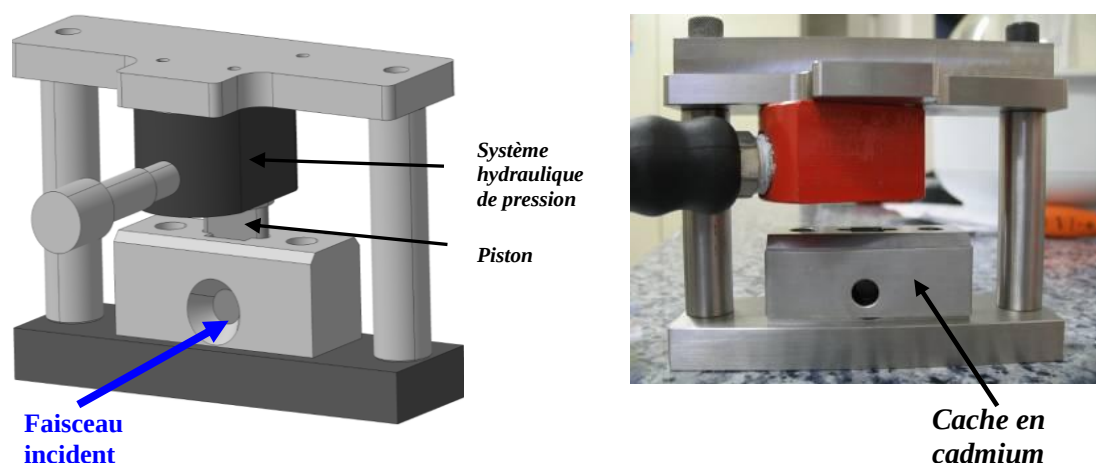


Fig. 2.10: Vue isométrique (à gauche) et photo (à droite) de la cellule de pression pour la diffusion de neutrons aux petits angles sur le graphite expansé.

La pression était générée par un système hydraulique qui exerçait par l'intermédiaire d'un piston une pression sur l'échantillon confiné. Une pression d'huile de 171 bar correspondait à 1000 bar dans la chambre de compression.

2.3. Les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail

2.3.1. La diffraction de rayons X

La caractérisation des échantillons de vermiculite au niveau cristallin et l'étude de l'évolution de leurs paramètres de mailles en fonction la pression ont été faites par diffraction de rayons X au centre de diffractométrie Henri Longchambon de l'université Lyon 1.

2.3.1.1. Principe

La diffraction est une technique couramment utilisée pour l'étude de la structure cristalline des matériaux. Elle fait partie des processus de diffusion élastique de rayonnement. La longueur d'onde des rayons X est de l'ordre des distances interatomiques ($\sim \text{\AA}$) dans les cristaux. Un rayonnement X, envoyé sur un matériau, peut être absorbé ou diffusé dans toutes les directions par les atomes. L'arrangement des atomes en réseau cristallin conduit à une interférence des ondes cohérentes diffusées; il en résulte une figure de diffraction. Les directions des ondes diffractées dépendent des symétries cristallines. En considérant les familles de plans réticulaires séparés entre eux par les distances inter réticulaires d_{hkl} , où h , k et l sont les indices de Miller caractérisant une famille de plan, on peut établir la loi qui relie la longueur d'onde, l'angle de diffraction et la symétrie cristalline. La Fig. 2.11 décrit la condition de diffraction en considérant la différence de phase de l'onde entre deux plans réticulaires consécutifs. Ces plans agissent comme des miroirs lorsque le matériau est irradié par un rayonnement X.

La différence de marche entre les deux ondes est $2d \sin \theta$. L'interférence constructive a lieu si cette différence vaut un multiple de la longueur d'onde du rayonnement. Cette condition est connue sous la loi de Bragg : $2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$ où λ est la longueur d'onde du rayonnement, θ est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté et n , un nombre entier, est l'ordre de la diffraction.

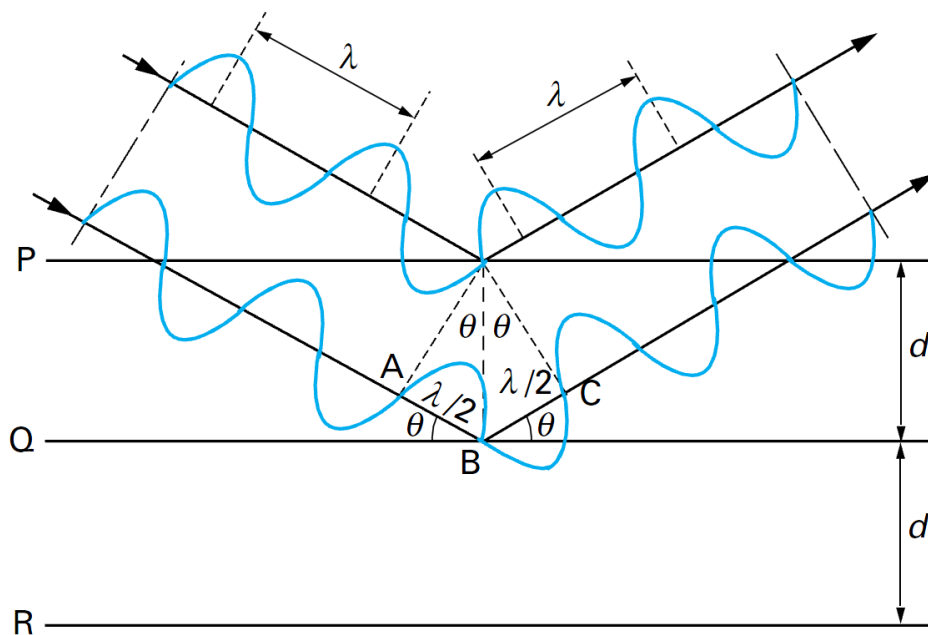


Fig. 2.11: Schéma de la réflexion d'un rayonnement par les plans réticulaires conformément à la loi de Bragg [100].

L'analyse des figures de diffraction fournit des informations sur la structure cristalline: symétrie de la maille élémentaire, texture, taille des grains, composition chimique. Cette analyse inverse se fait généralement avec l'aide d'outils informatiques.

Nous avons utilisé, dans ce travail de thèse, deux configurations différentes en diffractions de rayons X.

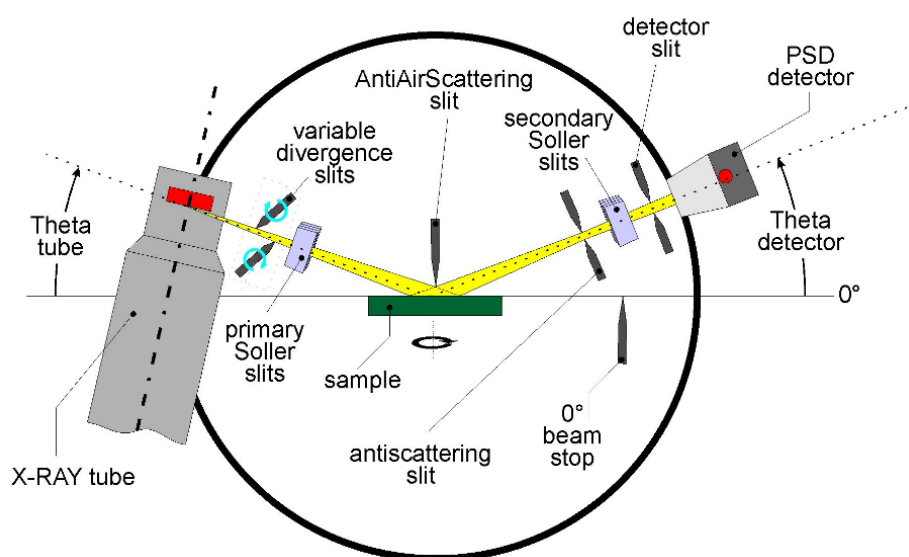


Fig. 2.12: Schéma du diffractomètre Bruker D8 Advance opérant en configuration Bragg-Brentano. Le rayonnement est produit par une anticathode de cuivre.

La configuration Bragg-Brentano est très utilisée pour l'étude des poudres (Fig. 2.12). La variation de l'angle de réflexion se fait grâce à un mouvement circulaire relatif entre la source et le détecteur. La caractérisation des différentes poudres de vermiculite s'est faite dans cette configuration sur le diffractomètre *Bruker D8 Advance*.

Pour l'étude des monocristaux, la configuration Debye-Scherrer est pratique (Fig. 2.13). La collecte de données se fait en transmission, l'échantillon étant placé entre la source et le détecteur. L'angle θ est lié à la variation d'orientation du cristal. La diffraction *in situ* sous haute pression s'est faite sur un diffractomètre Xcalibur configuré en Debye-Scherrer. La cellule à enclumes de diamant peut, en effet, y être adaptée (Fig. 2.13). La taille du faisceau de 150 μm permet une irradiation de l'échantillon dans la chambre de compression.



Fig. 2.13: Photo du diffractomètre Xcalibur (géométrie de Debye-Scherrer) avec une cellule à enclume de diamant montée pour une expérience sous haute pression. La source est une anode de Molybdène.

2.3.1.2. Les limites de la diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est un moyen efficace pour l'étude des cristaux et de leur désordre. Mais, elle ne peut pas s'appliquer facilement à l'étude de tous les types de désordres. Elle convient pour l'étude des défauts cristallins de l'ordre de l'angström, et pour l'étude des matériaux texturés (mesure de mosaïcité). Par contre, quand le désordre est typique du matériau (amorphes par exemple), on peut rencontrer des limites avec la technique de la

diffraction de rayons X. À l'ordre nanométrique, des méthodes comme la diffusion aux petits angles peuvent pallier la limitation de la diffraction classique.

Même si le désordre peut être analysé dans un signal de diffraction de rayons X, il vient souvent s'ajouter à d'autres informations intéressantes présentes dans le diffractogramme. La discrimination peut non seulement vite devenir un travail de longue haleine, mais aussi nécessiter des choix pour fixer certaines informations dans le but d'en extraire d'autres avec plus de précision. Il est donc parfois raisonnable de limiter la quantité d'informations qu'on souhaite extraire d'un diffractogramme en faisant des expériences complémentaires spécifiques.

2.3.2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation optique des matériaux. Elle repose sur l'interaction inélastique entre une onde électromagnétique et la matière due aux états vibrationnels de celle-ci au niveau atomique. Dans la structure cristalline d'un matériau, les vibrations des atomes du réseau autour de leur position d'équilibre sont réparties entre les modes acoustiques et les modes optiques. La spectroscopie Raman concerne particulièrement les modes de vibrations optiques qui sont facilement excités par les ondes lumineuses en raison de la conservation de l'impulsion dans le processus d'absorption. L'interaction entre une onde électromagnétique traversant le réseau cristallin et les modes de vibration ou phonons peut être analysée par une approche quantique ou classique. Ces deux approches se complètent par leur description qualitative et quantitative des bandes résultantes.

2.3.2.1. Approche classique

L'interaction entre une onde électromagnétique de fréquence ν_0 et une molécule se fait à travers la composante électrique. Si le nuage électronique se trouve à la même fréquence que le champ électrique, une résonance donne alors lieu à l'absorption du champ. La vibration moléculaire peut aussi émettre un champ à la même fréquence.

La molécule a une polarisabilité $\overline{\alpha}$ qui est le facteur de proportionnalité entre le champ électrique et le dipôle induit: $P = \overline{\alpha}E$. $\overline{\alpha}$ est un tenseur de rang 2 qui traduit la susceptibilité du nuage électronique à se polariser sous l'effet du champ électrique.

Si on caractérise les vibrations par la coordonnée Q indiquant le mouvement relatif des atomes pendant une vibration, la coordonnée correspondant à la distorsion de la molécule lorsque celle-ci vibre à une fréquence ν_m peut s'écrire $Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_m t)$.

En faisant un développement en série (au premier ordre) dans l'approximation harmonique des vibrations dans la molécule, la polarisation est donnée par [101]:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0 Q_0 E_0 [\cos 2\pi(\nu + \nu_m)t + \cos 2\pi(\nu - \nu_m)t] \quad (2.1)$$

Le premier terme correspond à une diffusion élastique de l'onde incidente. C'est la diffusion *Rayleigh*. La diffusion inélastique est donnée par le terme dérivé $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_0$. Si ce terme est non-

nul, le champ diffusé aura les fréquences $\nu - \nu_m$ et $\nu + \nu_m$ correspondant aux raies *Stokes* et *anti-Stokes* (Fig. 2.14 et Fig. 2.15).

L'effet Raman a donc lieu s'il y a une variation de la polarisabilité de la molécule.

À cette variation de la polarisabilité, s'ajoutent des règles de sélection tenant compte de la symétrie des liaisons. Les tables de caractères donnent les éléments de symétrie des groupes qui prévoient l'activité en spectroscopie vibrationnelle des différentes symétries moléculaires.

2.3.2.2. Approche quantique

L'approche classique explique bien la présence des bandes Raman, mais elle ne donne pas de renseignements sur les intensités. La complémentarité avec une approche quantique est nécessaire pour bien cerner tout le phénomène.

Considérons une lumière monochromatique de fréquence ν_0 envoyée sur un matériau; soient ν' la fréquence des photons diffusés, $\vec{k}_0$ et $\vec{k}'$ les vecteurs d'onde des photons incident et diffusé respectivement.

Soient E_i , m et v_i l'énergie, la masse et la vitesse initiales de la molécule, définissant son état initial. Son état final peut être aussi défini par E_f , m et v_f . Avec la conservation de l'énergie, on peut écrire: $h\nu_0 + \frac{1}{2}mv_i^2 + E_i = h\nu' + \frac{1}{2}mv_f^2 + E_f$ (2.2)

La conservation de la quantité de mouvement impose $\vec{k}_0 = \vec{k}' \pm \vec{q}$ où $\vec{q}$ est le vecteur d'onde du phonon correspondant à l'interaction.

En négligeant la vitesse de la molécule par rapport à celle du photon, $h(\nu_0 - \nu') = E_f - E_i$. Il y a trois types d'interactions possibles.

Une grande partie des photons (environ 1 sur 10^3) est diffusée de manière élastique, donc sans modification de leur énergie incidente : $h(\nu_0 - \nu') = 0 \Rightarrow E_f = E_i$. C'est la diffusion *Rayleigh*.

Une petite partie des photons (environ 1 sur 10^6) interagit avec le matériau à travers de la diffusion inélastique : $h(\nu_0 - \nu') \neq 0 \Rightarrow E_f \neq E_i$. C'est l'effet *Raman*.

L'énergie $h(\nu_0 - \nu')$ mise en jeu dans cette interaction permet de caractériser les états vibrationnels du matériau étudié. La diffusion Raman correspond à deux mécanismes. Si un photon est diffusé avec une énergie inférieure à celle du photon incident, $h(\nu_0 - \nu') > 0$; il y a une création de phonon dans le matériau: c'est la diffusion *Stokes* (Fig. 2.14 et 2.15). Mais si le photon diffusé gagne de l'énergie, $h(\nu_0 - \nu') < 0$; il y a eu annihilation d'un phonon du matériau ; nous sommes dans le cas de la diffusion *anti-Stokes* (Fig. 2.14 et 2.15). Cette dernière interaction découle des états excités du matériau dont la population décroît suivant la loi de Boltzmann, tandis que le phénomène Stokes dépend de l'état fondamental. Le rapport des intensités des bandes Stokes I_S et anti-Stokes I_{AS} est donnée par la formule:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \left(\frac{\nu_0 - \nu'}{\nu_0 + \nu'} \right)^4 \exp\left(\frac{h\nu'}{kT}\right) \quad (2.3)$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température de l'échantillon.

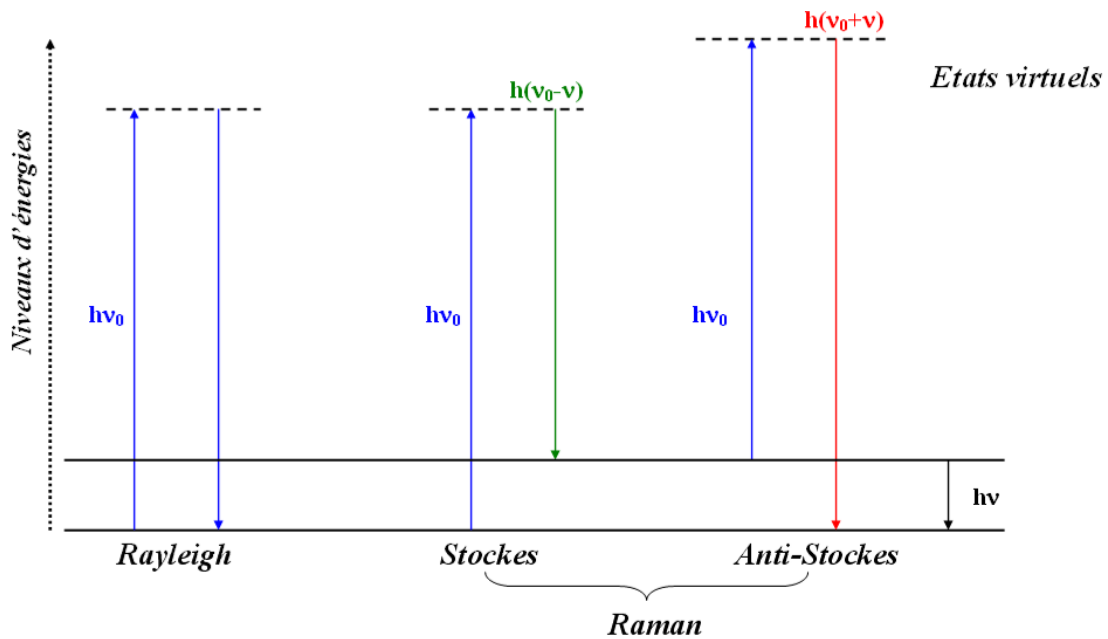


Fig. 2.14: Schéma des interactions rayonnement-matière en spectroscopie Raman.

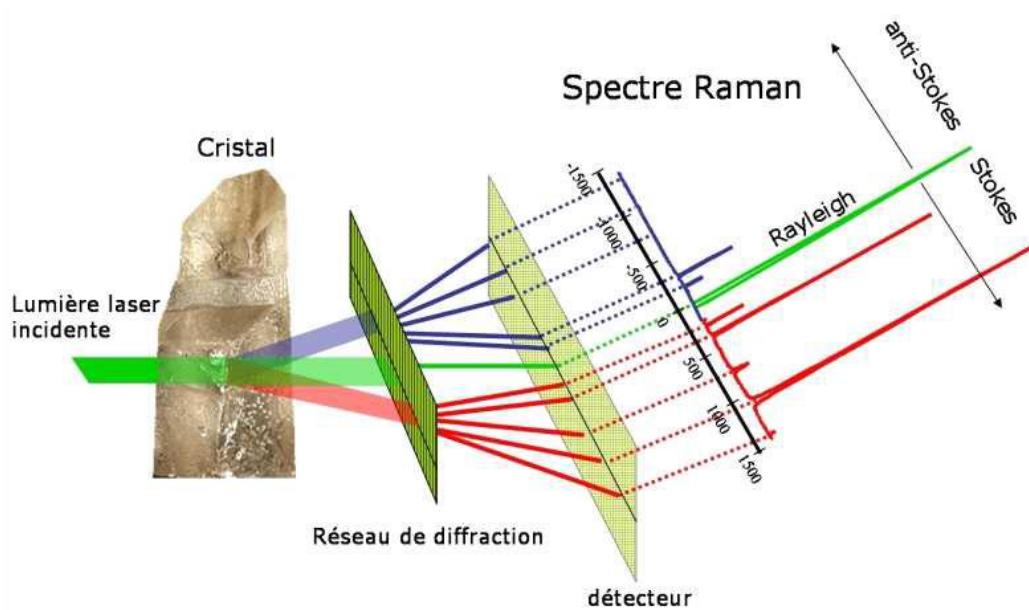


Fig. 2.15: Schéma de l'effet Raman d'un cristal montrant les diffusions Stokes et anti-Stokes [94].

A travers la caractérisation des liaisons et des symétries cristallines, la spectroscopie Raman peut être appliquée à l'étude des transitions de phases dans les matériaux. Elle est, pour cela, généralement couplée à la variation de variables thermodynamiques (pression, température). La spectroscopie Raman est aussi sensible aux défauts cristallins. Elle peut être utilisée pour caractériser le désordre dans les matériaux, de la présence de défauts cristallins à la détermination de la taille de cristallites.

2.3.2.3. Dispositif expérimental

Le dispositif utilisé pour nos expériences de spectroscopie Raman a été entièrement monté au sein du groupe "*Conditions extrêmes et métastabilité*" (par D. Machon). Le rayonnement utilisé est un laser argon de longueur d'onde 514.5 nm (Fig. 2.16).

Un premier filtre *Notch*, placé à la sortie du laser, permet d'améliorer la résolution en énergie des photons. Un système de miroirs permet de diriger le laser puis de le focaliser sur l'échantillon à l'aide d'un objectif Mitutoyo x 50. Lors de nos expériences *in situ* sous haute pression, le laser traverse une enclume de diamant avant d'atteindre l'échantillon, puisque celui-ci se trouve dans une cellule à enclumes de diamant. Nous avons utilisé différents types de cellules à enclumes de diamant avec des diamants de faible fluorescence.

Le spectromètre Raman est configuré en géométrie de rétrodiffusion (Fig. 2.16). La possibilité d'étudier des échantillons opaques est l'avantage essentiel de cette configuration. Un deuxième filtre *Notch* coupe-bande permet d'éliminer une grande partie des photons issus de la rétrodiffusion Rayleigh. L'analyse spectrale est effectuée grâce à un spectromètre *Princeton* à caméra CCD. La diffusion Raman est obtenue en mode Stokes.

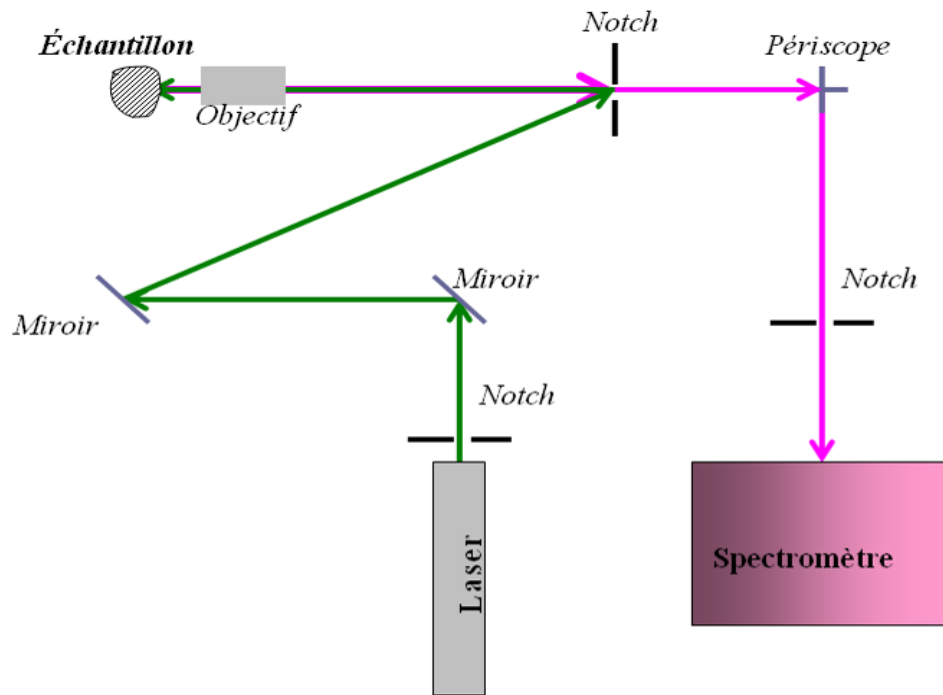


Fig. 2.16 : Schéma du principe du montage pour une expérience de spectroscopie Raman.

2.3.2.4. Application au graphite

La caractérisation spectroscopique des matériaux carbonés a donné une place importante au graphite qui est l'allotrope le plus stable du carbone. La spectroscopie Raman du graphite a déjà fait l'objet d'études assez poussées [102,103].

Le spectre Raman du graphite présente plusieurs bandes. Pour un graphite très ordonné et sans défaut, le spectre Raman montre deux bandes principales E_{2g} . La première bande $E_{2g}(1)$ autour de 42 cm^{-1} est difficile à observer à cause de l'intensité relativement très élevée de la raie Rayleigh. Elle est liée au cisaillement des plans de graphène (Fig. 2.17). Elle n'existe donc pas dans un plan de graphène isolé. La deuxième bande $E_{2g}(2)$ ou bande G, autour de 1580 cm^{-1} (Fig. 2.17), est généralement la mieux observée et la plus rencontrée dans

la littérature ; elle caractérise les vibrations des atomes de carbone dans un plan de graphène. C'est un phonon doublement dégénéré au centre de la première zone de Brillouin. La symétrie de ces modes restreint les mouvements des atomes de carbone dans un même plan de graphène (Fig. 2.17); la bande G met en évidence la présence de liaisons sp^2 .

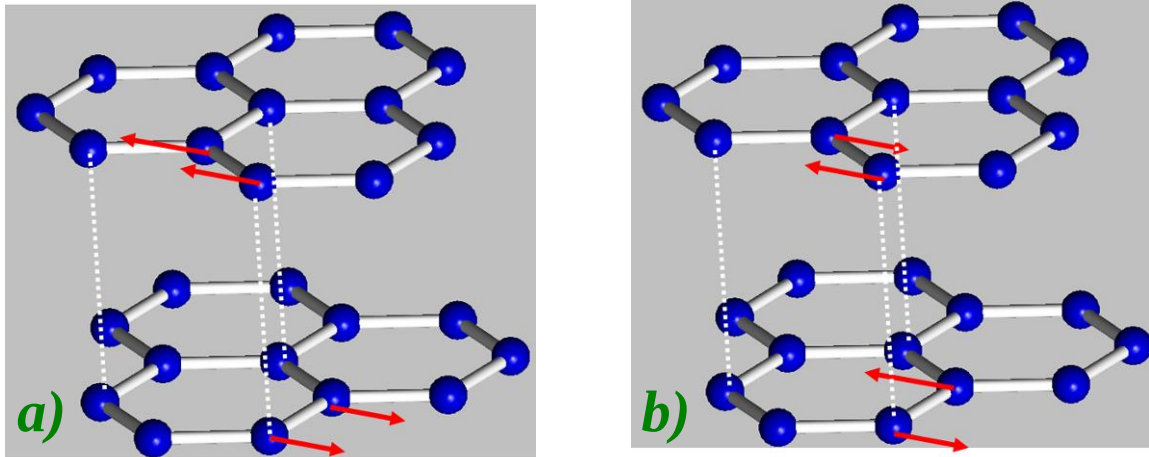


Fig. 2.17: Mode de vibrations Raman actifs dans le graphite. a). Le mode de cisaillement des plans de graphène a une fréquence autour de 42 cm^{-1} tandis que b). Le mode Raman des vibrations intraplanaires des atomes de carbone est d'environ 1582 cm^{-1} .

Une troisième bande, nommée 2D ou G' (Fig. 2.18), est observé vers 2700 cm^{-1} . Son interprétation, actuellement la plus acceptée, est donnée par Ferrari [102]. Elle serait due à un phénomène de double résonance qui apparaît près du point K de la zone de Brillouin: pour un photon incident, une paire électron-trou est créée; après une double diffusion par deux phonons de vecteurs d'onde opposés, elle se recombine avec conservation de son impulsion. Pour des échantillons ayant des défauts (taille réduite, lacunes, insertions,...), deux bandes D (Fig. 2.18) et D' peuvent apparaître vers 1350 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} . L'apparition d'une bande vers 2950 cm^{-1} est aussi liée aux défauts dans le matériau [104]. La présence des bandes D et D' est aussi expliquée par un processus de double résonance Raman [103]. Mais à la différence de la bande 2D ($\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$), la double diffusion n'est pas totalement inélastique: il y a une diffusion élastique par le défaut cristallin et une autre inélastique avec création ou destruction de phonon.

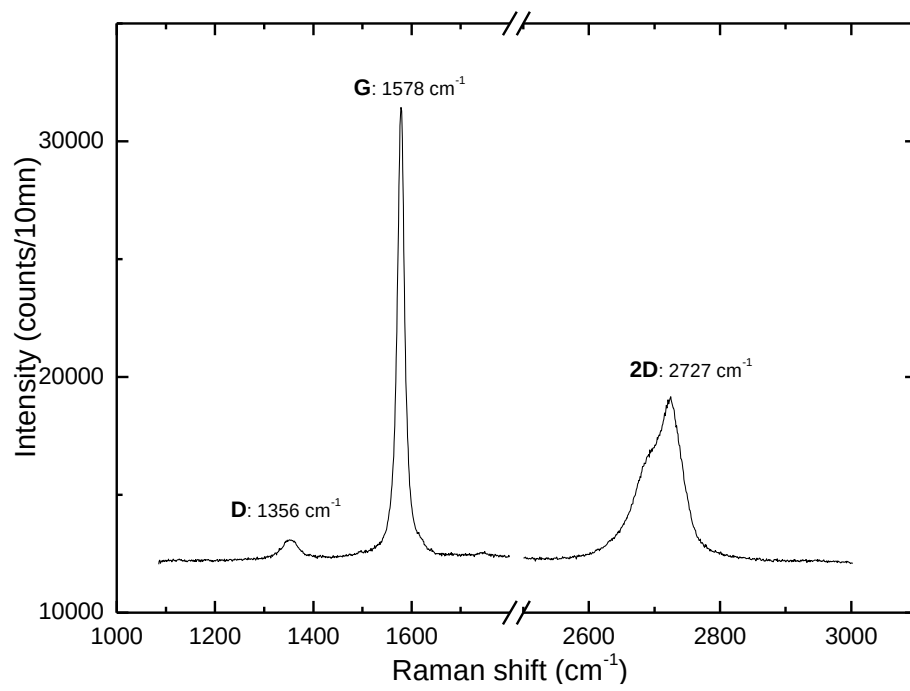


Fig. 2.18: Spectre Raman du graphite flexible dans les conditions ambiantes.

2.3.3. La diffusion aux petits angles : application à l'étude des systèmes poreux

La diffusion aux petits angles regroupe un ensemble de techniques dans lesquelles les rayons X, la lumière ou les neutrons sont utilisés pour étudier la matière. Sa paternité revient à André Guinier dans ses travaux de thèse sur les alliages métalliques en 1938 [105]. La présence de diffusion de rayons X observée aux petits angles est due aux hétérogénéités de la densité électronique à l'échelle nanométrique. Comme Guinier l'a expliqué dans sa monographie, la diffusion aux petits angles apporte des informations non seulement sur la forme et les dimensions des objets, mais aussi sur la structure interne des systèmes désordonnés. La diffraction classique de rayonnement est inadaptée à ce type de caractérisation des matériaux désordonnés.

La technique de diffusion aux petits angles a été étendue aux neutrons et à la lumière visible; La radiation employée doit être choisie en fonction du matériau étudié, de son environnement et de l'information qui peut être obtenue. Les rayons X interagissent avec le nuage électronique, les neutrons avec le noyau atomique et la lumière avec les fluctuations d'indice de réfraction. Notre étude s'est limitée à l'utilisation des neutrons et des rayons X; la longueur de diffusion augmente avec le numéro atomique pour les rayons X, mais elle est erratique pour les neutrons. La longueur de diffusion est la taille de l'objet diffuseur tel qu'il est "vu" par le rayonnement. Les longueurs d'onde sont généralement plus grandes pour un faisceau de neutrons (4 – 20 Å) que pour des rayons X (1 Å).

2.3.3.1. Introduction théorique à la diffusion aux petits angles

La diffusion aux petits angles est un cas spécifique d'interaction entre un rayonnement et la matière. Les approximations liées à la faible amplitude de l'angle de diffusion ne tiennent compte que des *interactions élastiques*.

L'onde résultant de l'interaction élastique entre un échantillon ponctuel dont les coordonnées sont prises à l'origine d'un repère et une onde plane monochromatique $A(\vec{r}) = A_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}}$ est une

$$\text{onde sphérique } A'(\vec{r}) = A_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \frac{A_0 b}{r} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (2.4)$$

Le vecteur $\vec{r}$ caractérise le point d'observation. $\vec{k}_0$ et $\vec{k}$ sont les vecteurs d'onde incident et diffusée (Fig. 2.19). L'amplitude de diffusion est proportionnelle à la longueur de diffusion b .

Elle est proportionnelle à la densité de charge dans le cas d'une diffusion de rayons X tandis que dans le cas des neutrons, elle est fonction de la densité nucléaire et de spin.

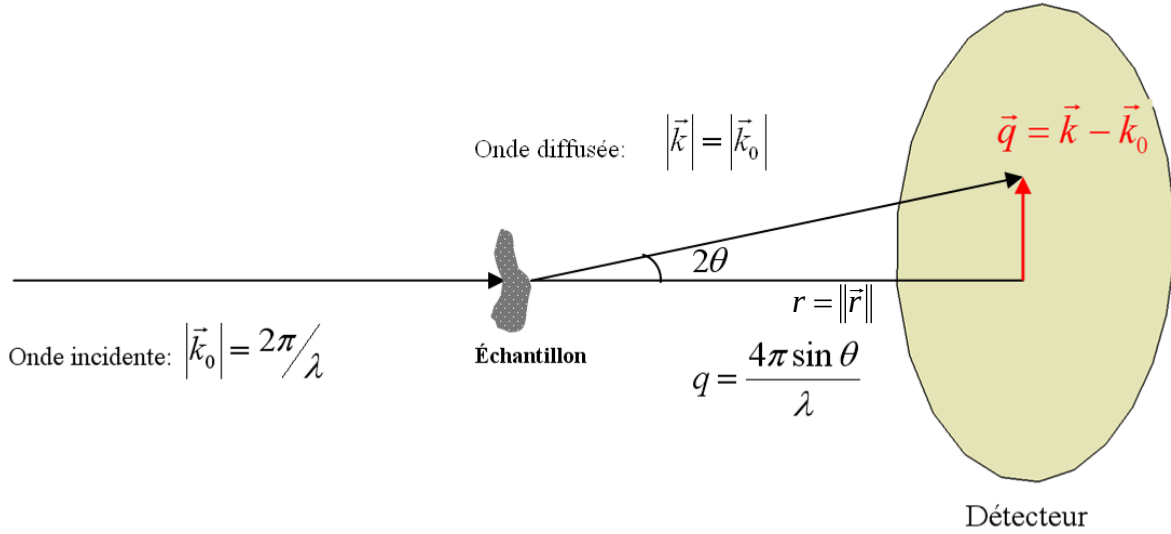


Fig. 2.19: Schéma de principe de la diffusion (élastique) d'un rayonnement.

Le paramètre pertinent en diffusion aux petits angles est le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ dont le module $q = \|\vec{q}\| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} \approx 4\pi \frac{\theta}{\lambda}$ (θ petit) est usuellement utilisé comme variable à la place de l'angle de diffusion (Fig. 2.19). q est, en réalité, une expression de l'angle de diffusion 2θ normalisé par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Son utilisation permet de s'affranchir des paramètres expérimentaux comme la longueur d'onde et de comparer des données issues de différentes expériences.

Si on considère un ensemble de diffuseurs, comme c'est le cas dans un matériau volumique, la diffusion peut être caractérisée par la densité de longueur de diffusion. L'onde diffusée est

$$\text{donnée par: } A'(\vec{r}) = A_0 e^{i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}} + \frac{A_0 \tau}{4\pi} \frac{e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}}{r} \int \varphi(\vec{r}') e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' \quad (2.5)$$

où τ est un paramètre caractérisant l'interaction avec un potentiel. $\varphi(\vec{r})$ est le champ de potentiel caractéristique du matériau étudié.

Dans l'expression du champ diffusé par un champ de potentiel, l'amplitude de la diffusion élastique par le potentiel $\varphi(\vec{r})$ est donnée par $f(\vec{q}) = \frac{\tau}{4\pi} \int \varphi(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$.

L'amplitude de l'onde diffusée est donc simplement la transformée de Fourier de la densité de diffuseurs. En diffusion de rayons X, $\varphi(r)$ correspond à la densité électronique et à la densité de longueur de diffusion nucléaire en diffusion de neutrons.

L'intensité $I(q)$ diffusée est donnée par $I(\vec{q}) = |f(\vec{q})|^2 = \iint \varphi(\vec{r})\varphi(\vec{r}')e^{-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{r}d\vec{r}'$ (2.6)

En introduisant la fonction de corrélation du champ de potentiel $\gamma(\vec{r}) = \int \varphi(\vec{r})\varphi(\vec{r}')d\vec{r}'$, on peut écrire que $I(\vec{q}) = \int \gamma(\vec{r})e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}$ (2.7)

La normalisation de $\gamma(\vec{r})$ permet de montrer que seules les fluctuations de densité de longueur de diffusion contribuent à l'intensité diffusée [106].

Si on définit, en effet, la fluctuation locale $\eta(\vec{r})$ de la longueur de diffusion $\rho(\vec{r})$ par : $\eta(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \langle \rho \rangle$, le symbole $\langle . \rangle$ désignant la valeur moyenne, on peut définir une

fonction de corrélation normalisée donnée par : $\gamma_0(\vec{r}) = \frac{\gamma(\vec{r}) - \langle \rho \rangle^2}{\langle \eta^2 \rangle}$ (2.8)

On montre que la diffusion est due seulement au terme de fluctuation $\langle \eta \rangle^2$. En d'autres termes, un milieu homogène ne diffuse pas.

L'amplitude de diffusion n'est pas accessible expérimentalement. On mesure usuellement l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion ou, par commodité, en fonction du module du vecteur de diffusion q . La démarche inverse consistant à reconstruire la topologie des inhomogénéités dans le matériau repose sur des considérations physiques et mathématiques de la diffusion.

Dans la pratique expérimentale, la fluctuation de la densité de longueur de diffusion prend généralement la valeur du contraste de longueur de diffusion $\Delta\rho$ calculée à partir de données tabulées [107]. En diffusion de neutrons aux petits angles, par exemple, la densité de longueur de diffusion d'un composé est donnée par la relation:

$$\rho = \frac{\sum b_i}{V} \quad (2.9)$$

où b_i est la longueur de diffusion de l'élément i et V le volume molaire du composé.

Cette relation équivaut à :

$$\rho = \sum_i b_i \frac{d \times N_A}{M} \quad (2.10)$$

où d est la densité du matériau, M sa masse molaire et N_A le nombre d'Avogadro.

Si ρ_1 et ρ_2 sont les densités de longueur de diffusion des deux phases d'un composé binaire, le contraste est donnée par : $(\Delta\rho)^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2$ (2.11)

La densité de longueur de diffusion du graphite peut être calculé en considérant les quatre atomes de carbone de la maille élémentaire, le volume de cette maille ($3.54 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$) et la longueur de diffusion cohérente du carbone égale à 6.64 fm:

$$\rho_g = [4 \times 6.65 \times 10^{-13} \text{ cm}] / 3.542 \times 10^{-23} \text{ cm}^3 = 7.51 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

Dans le cas de systèmes poreux, le contraste est égal à la longueur de diffusion de la matrice, la longueur de diffusion du pore étant considéré comme nulle. Pour le graphite expansé, le contraste est donc donnée par ρ_g^2 .

Si l'on se place dans le cas d'une isotropie des inhomogénéités, on a $\langle e^{-i\vec{q}\vec{r}} \rangle = \frac{\sin(qr)}{qr}$ et

$$\text{l'équation (2.7) devient } I(q) = 4\pi \langle \eta^2 \rangle \int r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.12)$$

Dans un système à deux phases, si ϕ représente la fraction volumique d'une phase, la fraction de l'autre phase sera égale à $1 - \phi$. La diffusion ne dépend que du contraste $\Delta\rho$ de densité de longueur de diffusion entre les deux phases, et non de la structure du système. Pour cette raison, la variation de contraste est une méthode utilisée surtout en diffusion de neutrons pour l'étude de la structure interne des cellules biologiques ou d'autres matériaux. L'invariant de Porod est une traduction éminente de cette observation : dans l'hypothèse d'un milieu

$$\text{isotrope, la grandeur } Q = \int I(q) q^2 dq = 2\pi^2 \phi(1-\phi)(\Delta\rho)^2 \quad (2.13) \text{ est invariante et ne dépend}$$

pas de la structure des deux phases mais seulement de la fraction volumique ϕ et du contraste $\Delta\rho$ [106]. L'invariant étant calculé pour q allant de zéro à l'infini, il est difficile d'accéder à toute la porosité d'un système dans nos expériences de diffusion aux petits angles, puisque la gamme expérimentale de q est toujours plus restreinte [108].

Après résolution d'une équation du second degré, la porosité est donnée par :

$$\phi = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \Theta} \quad (2.14)$$

$\Theta = \phi(1-\phi)$ est une grandeur sans dimension et doit être comprise entre 0 et 0.25 [109].

L'utilisation de cet invariant, dans notre cas, permet d'avoir l'évolution relative de la porosité telle qu'elle est sondée par le faisceau. La quantité Q pouvant être calculée à partir des données expérimentales, une porosité apparente peut être extraite. Nous nous intéressons à l'évolution *in situ* sous pression de la porosité. Les difficultés expérimentales comme la diffusion multiple et l'anisotropie du milieu n'ont pas permis d'extraire les valeurs absolues

de la porosité apparente dans chaque échantillon. Nous avons néanmoins normalisé les différentes valeurs obtenues pour avoir une évolution relative de la porosité apparente.

À partir de la structure du système étudié, l'interprétation des données peut se faire à travers une approche particulière ou non. Dans le cas des systèmes non particuliers comme les polymères, les approches dites de Debye, de Zimm ou de Kratky sont utilisées pour déterminer la longueur de corrélation ou la longueur de persistance caractéristique de l'organisation interne d'un système d'objets en chaîne par exemple.

Dans l'approche particulière d'un système, la taille des diffuseurs est donnée par le rayon de giration. Le rayon de giration est une dimension effective de l'objet diffuseur, qui tient compte des éventuelles complexités dans la morphologie de l'objet diffuseur. C'est une

sorte de moment d'inertie de l'objet qui diffuse, défini par $R_g^2 = \frac{\int r^2 \gamma(r) dr}{\int \gamma(r) dr}$ (2.15).

Le rayon de giration d'un objet correspondrait au rayon d'une sphère creuse qui aurait le même moment d'inertie que cet objet [110].

On peut ainsi trouver que pour une sphère de rayon R , $R_g = \sqrt{\frac{3}{5}}R$.

Pour des diffuseurs sphériques, l'amplitude de diffusion est donnée par :

$$f(q) = \int \varphi(r) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (2.16).$$

Les intégrales portent sur le volume de l'objet. La symétrie sphérique de la distribution de diffuseurs permet d'avoir :

$$f(q) = 3 \frac{[\sin(qR) - qR \cos(qR)]}{(qR)^2} \text{ pour une distribution normalisée dans la sphère de rayon } R.$$

Dans nos expériences, les pores peuvent être considérés comme les diffuseurs dispersés dans la matrice de graphite ou de vermiculite. Dans la description analytique, la variable pertinente est très souvent le paramètre sans dimension qR_g à la place de q .

De façon générale, le calcul de l'intensité se fait à partir de la symétrie de $\varphi(r)$. Les symétries du contraste se manifestent dans les données de la diffusion. L'expression de $f(q)$ dépend, en effet, du système de coordonnées choisi en fonction de la symétrie des diffuseurs. Cependant beaucoup d'approximations se font à partir de la symétrie sphérique.

En diffusion aux petits angles, la dimension des objets est extraite de l'intensité diffusée aux plus petits angles suivant l'approximation de Guinier. En effet, si $qR_g \ll 1$, on établit, après

un développement limité, que $I(q)_{q \rightarrow 0} = f(q) f^*(q) \approx I(0) e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}}$ (2.17) (Fig. 2.20).

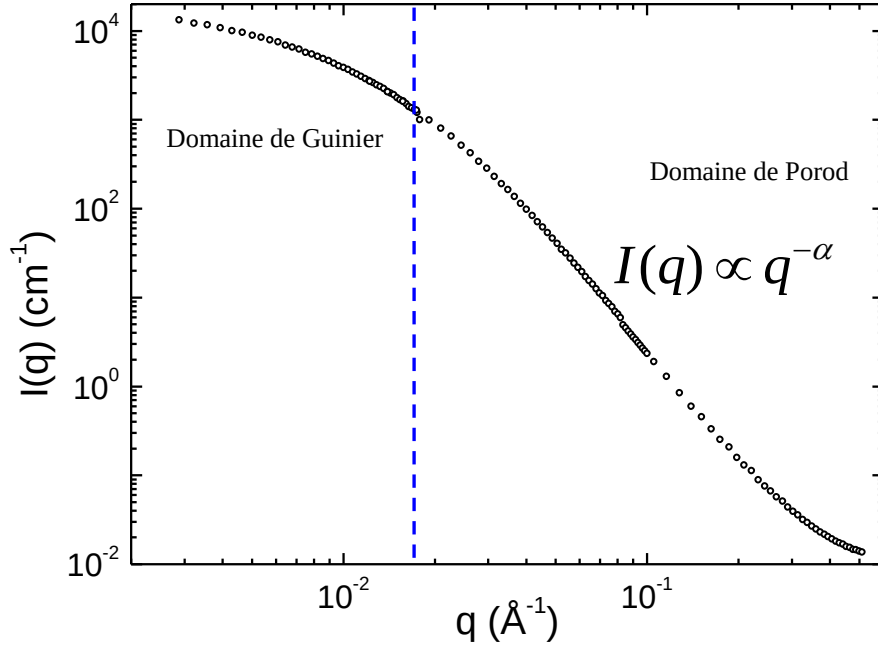


Fig. 2.20: Intensité diffusée par le joint matricé en fonction de q montrant les domaines de Guinier et de Porod (diffractogramme collecté sur D11, ILL).

La diffusion est donc dominée par le facteur de forme dans le domaine de Guinier. La pente de la fonction affine $\ln(I(q))$ vs q^2 est proportionnelle à $\frac{R_g^2}{3}$.

Une autre approche qualitative possible se situe dans les régimes intermédiaires où les fluctuations de l'intensité permettent, suivant les cas, de déterminer plus précisément la forme des objets. Ce domaine est utilisé quand la forme des diffuseurs n'est pas sphérique ; il peut contribuer de façon déterminante à la caractérisation des nanostructures. Une approximation très répandue est celle de Debye qui permet la détermination de la longueur de corrélation définie comme l'expansion de l'inhomogénéité [111]. L'intensité est donnée par:

$$I(q) = A(1 + q^2 \xi^2)^{-2} \quad (2.18)$$

où ξ est la longueur de corrélation et A est une constante.

À partir du graphe de $I^{-1/2}$ en fonction de q^2 , il est possible d'obtenir ξ à partir de la pente et du point d'intersection avec l'axe des ordonnées. Cette approche de longueur de corrélation est

aussi utilisée dans l'étude des polymères semi-dilués, des gels ou des agrégats; elle correspond à la distance moyenne entre enchevêtrements [112]. Dans les milieux fractals, la longueur de corrélation fractale (que nous appelons ζ) représente l'échelle au-dessus de laquelle l'autosimilarité n'est plus valable. La longueur (ou rayon) de corrélation ξ , donnée par l'approximation de Debye, peut néanmoins être estimée dans un milieu fractal [78].

Quand q^{-1} est très petit devant les dimensions des diffuseurs, c'est la contribution du facteur de structure qui est essentielle. Pour $qR_g \gg 1$, $I(q) \approx \frac{2\pi(\Delta\rho)^2}{q^4} \frac{S}{V}$ (2.19)

où S est la surface de la sphère de diffusion et V son volume. Cette forme de la loi de Porod [56,114,115] est caractéristique des surfaces abruptes. L'interface S entre deux phases peut donc être extraite des données expérimentales dans le comportement asymptotique de $I(q)q^4$. La loi de Porod peut être généralisée aux surfaces rugueuses, permettant l'interprétation des exposants de q différents de -4 (Fig. 2.20). Le modèle des fractales décrit dans la section suivante est généralement utilisé dans ce cas.

2.3.3.2. Le modèle fractal en diffusion aux petits angles

Dans l'étude des matériaux, le modèle fractal peut s'appliquer à plusieurs types de systèmes : les pelotes, les interfaces, les gels, les agrégats, les mousses. Le domaine d'échelle correspondant à l'autosimilarité se traduit en diffusion aux petits angles par un comportement de l'intensité en puissance de q .

Une structure fractale est caractérisée par sa dimension fractale d et par une longueur « de coupure » qui caractérise la taille au-delà de laquelle le modèle fractal ne s'applique plus pour décrire le système. La dimension fractale caractérise la proportion dans laquelle varie la surface, le volume ou la masse d'un objet. Par exemple pour une surface fractale, l'aire $S(r)$ sera proportionnelle à r^d , r étant la variable spatiale. L'ordre de grandeur de d est propre à chaque type de fractale. Pour des fractales de surface, on aura $2 < d < 3$.

Fractale vient du latin *fractus* qui signifie fracturé ou brisé. Il n'est donc pas étonnant de voir ce modèle appliqué à l'étude des matériaux poreux, particulièrement pour la caractérisation des interfaces qui y sont générées. En effet, dans la caractérisation des systèmes poreux, le modèle fractal a très souvent été évoqué ; la dimension fractale permet de déduire des paramètres tels que la taille caractéristique des diffuseurs, leur distribution de

taille, la surface spécifique. Ce modèle est souvent appliqué aux études par intrusion de liquides [116], par traitements d'images [116,117] et par diffusion de rayonnement aux petits angles [118].

En diffusion aux petits angles, le caractère fractal des structures a été étudié par Bale [114] et Teixeira [119]. L'interprétation des courbes de diffusion aux petits angles a été soutenue par une généralisation de la loi de Porod, ce qui a permis de mieux caractériser la complexité des systèmes étudiés. Dans l'étude des systèmes poreux en diffusion aux petits angles, la dimension fractale est devenue dans certains cas, le paramètre essentiel de caractérisation comme dans les études de Radlinski [120] et Knudsen [78].

Le comportement fractal des matériaux se traduit généralement par une loi de l'intensité en puissance ($q^{-\alpha}$) non entière de q aux grands angles. L'expression de l'intensité dépend de la dimension fractale du milieu diffuseur. En effet, on a: $I(q) = Cq^{-\alpha}$ où C est une constante. L'exposant α est directement lié à la dimension fractale d . Si $3 \leq \alpha \leq 4$, on a des fractales de surface et la dimension fractale $d = (6 - \alpha) \leq 3$. C'est le cas de la plupart des matériaux poreux [56,115,121,122]. La diffusion est dominée par la contribution de l'interface pores-matrice. Si $\alpha \leq 3$, on a des fractales de volume et $d = \alpha \leq 3$. On retrouve, dans ce cas, les études sur les polymères, les gels ou les agrégats [123].

Dans tous les cas, pour comprendre l'évolution de l'intensité diffusée par une structure fractale, il faut d'abord déterminer le type de corrélation de paire qui régit la structure étudiée. À partir de l'approche théoriques du modèle fractal donné dans la section 1.2.1, la fonction de corrélation $g(r)$ d'une structure fractale a été établie par Bale [114], Radlinski [120] et Sinha

[121] en puissance de r . Pour des fractales de surface, $g(r) \approx 1 - \frac{N_0 r^{3-d}}{4V\phi(1-\phi)}$ (2.20) où N_0 est

une constante caractéristique de l'irrégularité de la surface et ϕ la porosité du système. V est le volume irradié. $g(r)$ définit la probabilité pour un point situé dans le solide, de trouver un autre point à une distance r aussi dans le solide. L'ajustement de la courbe de l'intensité diffusée $I(q)$, en tenant compte de la fonction de corrélation appropriée $g(r)$ permet d'obtenir l'expression correcte de $I(q)$. L'intensité diffusée $I(q)$ dans le cas des fractales de surface est proportionnelle à q^{d-6} .

Ce résultat est obtenu en intégrant l'expression de $g(r)$ dans celle de l'intensité diffusée

$$I(q) = 4\pi I_0 \phi(1-\phi)V \int r^2 g(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \text{ ce qui donne:}$$

$$I(q) \approx q^{-1} \Gamma(5-d) \zeta^{5-d} [1 + (q\zeta)^2]^{\frac{d-5}{2}} \sin[(d-1)a \tan(q\zeta)] \quad (2.21)$$

ζ est une distance de coupure au-delà de laquelle la description fractale n'est plus valable sur la base du diffractogramme collecté. On vérifie aisément que pour $q\zeta \gg 1$, on a $I(q) = \Gamma(5-d) \sin[(\frac{\pi}{2})(d-1)] q^{d-6}$ (2.22).

Si $d=2$, on retrouve la loi classique de Porod de $I(q) \propto q^{-4}$ pour les surfaces parfaitement lisses.

Dans le cas des fractales de volume, on a une fonction de corrélation $g(r) \propto r^{d-3}$; ce qui donne, après calcul, une intensité aux grands q de $I(q) \propto Sq^{-d}$.

La surface S est la surface spécifique fractale donnée par la relation [124]:

$$S = \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) q^{(6-d)}}{\pi \rho^2 \eta F(d)} \quad (2.23)$$

où ρ est la densité de longueur de diffusion et η la densité de l'échantillon.

$F(d)$ est une fonction de la dimension fractale établie par Bale et Schmidt [114] et réévaluée par Wong et Bray [125]:

$$F(d) = \frac{\Gamma(5-d) \sin[(3-d)\pi/2]}{(3-d)} \quad (2.24)$$

La surface spécifique A , en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, peut être calculée à partir de la surface fractale apparente S extraite en appliquant la formule établie par Mandelbrot [15]: $A = Sr_0^{2-d}$ (2.25)

r_0 est une échelle de mesure que l'on prend généralement très petite. Dans le but de faire des comparaisons avec les expériences d'adsorption de gaz, elle peut être ajustée à la section des molécules utilisées (Ar, Kr ou N_2) [124].

2.3.3.3. Pratique expérimentale et instrumentation en diffusion aux petits angles

Dans toute expérience de diffusion aux petits angles, il est important de tenir compte des différentes contributions instrumentales; c'est pourquoi la correction du signal diffusé est nécessaire.

2.3.3.3.1. Correction de la contribution instrumentale

Dans la pratique expérimentale, le signal collecté doit être corrigé des différentes contributions des installations et de l'environnement de l'échantillon.

Par exemple, l'intensité diffusée par l'échantillon dans la cellule de pression a été corrigée du signal du faisceau vide et de la cellule de pression (Fig. 2.21).

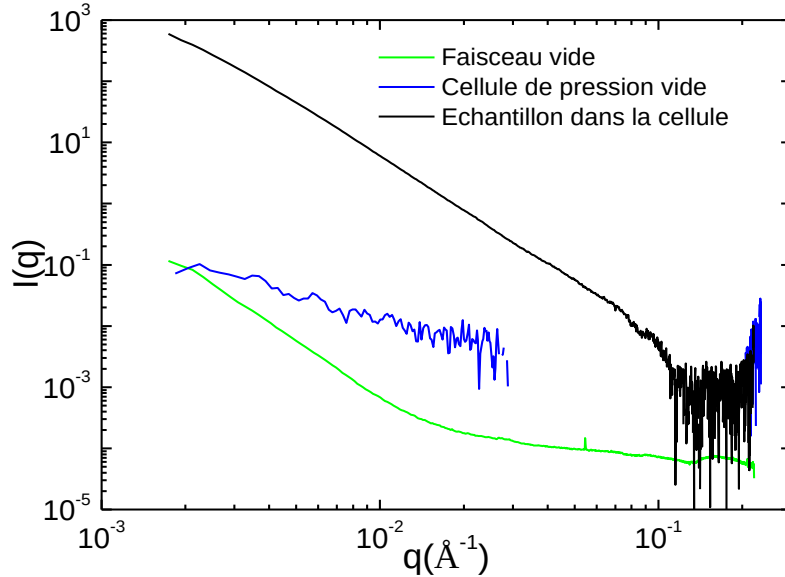


Fig. 2.21: Signaux de diffusion de rayons X aux petits angles (instrument SWING sur le synchrotron SOLEIL) du faisceau vide, de la cellule à enclume de diamant et d'un échantillon de vermiculite expansée dans la cellule.

Sur la Fig. 2.21, la diffusion de l'échantillon est quasiment insensible aux bruits de fond dus aux installations et à la cellule de pression. Ce n'est pas le cas dans toutes les expériences; en général, la correction est soigneusement faite pour que certaines informations comme la porosité, la surface spécifique puissent être extraites de l'intensité diffusée corrigée.

L'intensité mesurée est fonction de plusieurs paramètres liés au détecteur, à l'environnement de l'échantillon et à l'échantillon lui-même. Elle doit être corrigée des bruits de fond dus à l'air, à la diffusion incohérente de l'échantillon et à l'environnement de l'échantillon comme la cellule de pression dans nos expériences.

Cette intensité corrigée peut s'écrire: $I_{cor} = (I_{éch} - I_{vide}) - \frac{T_{éch+cell}}{T_{cell}} (I_{bruit} - I_{vide})$ (2.26) où

I_{cor} : intensité corrigée

$I_{éch}$: intensité diffusée par l'échantillon

I_{vide} : bruit du vide; c'est le bruit mesuré par le détecteur en l'absence de tout faisceau

I_{bruit} : diffusion par la cellule de pression qui est mesurée avant le chargement de l'échantillon dans la cellule

T_{cell} et $T_{éch+cell}$ sont les transmissions mesurées pour la cellule vide et la cellule chargée de l'échantillon.

Cependant, I_{cor} peut encore porter, d'une part, la contribution des installations comme l'influence du flux incident et du détecteur à travers son efficacité et son aire éclairée, mais aussi, d'autre part, la contribution due à l'absorption de l'échantillon. C'est pourquoi, il est pratique de manipuler la section efficace différentielle de diffusion. En effet, contrairement à l'intensité corrigée des bruits de fond, les sections efficaces différentielles $\sigma(q)$ sont intrinsèques à l'échantillon et peuvent être comparées sur plusieurs instruments, longueurs d'onde ou gammes de q différents. Elles permettent de remonter à des informations capitales comme la surface spécifique, la porosité, la masse,...

On peut réécrire l'intensité mesurée comme: $I(q) = \Phi_i \varepsilon A \Delta \Omega e T \sigma(q) = C(\lambda) . e T . \sigma(q)$ (2.27)

où Φ_i est le flux incident, ε l'efficacité du détecteur, e et T sont l'épaisseur traversée et la transmission de l'échantillon.

La constante instrumentale $C(\lambda)$ peut être déterminée de deux façons [126]. Lindner [127] en a donné une critique et une description détaillées.

$C(\lambda) = \Phi_i \varepsilon A \Delta \Omega$ où on reconnaît l'intensité incidente $I_i = \Phi_i \varepsilon A$, et l'angle solide $\Delta \Omega = A_{det} / L^2$ où L est la distance du détecteur et A_{det} son aire.

Il est possible de faire une mesure directe de l'intensité I_i . On mesure d'abord le coefficient d'atténuation T_a d'un atténuateur avec l'aide d'un matériau diffuseur (graphite fritté ou téflon). T_a est simplement le rapport des intensités diffusées avec et sans atténuateur.

L'intensité I du faisceau direct atténué est ensuite mesurée pendant un temps t . Ce qui permet de relier l'atténuation T_a et l'intensité incidente I_i . La somme des intensités mesurées autour du point d'impact du faisceau incident direct permet de définir le taux de comptage $n = \Sigma I / t$. I_i est relié à T_a par la relation [127]:

$I_i = n / [T_a (1 - n\tau)]$ où τ est lié à la saturation du détecteur. C'est le temps minimum qu'il faut aux composants du détecteur pour distinguer deux événements consécutifs. On a donc $C(\lambda) = n / [T_a (1 - n\tau)] \Delta \Omega$. (2.28)

On peut aussi mesurer la constante instrumentale avec l'aide de matériaux standards dont on connaît la section efficace différentielle de diffusion σ_{st} . Dans le cas de la diffusion de neutrons, on utilise l'eau, le plexiglas ou le vanadium. Après une mesure de la transmission T_{st}

et de l'intensité diffusée I_{st} , on a directement: $C(\lambda) = I_{st} / [\sigma_{st} d_{st} T_{st}]$, d_{st} étant l'épaisseur du matériau standard.

2.3.3.2. La diffusion multiple

Il peut y avoir une autre source de signaux parasites affectant l'intensité mesurée et corrigée des bruits déjà évoqués: la diffusion multiple. Quand le rayonnement interagit plusieurs fois à l'intérieur de l'échantillon, nous sommes dans le cas d'une diffusion multiple. Ce phénomène ne dépend que de l'échantillon. Le traitement des données de la diffusion aux petits angles se fait généralement dans l'hypothèse implicite d'une diffusion simple, c'est-à-dire que chaque photon ou neutron est diffusé une seule fois. Cette approximation est justifiée si l'épaisseur e d'échantillon traversée est inférieure au libre parcours moyen Γ du rayonnement dans l'échantillon. Mais si $\Gamma \gg e$, le rayonnement incident interagit plusieurs fois à l'intérieur l'échantillon avant d'atteindre le détecteur. Une description schématique et pédagogique de la diffusion multiple est donnée par Rička à travers l'exemple de la diffusion de la lumière par une émulsion lactée [128].

L'intensité résultant de plusieurs diffusions est logiquement plus élevée, mais le vecteur de diffusion reste difficile à prévoir; ce qui complique l'interprétation des données. Des méthodes d'analyses ont été développées pour corriger l'effet de la diffusion multiple [129–131]. Même si, en théorie, le parcours du rayonnement dans l'échantillon est établi comme un processus markovien [129], la démarche inverse reste très compliquée. C'est pourquoi, dans la pratique, il est recommandé de réduire l'épaisseur de l'échantillon ($\sim$ mm) traversé pour éviter la diffusion multiple.

Cependant, dans certaines expériences, il faut trouver un compromis entre le besoin d'amincissement des échantillons et les contraintes expérimentales. En effet, en-deçà d'un volume donné, le mimétisme de certains phénomènes macroscopiques est très discutable comme c'est le cas dans les joints d'étanchéité. Un traitement des données est donc souvent nécessaire pour apprécier la présence de la diffusion multiple.

Des mesures avec plusieurs épaisseurs d'échantillon et des méthodes analytiques sont parfois combinées pour estimer le libre parcours moyen du rayonnement dans l'échantillon et minimiser la contribution de l'épaisseur de l'échantillon sur l'intensité diffusée. Comme sur la Fig. 2.22, il y a un élargissement du profil de diffusion lorsque l'épaisseur de l'échantillon augmente. Il est aussi clair que la diffusion multiple accroît l'intensité diffusée dans le domaine des grands q .

La modification de la courbe de diffusion dans le domaine des petits q (domaine de Guinier) tend à sous-estimer les dimensions des diffuseurs.

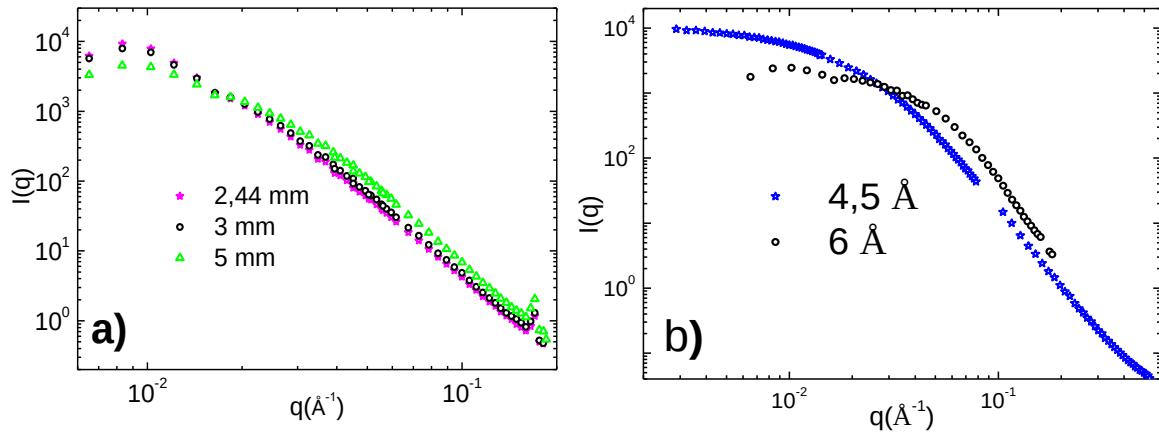


Fig. 2.22: Courbes de diffusion de neutrons aux petits angles du graphite expansé. (a) 5 mm d'épaisseur à deux différentes longueurs d'ondes (4.5 Å et 6 Å). (b) de trois épaisseurs différentes à la longueur d'onde 6 Å.

Dans le domaine des grands q , le comportement linéaire de l'intensité reste in affecté. Mazumder, dans ses études [132–134], considère que le comportement en puissance de q n'est pas modifié. Sur ce point, la plupart des études sur la correction de la diffusion multiple considère que celle-ci a peu d'influence sur l'exposant de Porod [130] ou pas du tout [135,136].

Les effets de la diffusion multiple peuvent aussi être sondés en faisant varier la longueur d'onde du rayonnement (Fig. 2.22.b). On observe aussi une distorsion du profil de l'intensité diffusée suivie d'une augmentation de l'intensité diffusée.

Radlinski et al. [137] ont montré que pour une épaisseur adéquate de l'échantillon, la variation de la longueur d'onde n'a pas d'influence sur la courbe de l'intensité diffusée (Fig. 2.23).

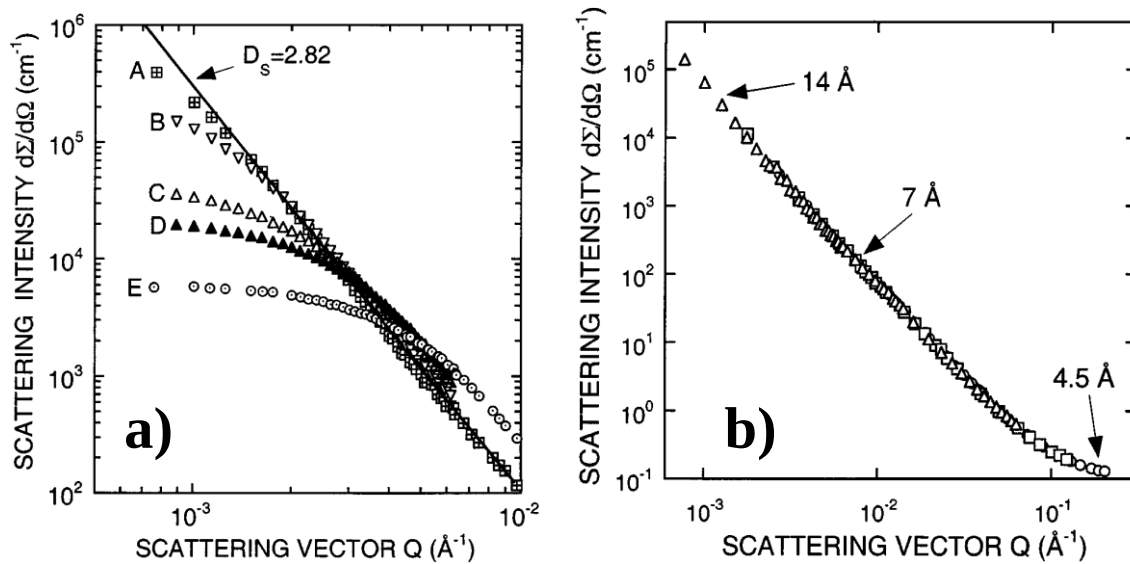


Fig. 2.23: Courbes de diffusion de neutrons aux petits angles par une roche pétrolifère sur la ligne D11 (ILL, Grenoble – France) [137]. (a). Trois épaisseurs différentes à la longueur d'onde $\lambda = 14 \text{ \AA}$: (A): 0.63 mm; (B) 1.20 mm; (C): 3.09 mm; (D): 4.23 mm et (E): 7.4 mm. (b). Un échantillon de 0.1 mm d'épaisseur à différentes longueurs d'onde.

Nous avons ainsi pu, au cours de ce travail de thèse, vérifier l'applicabilité de ces observations à nos données (Fig. 2.22); le domaine des grands vecteurs de diffusion étant la base de l'interprétation des données, nous avons adopté les mêmes considérations et donc expliciter les courbes sans tenir compte de la diffusion multiple.

2.3.3.4. La diffusion de rayons X aux petits angles

2.3.3.4.1. Instrumentation générale

En diffusion de rayons X aux petits angles, la longueur d'onde est généralement de l'ordre de l'angström. Ce qui permet de limiter l'absorption du rayonnement. La collecte des figures de diffusion se fait sur un détecteur plat de bonne résolution spatiale de quelques dizaines de micromètres.

Les rayons X peuvent être produits par une anode en Mo, Cr ou Cu de laboratoire. Mais avec le développement des sources de rayonnement synchrotron, qui ont, entre autres, une forte brillance, une bonne résolution spatiale et énergétique, les expériences de diffusion de rayons X aux petits angles sont de plus en plus demandées dans les sources synchrotron.

La résolution d'un faisceau de rayons X peut être angulaire ou énergétique. L'intensité diffusée par les inhomogénéités est mesurée aux petits angles $\theta \approx \frac{\lambda}{2d}$, d étant la dimension des inhomogénéités mesurées et λ la longueur d'onde. Si l'on veut donc caractériser des inhomogénéités de l'ordre du nanomètre, le vecteur de diffusion $q \approx \frac{4\pi\theta}{\lambda}$ sera de l'ordre de 10^{-3} à $10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. La diminution de l'ordre de grandeur de q peut se faire en augmentant légèrement λ . L'erreur sur la valeur de q (ou de θ) limite la valeur minimale accessible pour q . Elle dépend en général de l'incertitude sur la longueur d'onde puisque :

$$\Delta q = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta(2\theta) + q \frac{\Delta\lambda}{\lambda} \quad (2.29)$$

La monochromatisation du faisceau est plus importante dans les sources de rayonnement synchrotron que dans les sources de neutrons. L'isolation d'une bande réduite en longueur d'onde du spectre blanc se fait par l'utilisation de monocristaux (monochromateurs); la loi de Bragg $n\lambda = 2d \sin(2\theta)$ permet, en effet, de séparer un faisceau polychromatique en plusieurs faisceaux monochromatiques en faisant varier l'angle d'incidence et la distance interréticulaire d . Dans la pratique, on choisit d'utiliser une famille de plans réticulaires (qui fixe la valeur de d) et plusieurs monocristaux peuvent être associés selon les besoins de l'instrument.

Les systèmes de collimation du faisceau sont un facteur essentiel. La collimation se fait par des systèmes de fentes ("slits") ou de diaphragmes dont l'alignement et l'ajustement permettent de réduire l'erreur sur l'angle de diffusion et le bruit de fond dû à cette incertitude. L'efficacité du détecteur participe aussi à la réduction du bruit de fond. La résolution angulaire du détecteur dépend, en effet, de sa distance à l'échantillon et de son efficacité intrinsèque due au matériau qui le compose. Les détecteurs les plus utilisés sont les CCD (*Charge-Coupled Device*) qui ont un faible bruit de fond et une fréquence d'acquisition élevée grâce aux photodiodes qui les composent.

2.3.3.4.2. La ligne de lumière SWING (SOLEIL, Saint-Aubin – France)

Dans ce travail de thèse, l'expérience de diffusion de rayons X aux petits angles a été faite sur la ligne SWING du synchrotron Soleil.

Nous avons utilisé un faisceau monochromatique de 15 keV (0.8 Å), sélectionné par un monochromateur à double cristal de Si(111). Un flux de l'ordre d'environ 10^{11} ph/s nous a

permis de réduire les temps d'acquisition à environ quelques millisecondes et de minimiser l'absorption par l'échantillon.

Le détecteur utilisé est du type CCD AVIEX (PCCD170170) d'une dimension de $170 \times 170 \text{ mm}^2$ avec des pixels de $43 \text{ }\mu\text{m}$. Sa sensibilité élevée, couplée à une bonne résolution spatiale, explique la bonne qualité des diffractogrammes acquis en diffusion de rayons X aux petits angles. Il peut être déplacé dans un tube sous vide long de 7 m. Nous avons utilisé une distance échantillon – détecteur de 6 m. Ce qui a permis de couvrir une gamme de q de 1.8×10^{-3} à $0.1 \text{ }\text{\AA}^{-1}$. A l'entrée du détecteur, une plateforme mobile en xyz permet une adaptation des différents environnements de l'échantillon. Nous avons ainsi pu monter un support pour la cellule à enclume de diamant pendant nos expériences (Fig. 2.24).

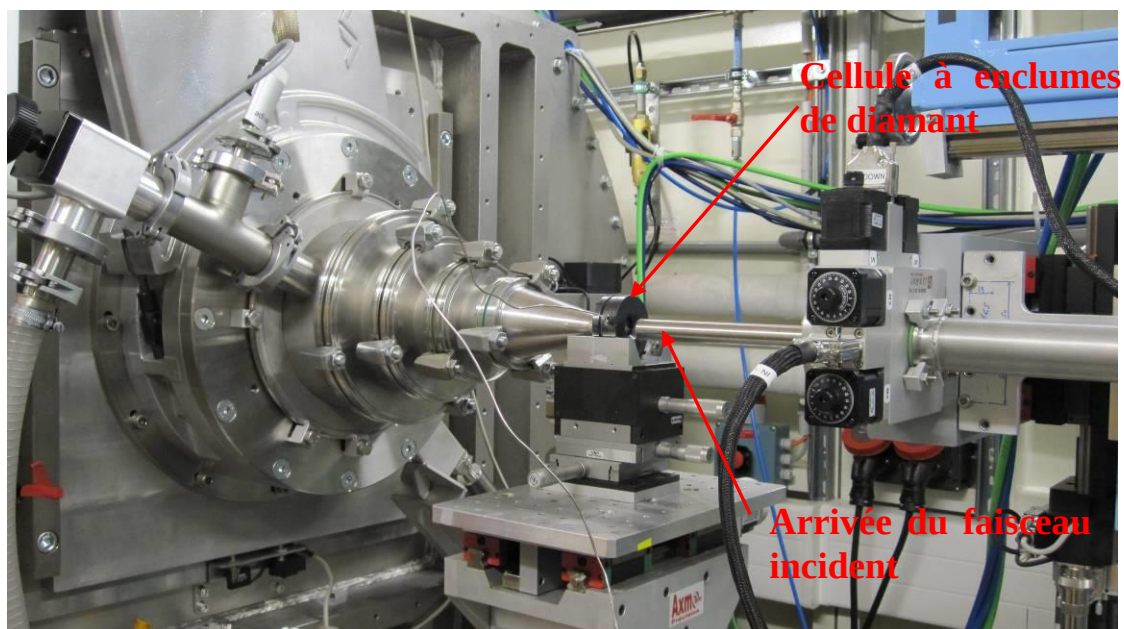


Fig. 2.24: Photo de la ligne SWING pendant l'expérience. La cellule à enclumes de diamant est montée entre l'arrivée du faisceau et l'entrée du tube contenant le détecteur.

2.3.3.5. La diffusion de neutrons aux petits angles

2.3.3.5.1. Instrumentation générale

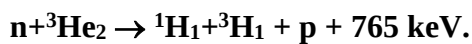
Les schémas de principe des installations se ressemblent en diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles. On trouve cependant des spécificités en diffusion de neutrons. Les neutrons utilisés en diffusion aux petits angles sont thermalisés pour avoir des longueurs d'onde de l'ordre de 1 à $10 \text{ }\text{\AA}$. La longueur d'onde du neutron est, en effet, donnée par $\lambda = h / mv$ où h est la constante de Planck, m et v étant la masse et la vitesse du neutron. Si on

relie la vitesse à l'agitation thermique, on trouve facilement que $\lambda = (h^2 / 3mkT)^{1/2}$ où k est la constante de Boltzmann et T la température du modérateur. Une longueur d'onde de 6 Å correspondrait donc, par exemple, à une température du modérateur de 17.6 K.

Un réacteur produit des neutrons rapides qui seront thermalisés par le modérateur et des rayons gamma. Un filtrage est donc nécessaire pour sélectionner une gamme de neutrons thermiques. En général la condition de Bragg permet, avec un matériau d'une grande distance réticulaire d'éliminer les neutrons dont la longueur d'onde est inférieure à un seuil λ_0 fixé. Les neutrons avec une longueur d'onde $\lambda > \lambda_0$ satisfont la condition de Bragg et sont donc réfléchis tandis que les neutrons avec $\lambda < \lambda_0$ traversent le matériau.

En diffusion de neutrons aux petits angles, on utilise de grandes longueurs d'onde. Il est difficile de trouver un monochromateur de paramètre λ . La monochromatisation en diffusion de neutrons aux petits angles se fait plutôt par un sélecteur de vitesse. C'est généralement un cylindre comportant des sillons hélicoïdaux; la rotation à une vitesse choisie permet de faire passer les neutrons ayant une vitesse précise (Fig. 2.25).

Les neutrons diffusés par l'échantillon sont collectés sur un détecteur dans des tubes remplis de gaz (^3He , BF_3). Il existe aussi d'autres types de détecteurs à base de scintillateurs (le composé phosphorescent ZnS:Ag est souvent associé à ^6LiF qui sert comme convertisseur). La détection se fait grâce aux réactions nucléaires créées par le neutron dans le gaz. Par exemple pour un détecteur rempli de ^3He , on aura une réaction nucléaire du type:



Les détecteurs sont bidimensionnels et mesurent la variation d'intensité en fonction de l'angle de diffusion. Pour couvrir une large gamme d'angles de diffusion, la distance échantillon-détecteur est souvent variable pour une longueur d'onde fixe dans les sources continues. Dans les sources pulsées, c'est plutôt la longueur d'onde qui varie tandis que la géométrie est fixe.

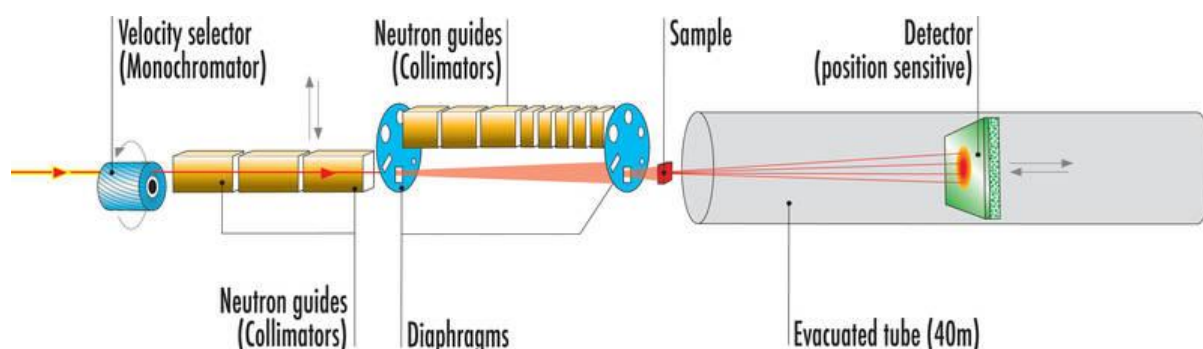


Fig. 2.25: Schéma du de la ligne de diffusion de neutrons aux petits angles D11 (ILL, Grenoble)

Un système de collimation entre le monochromateur et l'échantillon est constitué de guides de neutrons et de diaphragmes. La forme du faisceau incident est déterminée par le diaphragme situé avant l'échantillon. La distance entre l'échantillon et l'entrée du tube contenant le détecteur doit être réduite pour minimiser le bruit de fond dû à la diffusion des neutrons par les particules de l'air ambiant, et l'absorption par l'hydrogène de l'air.

2.3.3.5.2. Les instruments de diffusion de neutrons aux petits angles utilisés dans ce travail

a. La ligne D11 (ILL, Grenoble – France)

Parmi les instruments dédiés à la caractérisation des structures de grandes dimensions ("Large Scale Structures"), la ligne D11 à l'ILL permet d'avoir les plus grandes distances entre l'échantillon et le détecteur: jusqu'à 40 mètres (Fig. 2.26). Ceci nous a permis de couvrir des gammes de q entre $2.25 \cdot 10^{-3}$ et $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à des dimensions accessibles des pores entre de 1 et 270 nanomètres.

Nous avons caractérisé in situ la porosité du joint matricé sous pression sur la ligne D11. La longueur d'onde du faisceau incident, qui a 5 mm de diamètre, est choisie grâce à un sélecteur de vitesse situé avant les guides de collimation. Nous avons utilisé une longueur d'onde de $4.15 \text{ \AA}$ qui offrait un bon compromis entre la transmission de l'échantillon et la gamme de tailles de pores sondée. La faible transmission de l'échantillon pour les grandes longueurs d'onde aurait, en effet, allongé considérablement les temps d'acquisition. La transmission à $4.15 \text{ \AA}$ était d'environ 0.25.

Le collimateur est composé d'un ensemble de guides mobiles en verre. Ce qui permet de changer aussi la longueur de collimation en fonction de la divergence de faisceau requise.

Un support spécifique a permis d'adapter la cellule de pression aux installations (Fig. 2.26). Elle a été montée à l'entrée du détecteur et protégé par une plaque de cadmium pour éviter l'activation de l'acier par le faisceau.

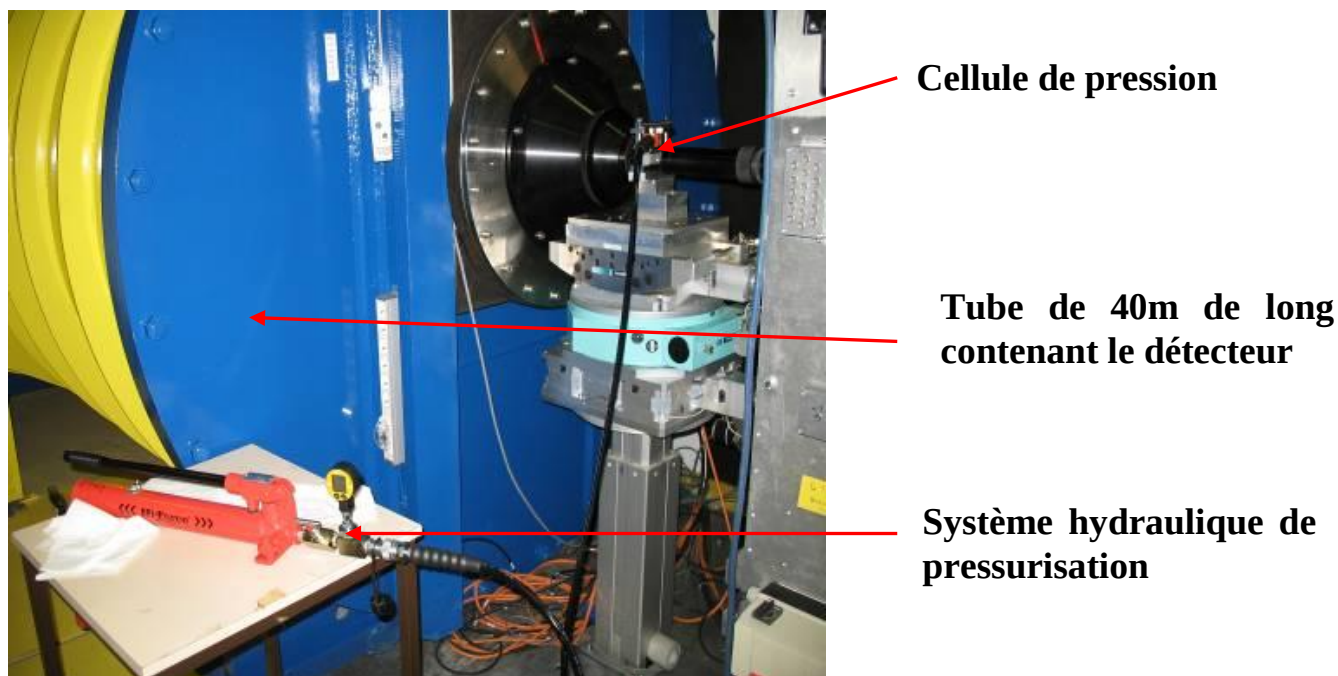


Fig. 2.26: Photo du système de pression installé sur la ligne D11 (ILL).

La ligne D11 a été rénovée depuis 2009. Le nouveau détecteur à ^3He permet d'obtenir des figures de diffusion d'excellente qualité grâce à un taux de comptage atteignant 950 000 coups/s. Les acquisitions, lors de nos expériences, ont été faites à trois distances différentes (1.2, 8 et 39 mètres) entre le détecteur et l'échantillon correspondant à trois gammes de l'angle de diffusion. La Fig. 2.27 montre un diffractogramme collecté sur la ligne D11 sur lequel des secteurs ombragés montrent les zones sur lesquelles l'application d'un masque permettant de faire des moyennes sectorielles.

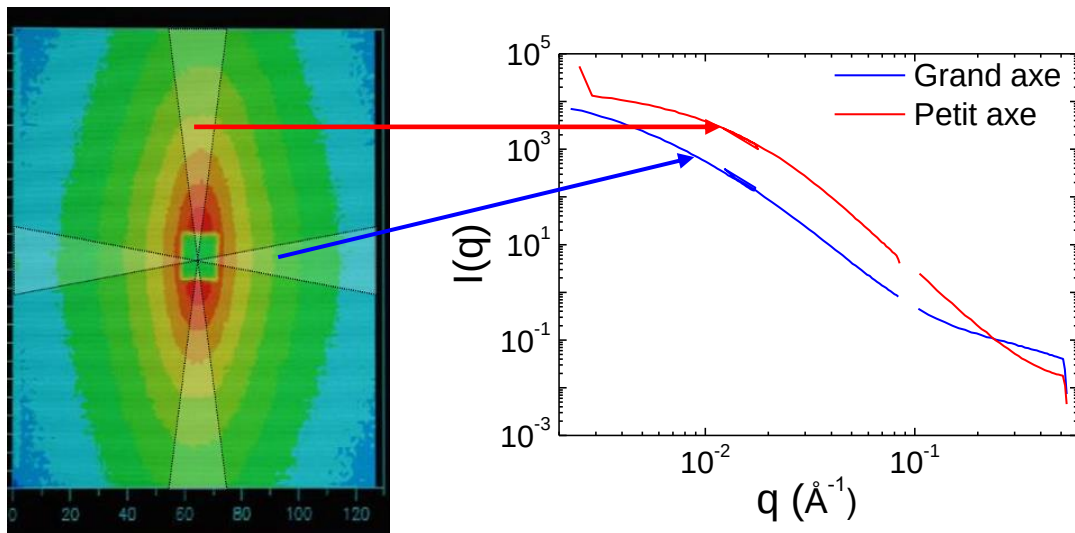


Fig. 2.27: Diffractogramme de diffusion de neutrons aux petits angles du graphite expansé (joint matricé). Les secteurs ombragés indiquent la partie sur lesquelles se font la moyenne de l'intensité diffusée, le reste du diffractogramme étant masqué. Les courbes de l'intensité diffusée correspondant au moyennes sectoriel suivant les axes des pores sont montrées à droite.

L'aire sensible du détecteur a une dimension de $96 \times 96 \text{ cm}^2$ avec des pixels de $7.5 \times 7.5 \text{ mm}^2$. Pour des diffractogrammes isotropes, l'intensité diffusée en fonction du module du vecteur de diffusion est une moyenne radiale. Mais nos diffractogrammes étant anisotropes et elliptiques, les intensités ont été moyennées suivant les deux axes de l'ellipse avec une ouverture angulaire de 30° . Cette méthode connue [56,138–140] de traitement des données tient compte de l'anisotropie des hétérogénéités. Une description détaillée du processus informatique pour de tels cas est donnée dans le manuel informatique rédigé à l'ILL [140] et dans la présentation de PAsiNET au LLB [126].

Pour la normalisation des données, le vanadium était le matériau standard avec lequel la contribution de l'installation dans l'intensité mesurée a pu être déterminée et soustraite.

Le traitement des données s'est fait grâce un ensemble de codes écrits à l'ILL. Nous avons utilisé en particulier les codes décrits pour le traitement des figures anisotropes [140].

b. La ligne PAXE (LLB, Saclay – France)

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles sur la vermiculite et le graphite expansé (joint plat) ont été réalisées en grande partie sur le diffractomètre PAXE du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) (Saclay, France). PAXE est un des spectromètres de

diffusion aux petits angles du LLB où les détecteurs étaient jusque-là au BF_3 . Le détecteur de PAXE avait une dimension de $64 \times 64 \text{ cm}^2$ comportant 4000 pixels de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Il est mobile à l'intérieur d'un tube sous vide d'une longueur de 6 m. Nous avons utilisé deux distances échantillon-détecteur de 0.8 et 5 m. Ce qui nous a permis de couvrir une gamme de q de $6.5 \cdot 10^{-3}$ à $0.18 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à des dimensions accessibles de 4 à 100 nanomètres. La collimation s'est faite aussi grâce à un ensemble de guides mobiles permettant d'adapter la longueur de collimation à la divergence requise. À l'entrée du collimateur se trouve un sélecteur de vitesse qui détermine la longueur d'onde des neutrons incidents. Nous avons utilisé un faisceau de neutrons de longueur d'onde $6 \text{ \AA}$ et de diamètre 7 mm compatible avec les dimensions de la cellule de pression.

Comme sur D11 (ILL), la cellule de pression était montée à la position des échantillons (Fig. 2.28).



Fig. 2.28: Photo de la cellule de pression installée sur PAXE pendant une expérience.

Les données ont été traitées grâce au programme PAsiNET créé au LLB [126] pour le traitement des données de diffusion de neutrons aux petits angles. Les mêmes procédures qu'à l'ILL ont été suivies pour moyenner les diffractogrammes elliptiques obtenus suivant des secteurs angulaires de 30° .

Nous avons utilisé le plexiglass comme matériau standard pour la normalisation des données.

c. La ligne TPA (LLB, Saclay – France)

Pour pouvoir caractériser une gamme de pores au-delà de la centaine de nanomètres, nous avons réalisé des expériences de diffusion de neutrons aux très petits angles. Le diffractomètre TPA du LLB est spécialement conçu pour permettre justement d'accéder à des dimensions de plusieurs centaines de nanomètres. Il permet d'atteindre des moments de transfert de l'ordre de $10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ (des dimensions de l'ordre du μm). Un article de Brûlet et al. [141] est consacré à la description de ce spectromètre. Au lieu d'un seul faisceau collimaté jusqu'à l'échantillon, le principe de TPA est d'utiliser 11 masques parfaitement alignés pour avoir plusieurs centaines de faisceaux de neutrons de diamètre d'environ 1 mm et convergents vers un même point du détecteur. Le monochromateur est un système de double miroir intégré dans le collimateur précédant les masques (Fig. 2.29). Nous avons utilisé des neutrons de longueur d'onde 6 Å. TPA est équipé d'un détecteur Image Plate de la société MAR Research, de haute résolution de 2300*2300 pixels de 0.15*0.15 mm², placé à 6 m de l'échantillon. Il est situé dans un tank rempli d'hélium en légère surpression afin d'éviter l'absorption par l'hydrogène de l'air.

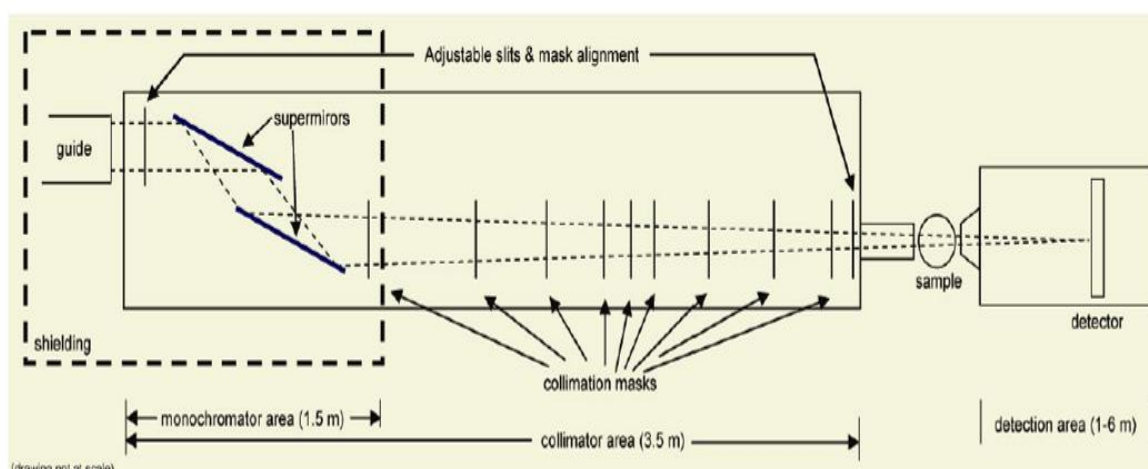


Fig. 2.29: Schéma du diffractomètre TPA.

Partie III - Résultats et discussions

3.1. Étude de la structure cristalline des matrices sous pression.	99
3.1.1. Evolution structurale de la matrice graphitique sous pression.	99
3.1.1.1. Évolution sous haute pression des bandes Raman	100
3.1.1.2. Influence du milieu transmetteur de pression	105
3.1.1.3. Bandes haute pression et apport de la simulation: le Carbone Z	108
3.1.2. Étude de la structure cristalline de la vermiculite sous pression.....	113
3.2. Étude de la porosité sous pression	117
3.2.1. Diffusion de neutrons aux petits angles par le graphite expansé sous pression ...	117
3.2.1.1. <i>Compression axiale: graphite expansé comprimé ("joint plat")</i>	117
a. Résultats de la diffusion aux petits angles obtenus sur PAXE (LLB).....	118
b. Mesures complémentaires	128
3.2.1.2. <i>Compression longitudinale: graphite flexible comprimé ("joint matricé")</i> ..	129
a. Résultats de la diffusion aux petits angles obtenus sur la station D11 (ILL)	131
b. Mesure complémentaire	137
3.2.1.3. <i>Conclusion</i>	137
3.2.2. Diffusion de rayonnement aux petits angles par la vermiculite expansée	140
3.2.2.1. <i>Influence de la pression de mise en forme; étude in situ sous pression</i>	140
3.2.2.2. <i>Influence de la température</i>	148
a. Influence de la température de mise en forme.....	148
b. Influence de la température de recuit	150
3.2.2.3. <i>Conclusion</i>	153

Partie III - Résultats et discussions

3.1. Étude de la structure cristalline des matrices sous pression.

3.1.1. Evolution structurale de la matrice graphitique sous pression.

Les propriétés physiques des échantillons de graphite expansé résultent des propriétés intrinsèques à la matrice de graphite et des propriétés dues à la structure poreuse. Dans cette partie, nous chercherons à avoir une meilleure compréhension de l'évolution de la structure cristalline de la matrice sous pression. La structure cristalline du graphite a été étudiée sous haute pression, par spectroscopie Raman. Nous avons aussi étudié l'influence du désordre à l'échelle cristalline sur les évolutions structurales en utilisant des échantillons de graphite monocristallin, de graphite pyrolytique (HOPG) et de graphite flexible.

Tous les échantillons ont été étudiés par spectroscopie Raman dans une cellule à enclumes de diamant (Fig. 2.8) équipée d'une membrane gonflable. La pression maximale était de 35 GPa. Les expériences ont été faites en majorité avec le système de spectroscopie Raman de l'équipe "*Conditions extrêmes et métastabilité*", mais aussi quelques fois, en utilisant le système LabRam®HR800 de fabrication Jobin-Yvon au Laboratoire des Sciences de la Terre (LST) de l'École Normale Supérieure de Lyon.

La pression dans la chambre de compression était mesurée en utilisant la fluorescence du rubis. Pour comprendre aussi l'influence de l'environnement de l'échantillon sous pression, nous avons utilisé deux milieux transmetteurs de pression différents: l'huile de paraffine et l'argon. L'argon se solidifie autour de 1.3 GPa [142], mais les conditions restent relativement hydrostatiques en comparaison avec l'alcool ou la paraffine solidifiés [143]. Cependant, les atomes d'argon peuvent s'infiltrer (dans la mesure où leur taille le permet) dans les défauts de l'échantillon. La paraffine, par contre, comme hydrocarbure saturé, est constituée de chaînes linéaires carbonées. Des possibilités d'intercalations sont faibles par rapport à l'argon.

Il y a eu de nombreuses et récentes publications sur la structure cristalline de la phase haute pression du graphite. En effet, depuis les travaux expérimentaux de Mao et al. [39] suivis des études théoriques de Li et al. [144], l'existence d'une phase haute pression dans le

graphite, avant 20 GPa et dont la structure cristalline n'a pas encore été identifiée, a suscité plusieurs études essentiellement théoriques. Nous avons mené des expériences de spectroscopie Raman qui ont abouti à des résultats non encore observés. Cette découverte a motivé une collaboration avec un groupe de théoriciens, ce qui nous a permis de proposer une nouvelle structure pour la phase haute pression du graphite. Ces résultats seront présentés et discutés dans les paragraphes qui suivent.

3.1.1.1. Évolution sous haute pression des bandes Raman.

Le spectre Raman du graphite est dominé par les bandes G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) et 2D ($\sim 2700\text{ cm}^{-1}$). La bande D ($\sim 1400\text{ cm}^{-1}$) due aux défauts dans le graphite ne sera pas étudiée sous haute pression car son observation est gênée par l'intensité, beaucoup plus élevée, du signal du diamant ($\sim 1330\text{ cm}^{-1}$).

Cette partie présente, de façon originale, l'évolution de bandes Raman apparaissant uniquement sous pression à des fréquences inférieures à 1300 cm^{-1} .

L'évolution de la bande G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) avec la pression (Fig. 3.1) présente la même allure pour tous les échantillons.

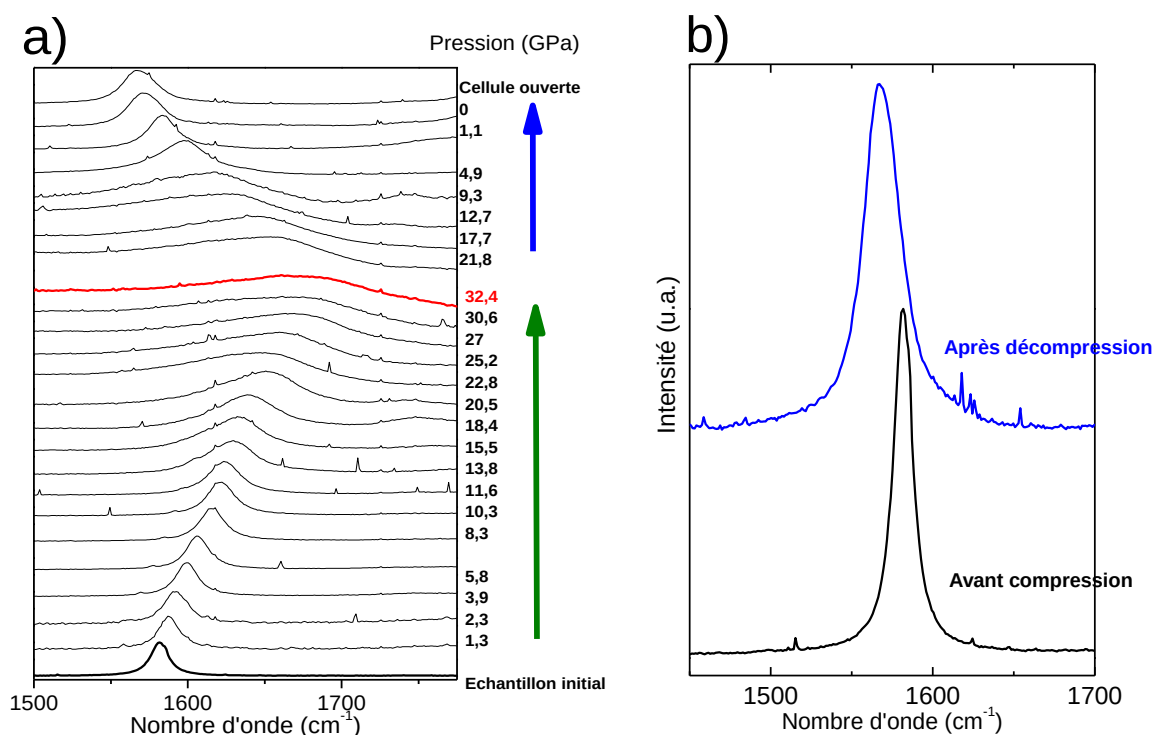


Fig. 3.1: a). Évolution de la bande G du graphite pyrolytique (HOPG) dans l'argon avec la pression, pendant la compression et pendant la décompression. b). Bande G avant et après le cycle de compression/décompression.

Un ajustement de ces spectres nous a permis d'extraire, à chaque pression, la position et la largeur de la bande G. Les ajustements ont été faits à l'aide du logiciel Fityk. Théoriquement, les bandes Raman d'un matériau ordonné ont un profil lorentzien, la diffusion ayant essentiellement un caractère temporel. Mais, dans nos expériences sous pression, une contribution spatiale doit être associée; cela se traduit par l'association d'un profil gaussien. Nous avons utilisé pour nos spectres, le profil de Voigt qui combine les profils lorentzien et gaussien. Cela est sans doute dû à la contribution des contraintes et au désordre initial ou à celui créé sous pression dans le matériau.

Avec l'augmentation de la pression, la position de la bande G évolue vers des fréquences plus grandes (Fig. 3.1.a et 3.2.a). Cette évolution de la position est concomitante à un élargissement de la bande. Elle est souvent interprétée de manière consensuelle comme un renforcement des liaisons covalentes avec la pression, à la manière d'un oscillateur harmonique. Nous pouvons observer trois régimes dans l'évolution de la position de la bande G (Fig. 3.2.a) pour les trois types de graphite étudiés. On constate deux régimes d'évolution : une augmentation rapide dans les domaines 0 – 10 GPa et 23 – 33 GPa et au milieu, entre 11

et 20 GPa, une augmentation plus lente. Le Tableau 3.1 montre les coefficients obtenus pour les trois régions.

En faisant un ajustement linéaire des graphes, entre 0 et 10 GPa, obtenus par Hanfland et al. [37] qui ont utilisé du graphite monocristallin, on obtient une pente de $4.5 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$. Nicolle et al. [145] ont obtenu une valeur comparable de $4.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ sur un échantillon comportant trois couches de graphène qu'ils rapprochèrent du graphite HOPG. Le milieu transmetteur de la pression utilisé dans ces deux études est un mélange méthanol-éthanol qui reste hydrostatique jusqu' autour de 9 GPa. Nous obtenons, dans nos expériences, une pente de $4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ en utilisant l'argon comme milieu transmetteur de la pression et de $4.7 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ en utilisant l'huile de paraffine. La pente obtenue sur l'évolution de la bande G est légèrement moins élevée quand l'argon a été utilisé comme milieu transmetteur de pression dans nos expériences. Cette différence pourrait avoir son origine dans la solidification de l'argon vers 1.3 GPa [142], alors que l'alcool se solidifie vers 9 GPa. Cette observation montre l'importance du milieu transmetteur de la pression que nous avons étudiée en répétant les expériences avec l'huile de paraffine. Les résultats seront discutés dans la section suivante.

Après décompression, on constate que la bande G revient vers sa position initiale. La position est même légèrement inférieure à celle de l'échantillon de départ et la largeur plus grande (Fig. 3.1.b). La reconversion de la phase haute pression en graphite, lors de la décompression, s'accompagne probablement d'une création de défauts, comme cela a déjà été observé après une compression de graphite polycristallin à 73 GPa [146].

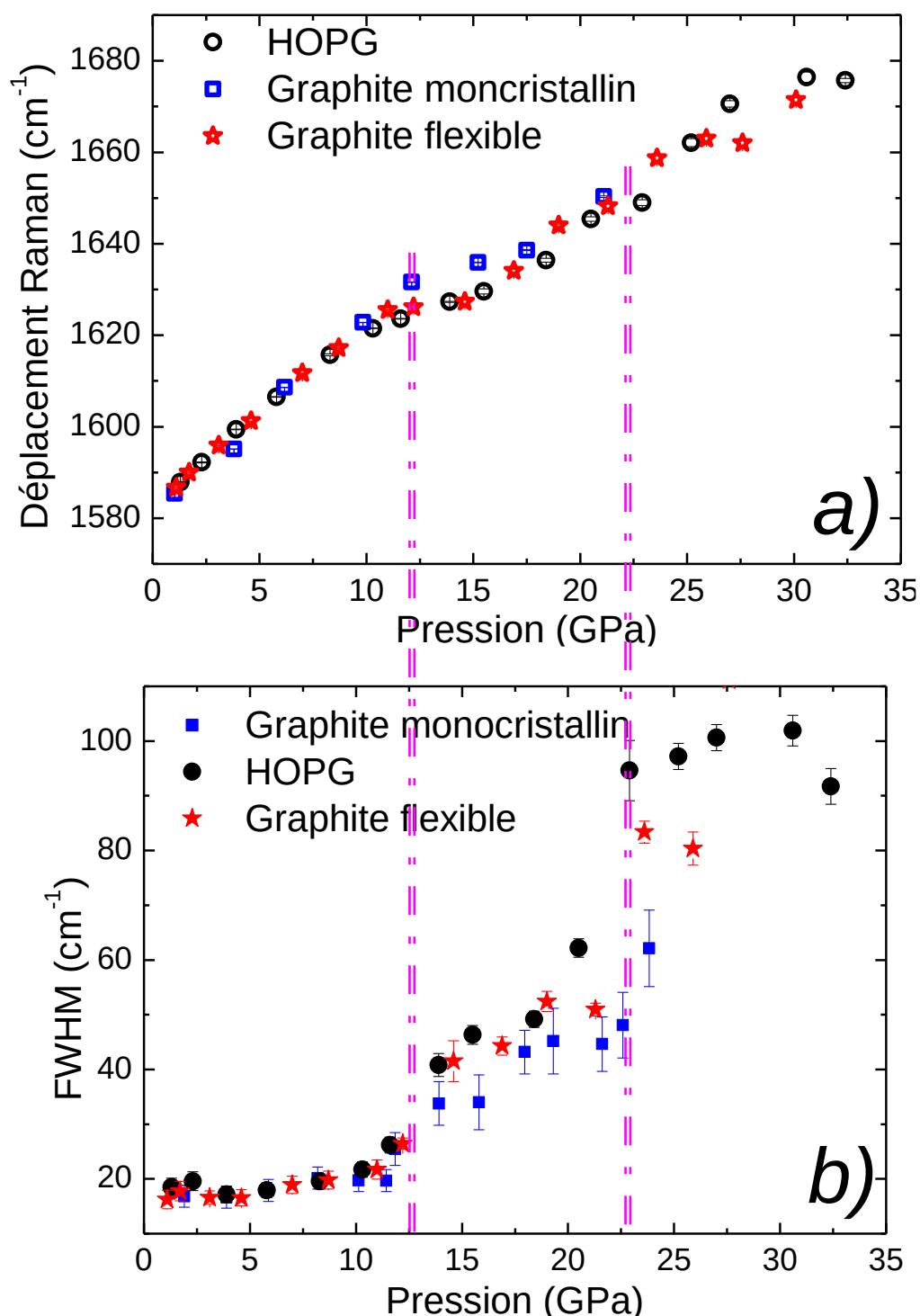


Fig. 3.2.a: Évolution de la position de la bande G en fonction de la pression mesurée sur trois échantillons: graphite HOPG, graphite monocristallin et graphite flexible.

Fig. 3.2.b: Évolution de la largeur de la bande G à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la pression mesurée sur trois échantillons: graphite HOPG, graphite monocristallin et graphite flexible. L'argon est le milieu transmetteur de pression utilisé.

	0 – 10 GPa	11 – 20 GPa	20 – 30 GPa
Pente (cm ⁻¹ / GPa)	4.0 ±0.1	1.5± 0.4	2.7± 0.1

Tableau 3.1: Pentas de l'évolution de la position de la bande G des trois échantillons de graphite dans les trois domaines de pression mentionnées en utilisant l'argon comme milieu transmetteur de la pression.

Les études sur le graphite [37,40,41,147] s'accordent sur le fait qu'à haute pression, il y a une diminution de la proportion de liaisons sp² en faveur de liaisons sp³; ce serait le facteur principal qui favorise l'élargissement de la bande G. Le diamant hexagonal ("*diamond-like graphite*") a été souvent présenté comme la première phase du graphite sous pression autour de 14 GPa [37,38,40]. Le diamant cubique n'apparaît qu'à des pressions plus hautes que les nôtres [38] (à partir de 40 GPa).

Dans la littérature, les transitions de phases dans le graphite sont observées suivant différents critères liés aux techniques de caractérisation. En accord avec les études ayant utilisé la spectroscopie Raman, nous avons analysé l'évolution de la largeur des bandes Raman pour déterminer la transition de phase. On observe une augmentation de la largeur avec la pression, avec la présence de deux sauts importants qui s'étalent dans un domaine de pression de quelques GPa: le premier saut entre 11 et 15 GPa et le deuxième entre 22 et 25 GPa. Ces domaines de changement de la largeur correspondent aux pressions d'inflexion de la position de la bande G. L'augmentation de la largeur (Fig. 3.2.b) peut avoir différentes explications. L'élargissement peut être dû aux instruments [148] ou à l'échantillon (la présence de défauts, la taille des particules, les contraintes ou le dopage chimique) [149]. Divers phénomènes liés à la pressurisation de l'échantillon ont été évoqués; les analyses aux rayons X d'échantillons ont permis de noter des changements de structures cristallographiques [38–40,144] dans les domaines de pression correspondant à un fort élargissement de la bande G. Les phases haute pression du graphite (expérimentales ou théoriques) proposées dans la littérature, sont toutes constituées de liaisons sp³. Le domaine de pressions de transition entre 10 et 20 GPa correspondant à l'élargissement de la bande G, l'explication de cet élargissement comme étant essentiellement due à la disparition des liaisons sp² au profit de liaisons sp³ est plausible, même si des contributions additionnelles (transitions dans le milieu transmetteur de pression par exemple) peuvent s'ajouter.

Les trois échantillons présentent des degrés de désordre, caractérisé par leur mosaïcité, bien distincts. Le graphite monocristallin est l'échantillon le plus ordonné tandis que le graphite

flexible est le plus désordonné avec une mosaïcité centrée autour de 7.5° . Le graphite HOPG, avec une faible mosaïcité de 0.3° maximum, est beaucoup plus ordonné que le graphite flexible.

On peut noter que malgré ces degrés de désordre structural différents, de 0.3° pour le graphite HOPG à 7.5° pour le graphite flexible, les évolutions sous pression des spectres Raman des trois échantillons, dans l'argon comme milieu transmetteur de la pression, présentent des similitudes. Nous avons refait les expériences précédentes en utilisant l'huile de paraffine comme milieu transmetteur de la pression. Dans ce cas, l'évolution des bandes Raman diffère, après 7 GPa, suivant l'échantillon (Fig. 3.3). Dans le paragraphe suivant, nous essayerons de comprendre ces différences dues au milieu transmetteur de pression par une analyse plus détaillée des spectres en lien avec le comportement sous pression du milieu transmetteur de pression utilisé.

3.1.1.2. Influence du milieu transmetteur de pression.

L'huile de paraffine est composée de chaînes saturées d'environ 13 atomes de carbone. Il est donc peu probable que des phénomènes d'intercalation se produisent. La transition vitreuse entre 5 et 7 GPa [150] accentue sans doute encore plus cette difficulté d'intercalation.

Les Fig. 3.3 et 3.4 montrent l'évolution obtenue pour la position de la bande G et la largeur respectivement.

Dans les expériences faites avec l'argon comme milieu transmetteur de pression, l'élargissement de la bande G commence à la même pression pour les trois échantillons. L'utilisation de la paraffine montre des comportements différents dans l'évolution de la bande G pour les trois échantillons (Fig. 3.3 et 3.4). Il y a donc clairement une influence du milieu transmetteur de pression dans l'évolution de la structure cristalline du graphite sous pression. L'exemple du graphite monocristallin (Fig. 3.4.b) montre que l'élargissement commence à plus basse pression lorsqu'on utilise l'argon (vers 7 GPa au lieu de 10 GPa).

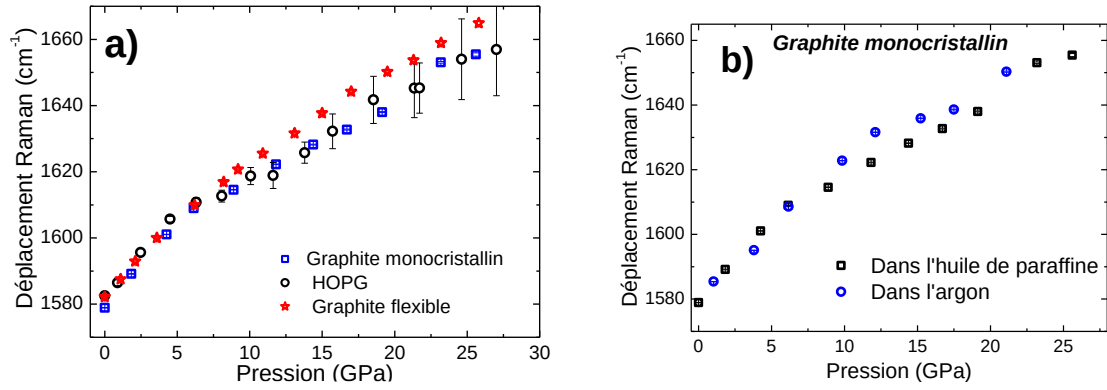


Fig. 3.3:a). Évolution de la position de la bande G en fonction de la pression dans l'huile de paraffine. b). Évolution de la position de la bande G du graphite monocristallin en fonction de la pression dans l'argon et dans l'huile de paraffine.

	0 – 7 GPa	7 – 30 GPa
Pente ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	4.7 ± 0.1	Graphite flexible: 2.9 ± 0.1 HOPG: 2.4 ± 0.1 Graphite monocristallin: 2.5 ± 0.1

Tableau 3.2: Pentés de l'évolution de la position de la bande G des trois échantillons de graphite avant et après 7 GPa dans l'huile de paraffine.

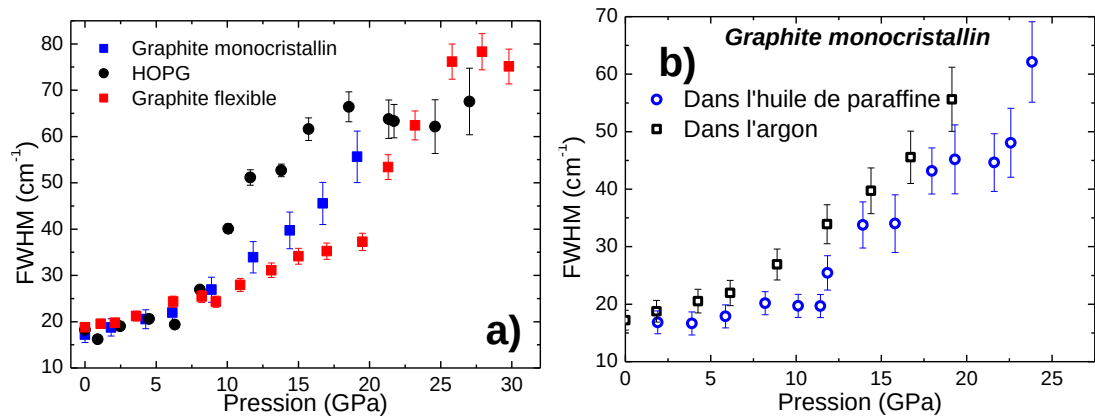


Fig. 3.4: a).Évolution de la largeur de la bande G à mi-hauteur (FWHM) en fonction de la pression dans la paraffine. b). Évolution de la largeur de la bande G à mi-hauteur (FWHM) du graphite monocristallin en fonction de la pression dans l'argon et dans l'huile de paraffine.

L'évolution de la bande G est la même pour les trois échantillons jusqu'à 6-7 GPa. À partir de 8 GPa, la position de la bande évolue différemment suivant l'échantillon; l'évolution est plus rapide dans le graphite flexible. Le changement entre 7 et 8 GPa coïncide avec la transition vitreuse de l'huile de paraffine. Nous n'observons pas les mêmes changements dans l'évolution de la bande G que nous avons observée en utilisant l'argon, et cela pourrait s'expliquer par un effet des contraintes non hydrostatiques dans le cas de l'huile de paraffine. Dans le domaine hydrostatique de l'huile de paraffine, l'évolution de la position de la bande G suit une pente de $4.7 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, comparable aux valeurs de pentes trouvées dans les études faites avec l'alcool [37,145].

Dans nos deux séries d'expériences, on constate, entre 0 et 7 GPa, une évolution moins rapide de la position de la bande G dans l'argon par rapport à l'huile de paraffine. Il y a, probablement dans l'huile de paraffine (comme dans l'alcool) un effet de contraintes supplémentaires par rapport à l'argon.

Autour de 7-8 GPa, on constate des disparités entre les trois échantillons dans l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la bande G (Fig. 3.4). Les trois types de graphite se différencient comme décrit précédemment par leur nano et microstructure. Une complexification des contraintes pourrait être liée à la solidification du milieu transmetteur de pression à l'intérieur des pores ouverts par exemple ou à la génération de contraintes plus complexes. Il y a donc suivant la mosaïcité une interaction plus complexe avec le milieu transmetteur de pression, qui pourrait augmenter la stabilité du matériau, si l'on se base sur le critère d'élargissement de la bande G.

L'insertion d'espèces étrangères comme les atomes d'argon entre les cristallites (dans le graphite flexible ou dans le graphite HOPG) pourrait modifier la répartition des contraintes.

En conclusion, l'analyse de l'évolution de la position et de la largeur à mi-hauteur de la bande G montre respectivement un comportement élastique et une stabilité comparable, jusqu'à 7 GPa, pour les trois types de graphite quel que soit le milieu transmetteur de pression. Dans l'argon, nous observons des changements dans l'évolution du signal Raman entre 10-12 GPa et entre 20-25 GPa indépendamment de l'échantillon étudié. Dans l'huile de paraffine, la différenciation du comportement observé suivant l'échantillon à partir de 7 GPa, qui correspond à la pression de transition vitreuse de l'huile de paraffine, nous amène à suspecter un effet de contraintes non uniformes lié à la nano et microstructure.

3.1.1.3. Bandes haute pression et apport de la simulation: le Carbone Z.

Depuis l'étude de Zhao et al. [41], l'identité de la phase intermédiaire du graphite sous pression est redevenue la question essentielle des études sous pression du graphite. Plusieurs études se sont inspirées des expériences de Mao et al. [39], reprenant l'ajustement des diffractogrammes de rayons X pour essayer de proposer des phases théoriquement possibles. L'apport de la simulation a proposé plusieurs solutions: des phases théoriques telles que M-Carbon, de structure monoclinique $C2/m$ [144], le Bct C4, de symétrie cubique centré $I4/mmm$ [151], le T-Carbon, de symétrie cubique $Fd\bar{3}m$ [152], le W-Carbon de symétrie orthorhombique $Pnma$ [153] ont été proposées. Les diffractogrammes obtenus à haute pression peuvent être ajustés en considérant un mélange de graphite et de l'une ou plusieurs phases théoriques proposées. On a plus sûrement un mélange graphite/phase haute pression; ce qui peut rendre plus difficile l'identification de la phase haute pression.

La nouveauté de ce travail de thèse ne se trouve certainement pas dans l'association de l'expérience et de la simulation, mais dans la mise en évidence de bandes Raman qui apparaissent seulement dans le graphite sous haute pression. Nous avons, en effet, mis en évidence la présence de bandes actives sous pression entre 850 et 1200 cm^{-1} , à partir de 10 GPa. Leur interprétation reste sujette à plusieurs hypothèses et nos expériences se poursuivent.

À partir de 10 GPa, de nouvelles bandes Raman apparaissent entre 850 et 1200 cm^{-1} . Nous avons observé à trois endroits différents de l'échantillon (distants d'environ 20 μm) des signaux Raman de fréquences différentes : autour de 1082, 1140, 1160 et 1180 cm^{-1} . La fréquence de la bande observée à 1082 cm^{-1} (Fig. 3.5.a) augmente avec la pression comme la plupart des bandes Raman du graphite observées jusque-là. Les fréquences des autres bandes Raman observées autour de 1140, 1160 et 1180 cm^{-1} (Fig. 3.5.b et 3.5.c) diminuent (de manière inattendue) avec la pression. Il y a donc un affaiblissement ("*softening*") des phonons liés à celles-ci.

Les signaux de fréquences 1160 et 1180 cm^{-1} sont observés à un même endroit de l'échantillon (Fig. 3.5.c) et semblent liés à une levée de dégénérescence d'une bande. À des pressions plus élevées, on observe une nette séparation et une évolution de ces deux dernières vers les basses fréquences.

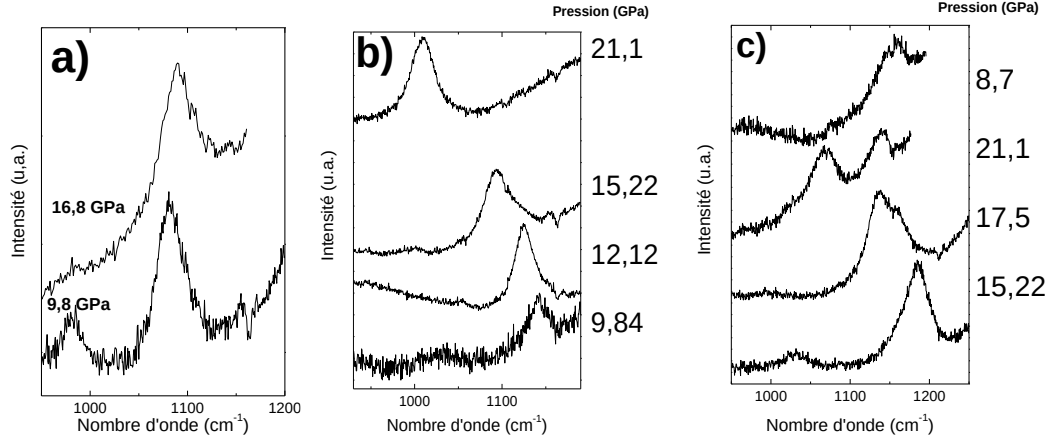


Fig. 3.5: Bandes haute pression du graphite monocristallin dans la gamme de fréquences 850–1250 cm^{-1} correspondant à trois endroits différents de l'échantillon. Le milieu transmetteur de la pression utilisé est l'argon.

Ces signaux, signatures probables de phases haute pression du graphite, sont encore peu connus. La diminution de la fréquence des bandes Raman et leur cinétique méritent d'être étudiées plus en détails; mais ces premières observations apportent sans doute de nouvelles connaissances pour la caractérisation la phase haute pression du graphite.

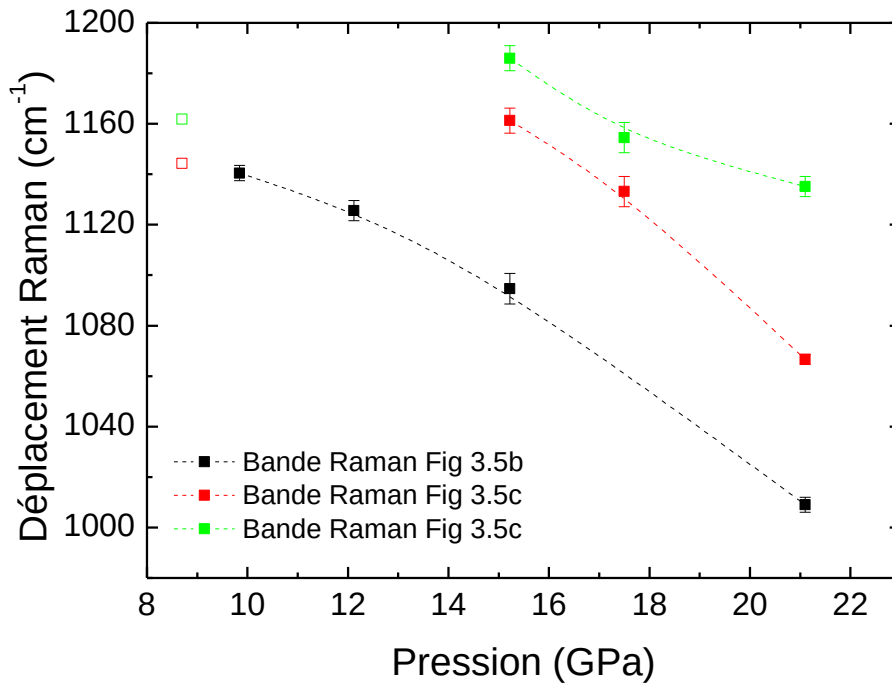


Fig. 3.6: Évolution de la position des bandes haute pression (correspondant aux Fig. 3.5.b et 3.5.c.) observées dans le graphite monocristallin en utilisant l'argon comme milieu transmetteur de la pression. Les symboles vides représentent les positions pendant la décompression.

Ces expériences ne donnent pas encore d'informations précises sur la symétrie de la nouvelle phase haute pression du graphite. Nous avons donc voulu associer à ces expériences la simulation. Les bandes haute pression et la diminution de leur énergie avec la pression observée (Fig. 3.5b 3.5c et 3.6) n'ont pas encore trouvé d'explication théorique ; cependant l'observation d'un mode dont la fréquence augmente avec la pression (Fig. 3.5.a) s'accorde parfaitement avec les prédictions théoriques d'une phase du graphite sous pression. Une recherche systématique des allotropes plausibles du carbone qui pourraient justifier nos observations expérimentales a abouti à une phase orthorhombique $Cmmm$ (Fig. 3.7). À travers la méthode dite "minima hopping" (MHM) [154] (recherche de minima), nous avons trouvé une phase, le Carbone Z (Fig. 3.7) qui, à 10 GPa est plus stable que le graphite, en très bon accord avec nos observations. Il commence à se substituer au graphite à partir de cette pression de 10 GPa et présente une structure purement sp^3 tout en gardant une "mémoire" de l'organisation lamellaire ; ce qui expliquerait la réversibilité de la transition.

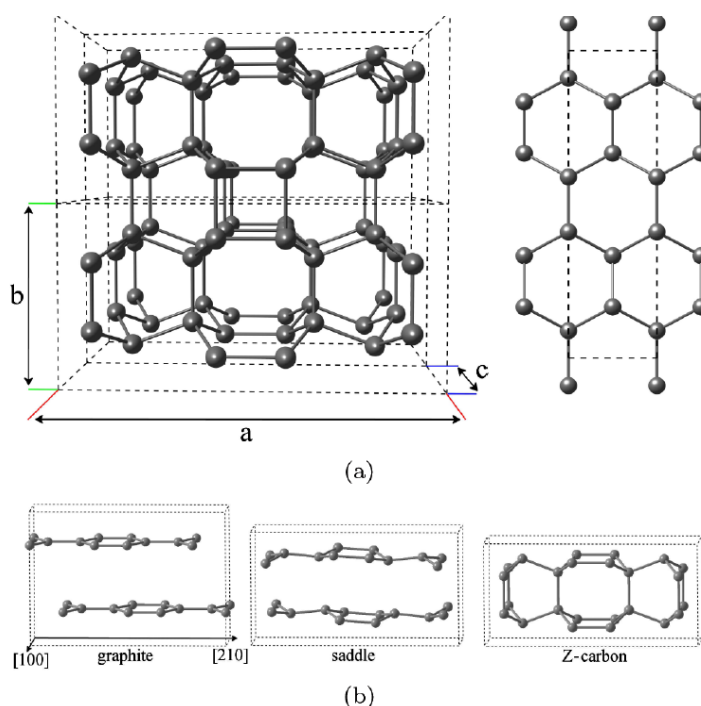


Fig. 3.7: Structure théorique du Carbone Z. (a) Structure du Carbone Z vue sous deux angles différents. Elle révèle quatre ensemble planaires et huit chaînes non-planaires le long de la direction b et les canaux dans la direction c . Les feuilles de graphène initial sont dans le plan a - c . (b) Chemin de transition proposé du graphite vers le Carbone Z.

L'observation expérimentale d'une bande haute pression à 1082 cm^{-1} correspond à une fréquence Raman théoriquement active du Carbone Z, du W-Carbon (orthorhombique $Pnma$) ou du Bct-C₄ (cubique centré) (Fig. 3.8). D'après les calculs, le W-Carbon devient stable à 12.3 GPa [153] et le Bct-C₄ à 18.6 GPa [151]. Les bandes B_{1g} du Bct-C₄ et B_{3g} du W-Carbon sont théoriquement moins probables que la bande A_g du Carbone Z. Seul le Carbone Z est prédit à 10 GPa, correspondant bien à nos observations.

Le Carbone Z semble donc être la phase haute pression du graphite qui correspond le mieux à nos expériences. Son apparition coïncide avec l'élargissement de la bande G du graphite observé expérimentalement à 10 GPa.

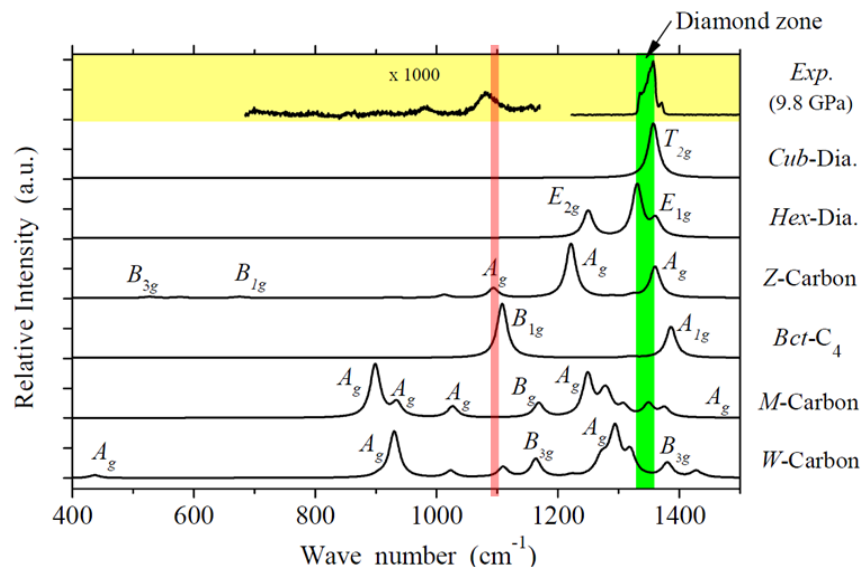


Fig. 3.8: Prédications théoriques de l'activité Raman de six phases haute pression du graphite avec, en superposition, notre observation expérimentale. La simulation reprend les phases proposées dans la littérature dont le Carbone Z (Z-Carbon).

Les nanodiamants pourraient présenter de telles signatures Raman, mais ils restent métastables après leur synthèse à haute pression. Or, nous observons une réversibilité complète de la bande G du graphite dans sa position et sa largeur; ce qui suggère une réversibilité complète de la transition de phase. De tous les allotropes connus du carbone, seuls les diamants cubique et hexagonal sont énergétiquement plus stables à haute pression et à pression ambiante. Il faudra cependant une confrontation de différentes méthodes de calculs, concordantes avec l'expérience pour désigner la phase haute pression du graphite.

Le Carbone Z pourrait, en conclusion, être la phase théorique qui confirme au mieux nos observations expérimentales.

Dans tous les cas, il serait idéal de trouver une confirmation expérimentale autosuffisante et explicite sur l'identification de la phase haute pression du graphite.

Le fait que le Carbone Z ne suffise pas à prendre en compte toutes les bandes haute pression observées indique d'autres possibilités comme un mélange de phases ou une phase ayant une symétrie différente.

3.1.2. Étude de la structure cristalline de la vermiculite sous pression

L'étude de la structure cristalline de la vermiculite sous haute pression avait pour but l'évaluation du module de compressibilité de ce matériau qui n'est pas disponible dans la littérature. On y trouve des modules de compressibilité d'autres silicates (phengite, phlogopite et muscovite), dont les structures peuvent être rapprochées de celle de la vermiculite [62,64,65].

L'évolution de la structure cristalline de la vermiculite sous pression a été étudiée en diffraction de rayons X au centre de diffractométrie Henri Longchambon de l'université Claude Bernard Lyon 1. Le faisceau de rayons X, longueur d'onde $\lambda = 0.71 \text{ \AA}$, est produit par une anode de Molybdène. La mesure de la pression a été faite grâce à la fluorescence du rubis et à la diffraction du chlorure de sodium. Les deux méthodes utilisées simultanément ont permis d'apprécier les conditions hydrostatiques et les gradients de pression dans la chambre de compression.

La poudre de vermiculite expansée (taille moyenne de grain : $2 \text{ }\mu\text{m}$) a été chargée dans une cellule à enclumes de diamant grâce à laquelle la pression a été générée et maintenue. L'augmentation de la pression se faisait par un système de vis. La collecte des données en cellule à enclumes de diamant s'est faite en configuration Debye-Scherrer décrite dans la deuxième partie de cette thèse (Fig. 2.5). L'ajustement des diffractogrammes de poudres s'est fait par la méthode de Rietveld [155] en utilisant le logiciel de calcul GSAS [156,157] (Fig. 3.9).

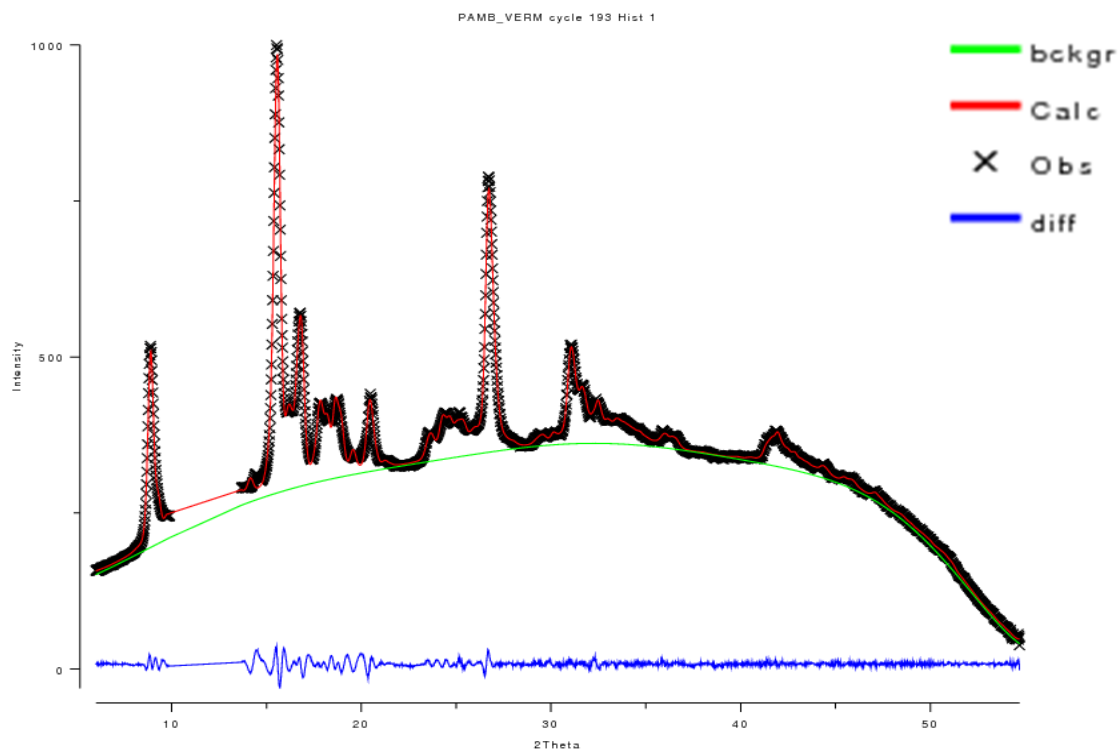


Fig. 3.9: Ajustement par la méthode de Rietveld du diffractogramme de rayons X de la vermiculite à conditions ambiantes. Les différentes parties du graphe sont désignées par **bckgr**: bruit de fond, **Calc**: spectre simulé, **Obs**: données expérimentales et **diff**: la différence entre les données de la simulation et les données expérimentales. L'important bruit de fond peut être attribué à la contribution de l'huile de paraffine et du diamant.

Le diffractogramme, à pression ambiante, a été ajusté en utilisant, comme structure initiale, la structure très similaire du mica phlogopite. Dans les conditions ambiantes, la poudre de vermiculite expérimentale est décrite par un réseau monoclinique de groupe spatial $C 2/m$; les valeurs des paramètres de mailles a , b et c obtenues sont respectivement 5.3 ± 0.1 Å, 9.2 ± 0.2 Å et 10.4 ± 0.2 Å, l'angle β étant de 101.06° .

L'évolution du diffractogramme de la vermiculite expansée en fonction de la pression est montrée sur la Fig. 3.10. On observe une diminution des distances interatomiques d avec l'augmentation de la pression. On ne constate pas de modification importante du profil de diffraction; ce qui suggère qu'aucune transition de phase n'a eu lieu dans la vermiculite. La réversibilité du volume après décompression peut être une confirmation de cette stabilité.

L'ajustement des positions des pics de diffraction permet d'obtenir les paramètres et le volume de maille à chaque pression.

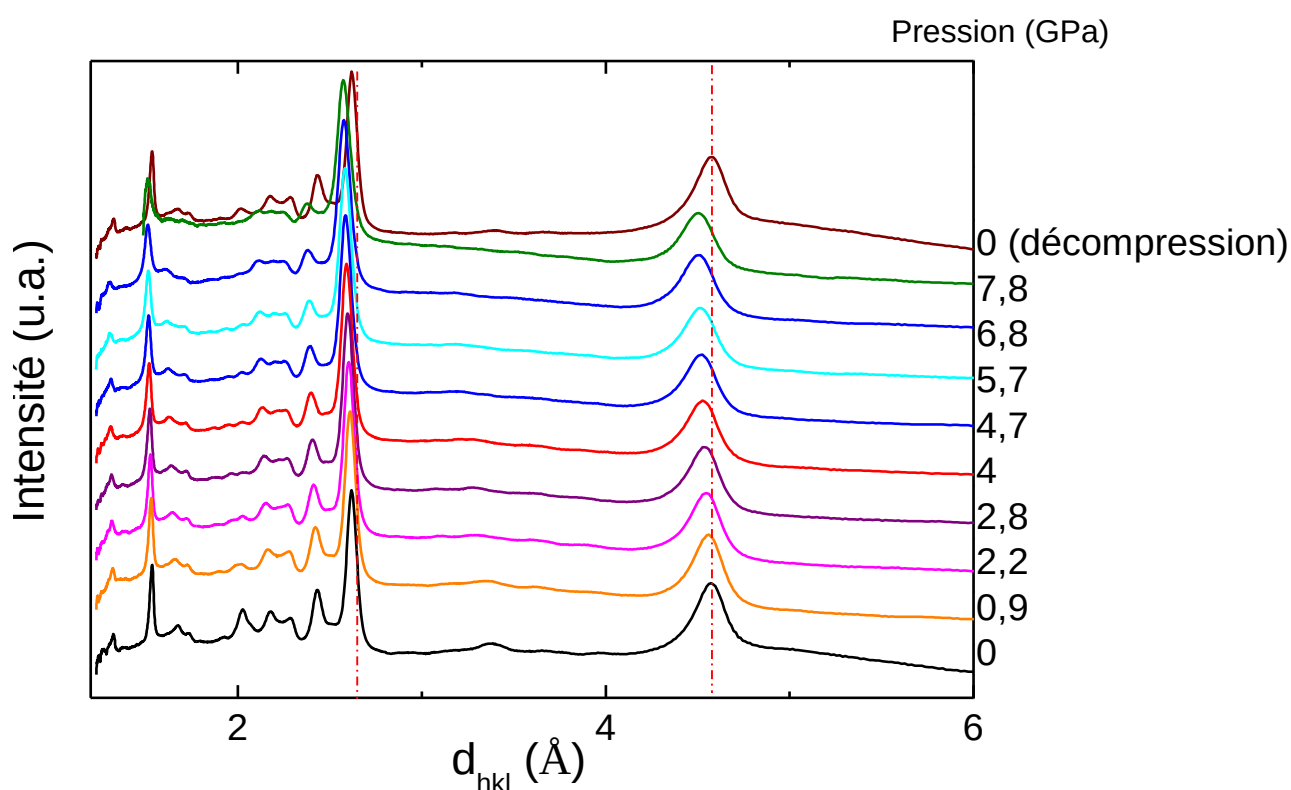


Fig.3.10 : Diffractogrammes de rayons X de la vermiculite expansée avec la pression.

La Fig. 3.11 montre l'évolution des paramètres et du volume de la maille avec la pression jusqu'à 4 GPa. Les paramètres de maille diminuent de façon linéaire jusqu'à 4 GPa; au-delà de 4 GPa, il y a une rupture de ces pentes qui peut être reliée à cette perte d'hydrostaticité de la paraffine. Cette hypothèse est confirmée par l'étude d'Otto et al. [150] qui ont utilisé cette discontinuité comme critère pour déterminer les limites hydrostatiques des milieux transmetteurs de pression. Pour les ajustements, nous avons donc utilisé les données jusqu'à 4 GPa.

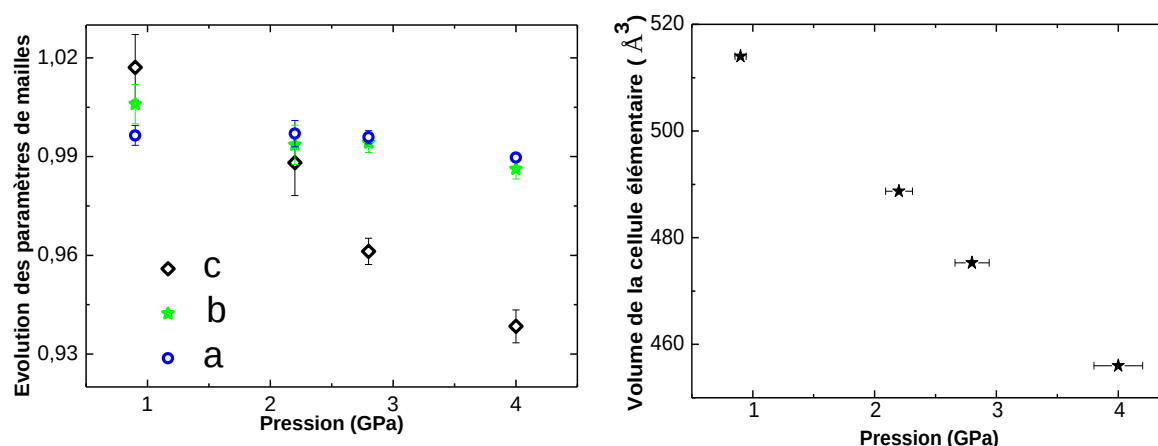


Fig. 3.11: Évolution des paramètres et du volume de la maille unitaire de la vermiculite en fonction de la pression.

Le paramètre c est plus compressible que les paramètres a et b . La déformation de la maille se fait donc plus facilement dans le sens de l'axe c , dans la direction duquel se font les liaisons de type van der Waals entre les plans.

Nous avons calculé le module de compressibilité cristallographique de la vermiculite et trouvé une valeur de $B_0=18$ GPa en faisant ajustement linéaire de l'évolution du volume de la maille avec la pression. On constate que cette valeur est faible en comparaison des modules de compressibilité d'autres phyllosilicates comme la phlogopite, la phengite, la muscovite (49, 57-58 GPa) [62–64]. Cette disparité est sans doute liée au fait que la vermiculite utilisée dans nos travaux était exfoliée et a subi un traitement d'échange chimique des cations interfoliaires.

3.2. Étude de la porosité sous pression

3.2.1. Diffusion de neutrons aux petits angles par le graphite expansé sous pression

L'étude sous pression de la porosité du graphite expansé s'est faite en diffusion de neutrons aux petits angles à l'Institut Laue Langevin (ILL) et au Laboratoire Léon Brillouin (LLB). Le contexte expérimental et les bases théoriques de l'interprétation des résultats sont présentés en détails dans la deuxième partie.

Cette partie présente les résultats expérimentaux et les conclusions sur l'évolution de la structure poreuse du graphite expansé soumis à une compression uniaxiale.

3.2.1.1. Compression axiale: graphite expansé comprimé ("joint plat")

L'échantillon utilisé est fait d'un empilement de feuilles de graphite flexible (Fig. 3.12). Une précompression à 50 bar dans la chambre de compression de la cellule de pression permet de lier les feuilles et d'obtenir un échantillon consolidé.

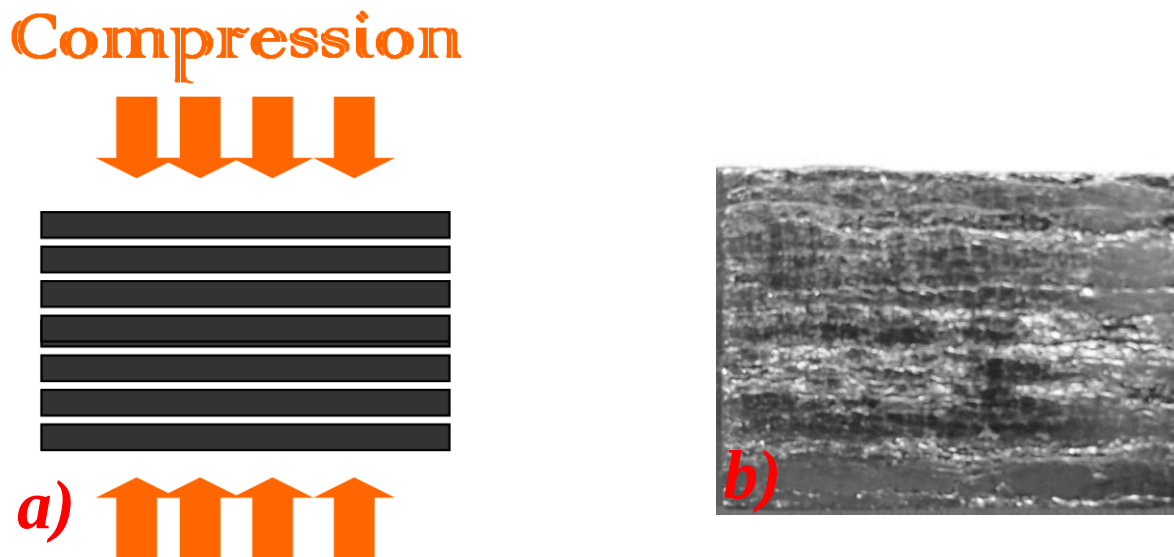


Fig. 3.12: a) Schéma et b) vue d'une coupe transversale de l'échantillon de "joint plat". Le faisceau incident est perpendiculaire au plan du schéma.

L'échantillon, décrit de manière détaillée dans la deuxième partie, a des dimensions $5 \times 15 \times 23 \text{ mm}^3$. L'axe de compression est perpendiculaire à la direction du faisceau incident et à l'orientation moyenne des plans basaux des cristallites de graphite.

a. Résultats de la diffusion aux petits angles obtenus sur PAXE (LLB)

La diffusion de neutrons par le graphite expansé comprimé (section 2.1.2.1) donne une figure de diffusion anisotrope, sans doute liée à la structure lamellaire de l'échantillon (Fig. 3.13.a). L'application d'un masque a permis d'extraire l'intensité diffusée suivant deux directions données [140]. Dans toutes ces expériences, l'intensité a été moyennée autour des grand et petit axes de l'ellipse sur une largeur angulaire de 30° (Fig. 3.13.a et 3.13.b).

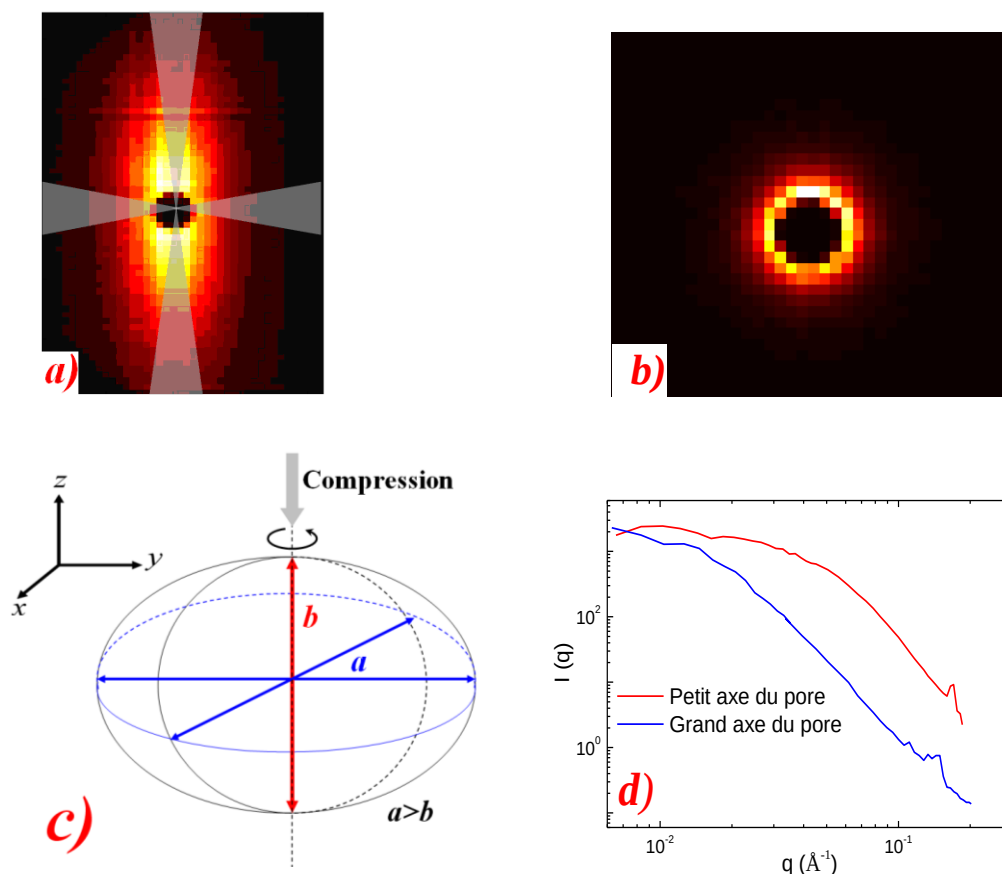


Figure 3.13: a). Figure de diffusion de neutrons par le graphite expansé obtenue lorsque l'échantillon se trouve dans la cellule de pression. Le faisceau incident est, dans ce cas, parallèle à la direction moyenne des plans basaux des cristallites de graphite. L'intensité diffusée a été moyennée sur les secteurs ombragés de 30° . b). Lorsque le faisceau incident est perpendiculaire à la direction moyenne des plans basaux des cristallites, la figure de diffusion est isotrope. c). La forme sphéroïdale est une forme simple pour modéliser les pores. d) Les intensités diffusées en fonction de q dans les deux directions d'observation.

Dans les études sous pression, le faisceau incident est parallèle à la direction préférentielle des plans basaux des cristallites de graphite. Par contre si le faisceau est perpendiculaire à cette direction préférentielle (mesure faite à conditions ambiantes), la diffusion est isotrope (Fig. 3.13.b). Ces observations montrent que la forme moyenne des diffuseurs est un sphéroïde. Sur la Fig. 3.13.c, l'orientation de la contrainte appliquée est parallèle à la direction z et au petit axe b d'un pore sphéroïdal. Les intensités intégrées seront indexées suivant les axes du pore. Comme cela a été souligné à la section 2.3.3.5, la figure de diffusion est obtenue dans l'espace réciproque, ce qui signifie que les axes des pores dans l'espace réel sont intervertis avec ceux de la figure de diffusion.

Les dimensions caractéristiques des pores suivant les deux directions auraient pu être déduites des intensités intégrées autour de ces deux directions, en utilisant l'approximation de Guinier (Annexe A.2). Malheureusement, l'extension de q est insuffisante aux faibles valeurs d'une part, et d'autre part, la diffusion multiple déjà évoquée et rappelée dans la suite ne permettent pas une approximation convenable de Guinier. L'approche de Debye permet néanmoins d'obtenir des valeurs approximatives des longueurs de corrélation, soit 105 ± 5 Å et 138 ± 5 Å respectivement suivant le petit axe et le grand axe. Elles ne sont pas une mesure directe de la taille des pores, mais elles suffisent à traduire l'anisotropie évoquée et à justifier la morphologie sphéroïdale des pores.

La faible valeur de la transmission de l'échantillon mesurée pendant l'expérience est caractéristique d'une forte diffusion pouvant donner lieu à la diffusion multiple. La discussion de la section 2.3.3.3 montre l'influence de la diffusion multiple sur la diffusion aux plus faibles vecteurs de diffusion; mais il est possible de la négliger dans le cadre d'une interprétation qualitative de nos résultats obtenus dans le domaine des grands vecteurs de diffusion.

La Fig. 3.14 montre l'effet de la pression uniaxiale sur les courbes de diffusion de neutrons aux petits angles dans les deux directions, parallèle et perpendiculaires à l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites.

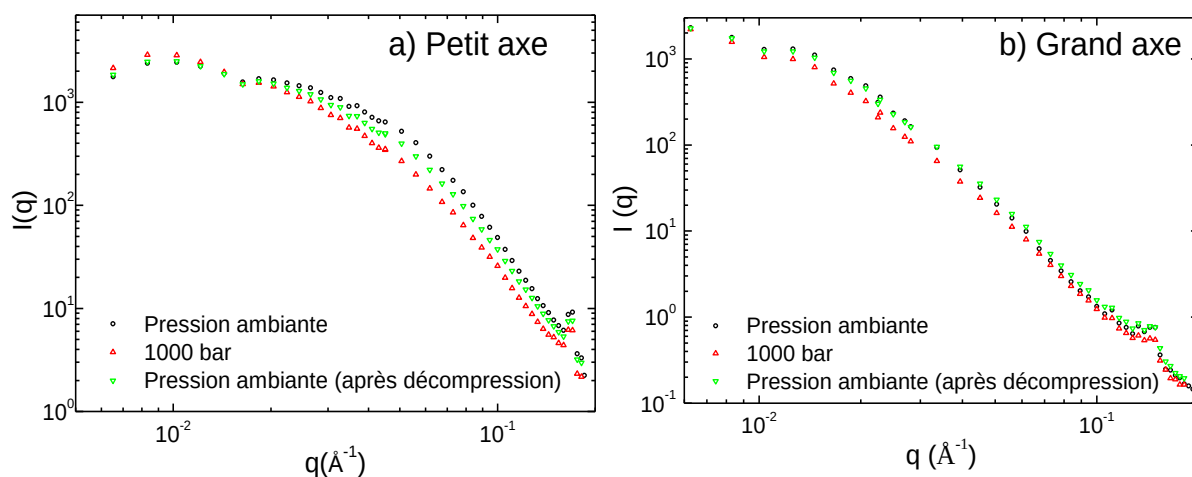


Fig. 3.14: Évolution de l'intensité diffusée en fonction de q suivant le petit (a) et le grand axe (b) du graphite expansé, de 5 mm d'épaisseur, comprimé à pression ambiante, à 1000 bar et après décompression.

Des mesures de diffusion sur un échantillon moins épais (de 2 mm d'épaisseur) ont permis de vérifier l'applicabilité du modèle fractal à nos échantillons. Le modèle fractal est, en effet, applicable si la partie linéaire de la courbe de $I(q)$ en représentation $\log\text{-}\log$ s'étend sur, au moins, un ordre de grandeur de q [121,158,159]. On peut constater qu'aucune des courbes de l'intensité diffusée par l'échantillon de 5 mm d'épaisseur et montrées dans la Fig. 3.14 ne remplit cette condition. Si ce comportement était intrinsèque à l'échantillon, il traduirait l'impossibilité d'utiliser le modèle fractal pour analyser nos données. Nous avons essayé d'évaluer l'effet de la diffusion multiple sur nos mesures en collectant des diffractogrammes d'un échantillon moins épais. Plusieurs feuilles de graphite flexible (Fig. 2.2) sont coupées (dans le sens de la longueur) pour obtenir une épaisseur de 2 mm. Les feuilles ainsi obtenues sont ensuite empilées dans une chambre de compression ayant l'épaisseur de 2 mm. L'échantillon ainsi formé avait des dimensions de 2 x 15 x 23 mm³.

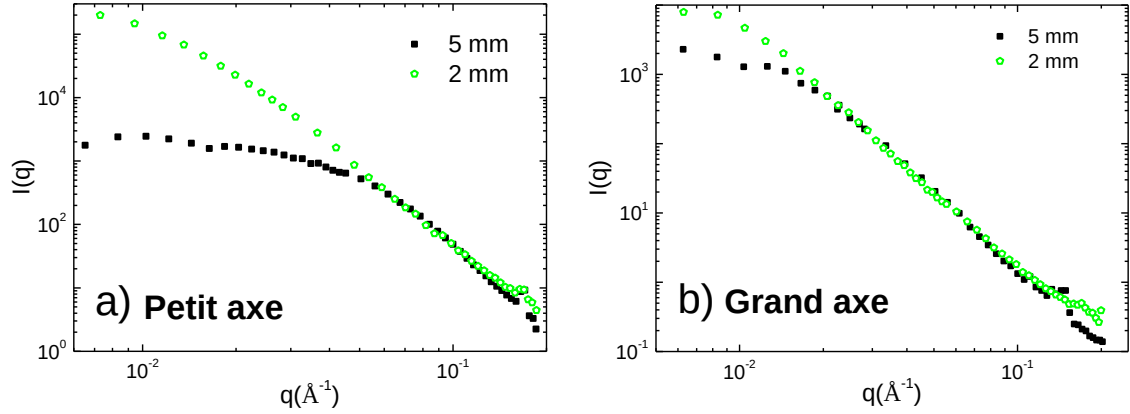


Fig. 3.15: Intensité diffusée en fonction de q à pression ambiante pour deux échantillons d'épaisseurs différentes, 2 mm et 5 mm, collectée avec une longueur d'onde de $6 \text{ \AA}$ (LLB). Les courbes ont été superposées pour montrer l'extension de la partie linéaire aux plus grands vecteurs de diffusion.

La Fig. 3.15 montre les courbes de l'intensité diffusée par deux échantillons d'épaisseur 2 et 5 mm. On voit que les domaines linéaires s'étendent sur plus d'un ordre de grandeur pour l'échantillon de 2 mm d'épaisseur, ceci montre le caractère fractal de nos échantillons de graphite expansé. La faible étendue du domaine linéaire sur les courbes de la Fig. 3.14 est donc due à la diffusion multiple. Comme nous l'avons déjà évoqué (section 2.4.3.1.2), l'exposant de Porod, qui est la pente du domaine linéaire de la courbe $\ln I(\ln q)$, n'est pas affecté par la diffusion multiple [130,132,136].

Une extraction de la dimension fractale à pression ambiante, d'une part, et une interprétation qualitative des données sous pression, d'autre part, sont donc possibles sur les données obtenues sur l'échantillon de 5 mm d'épaisseur sur lequel les mesures en fonction de la pression ont été effectuées.

Mais, contrairement à la dimension fractale, la valeur absolue de la porosité est affectée par la diffusion multiple. Nous n'avons sur cette grandeur qu'une évolution relative en fonction de la pression. L'évolution de l'invariant de Porod a permis de suivre l'évolution de la porosité associée. Du fait de l'analyse directionnelle, de la restriction de la gamme de q et de la diffusion multiple qui ne permettent pas d'avoir accès à des valeurs absolues, les porosités calculées à partir de l'invariant de Porod sont, en réalité, des porosités apparentes; la porosité mesurée, dans la gamme d'échelles de 4-100 nm (correspondant aux tailles accessibles sur PAXE), suivant une direction donnée correspond au volume de l'espace délimité par un angle solide de 30° autour de cette direction [160,161].

La porosité ϕ peut être extraite de l'invariant de Porod donné par l'équation 2.13 :

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 \phi(1-\phi) \text{ où } \Delta\rho \text{ est le contraste de densité de longueur de}$$

diffusion entre les pores et la matrice graphitique. Sur la Fig. 3.16, les évolutions de la porosité apparente (extraite de l'invariant de Porod) et de la porosité totale de l'échantillon sont comparées. La porosité totale est calculée à partir de la variation de volume mesurée sous pression. La porosité initiale, calculée à partir de la densité de l'échantillon, est estimée à 51%.

Les variations des quantités ϕ extraites de l'invariant de Porod en fonction de la pression sont reportées sur la Fig. 3.16a. On observe, à 1000 bar, une réduction importante de la porosité, environ 50%, suivant du petit axe du pore, et la réversibilité est partielle (25% de perte après décompression). Suivant le grand axe du pore, on observe une réduction de 25% à 1000 bar, et elle est complètement recouverte après décompression.

L'évolution de la porosité totale peut être aussi extraite (Fig. 3.16b) à partir de la déformation de l'échantillon (sa masse restant inchangée). La réduction y est plus importante: 80% à 1000 bar et 70% après décompression. La comparaison de deux graphes montre que la perte globale de porosité avec la contrainte est plus importante par rapport à la gamme visible en diffusion aux petits angles. Cette différence peut être comprise comme une évolution de la population des pores vers les petites dimensions. La gamme de tailles accessible dans notre expérience de diffusion aux petits angles est limitée entre 4 et 100 nm. La diminution de la porosité, observée en diffusion aux petits angles, peut être liée, en partie, à la disparition des pores de grandes dimensions et à l'augmentation de la population des pores de taille inférieure à 4 nm sous l'effet de la pression.

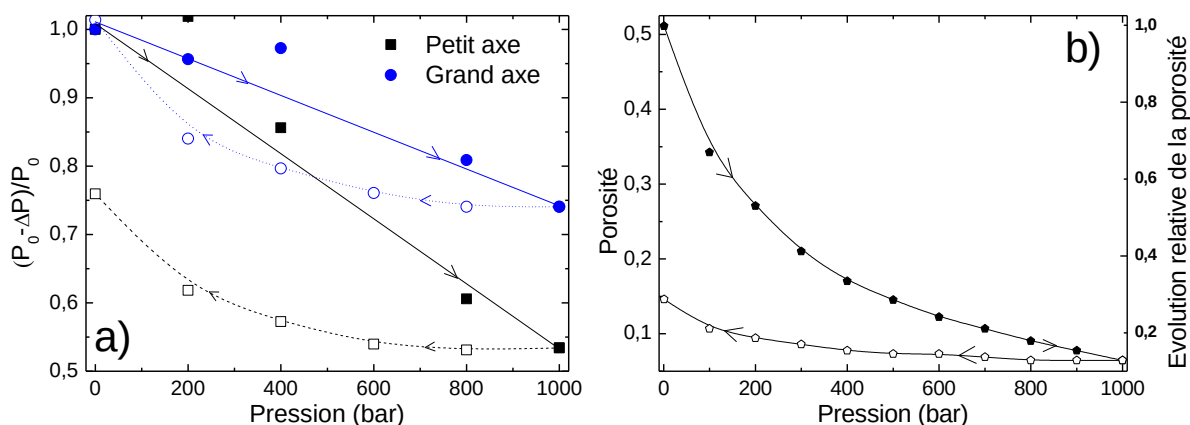


Fig. 3.16: a) Évolution relative de la porosité apparente du graphite expansé (extraite de la diffusion aux petits angles). P_0 est la porosité initiale. Les symboles pleins correspondent à la compression et les symboles vides à la décompression. b) Évolution de la porosité totale (calculée à partir de la densité) en fonction de la pression, déduite de la déformation de l'échantillon. La porosité initiale est estimée à 51%. Les lignes sont tracées pour guider le lecteur et les flèches montrent le sens des expériences.

La dimension fractale peut être extraite de la partie linéaire de la courbe de l'intensité diffusée, tracée à l'échelle logarithmique. L'intensité $I(q)$ y est, en effet, proportionnelle à q^{d-6} où d est la dimension fractale de l'échantillon.

L'évolution de la dimension fractale en fonction de la pression est montrée sur la Fig. 3.17. Elle est initialement de 2.1, indépendamment de l'axe considéré, traduisant une homogénéité de l'interface entre les pores et la matrice de graphite.

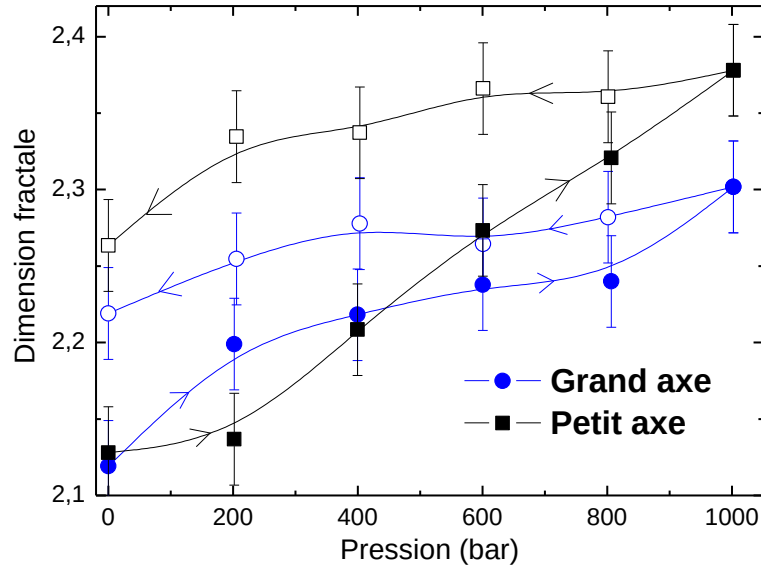


Fig. 3.17: Évolution de la dimension fractale du graphite expansé comprimé en fonction de la contrainte uniaxiale appliquée. Les symboles pleins correspondent à la compression et les symboles vides à la décompression.

La dimension fractale croît avec la pression jusqu'à une valeur maximale dépendante de la direction suivant laquelle l'intensité a été intégrée. La décroissance durant la décompression ne permet pas de revenir à la valeur initiale. La taille de l'hystérésis dépend de la direction suivant laquelle l'intensité est intégrée. Elle est plus grande suivant le petit axe du pore, traduisant le fait que l'interface, observée suivant cette direction se fragmente de manière plus radicale après un cycle de pression/décompression. En effet, plus la dimension fractale d'une surface est élevée (en se rapprochant de la valeur 3), plus sa rugosité est suffisamment élevée de sorte qu'elle tende à remplir un volume [162,163]. Dans nos expériences, l'évolution de la dimension fractale peut être reliée à la densification de l'échantillon ; elle est sans doute due à des changements de texture de l'interface. Il peut s'agir d'une coalescence des pores [164] ou de leur effondrement aboutissant à un fractionnement comme ce qui est observé dans les nanotubes de carbone sous pression [165]. Une élucidation du processus qui gouverne la densification nécessite donc des informations complémentaires.

Un autre paramètre important dans notre étude et accessible en diffusion aux petits angles est la surface spécifique. Elle est proportionnelle à la valeur asymptotique de $I(q)q^{(6-d)}$. À la suite de la section 2.3.3, une généralisation de la loi de Porod permet, en effet, de poser que $S \propto I(q)q^{(6-d)}$. S est la surface spécifique fractale donnée par l'équation

2.23 : $S = \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^{(6-d)}}{\pi\rho^2\eta F(d)}$ où ρ est la densité de longueur de diffusion et η la densité de l'échantillon.

$F(d)$ est une fonction de la dimension fractale.

L'analyse directionnelle ne permet pas d'avoir accès à la surface spécifique totale. La surface apparente observée dans une direction correspond à la surface interne du pore délimitée par un angle solide de 30° [160,161].

La surface spécifique apparente A dans une direction donnée, en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, peut être calculée à partir de la surface fractale apparente S extraite suivant cette direction en appliquant l'équation 2.25 [15]: $A = Sr_0^{2-d}$.

L'échelle de mesure r_0 est a été prise égale à 2.58 Å correspondant à taille d'un atome de krypton.

A cause de la diffusion multiple, les valeurs absolues des surfaces spécifiques apparentes sont probablement surestimées [131,166,167]. Les valeurs extraites n'étant pas représentatives de la réalité de l'échantillon, nous avons représenté, sur la Fig. 3.18, l'évolution relative des surfaces spécifiques apparentes suivant les directions des grand et petit axes du pore, la valeur initiale étant normalisée à 100 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

L'évolution de la surface spécifique apparente (Fig. 3.18) est totalement opposée sur les deux axes du pore. Sur la Fig. 3.18, AS_S désigne la surface spécifique apparente suivante le petit axe et AS_L la surface spécifique apparente suivante le grand axe.

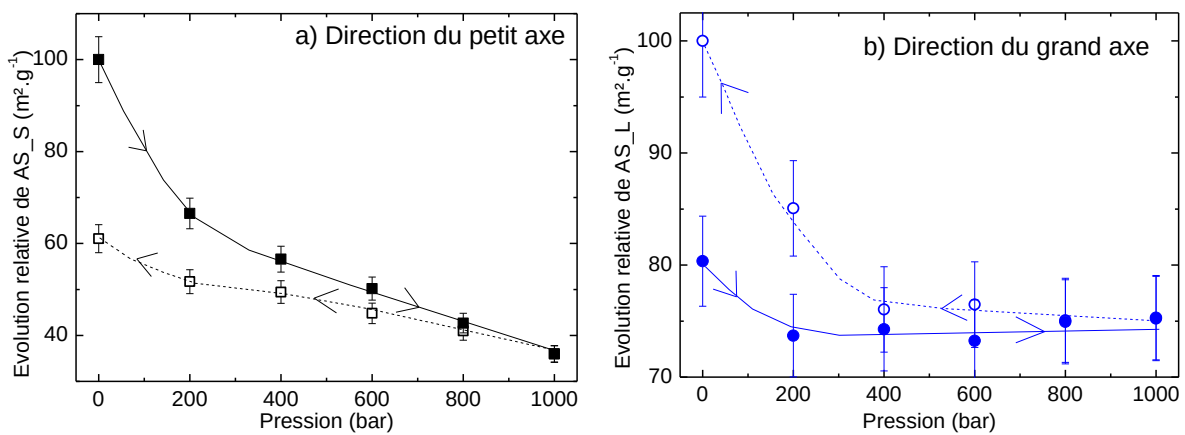


Fig. 3.18: Évolution sous pression uniaxiale de la surface spécifique apparente du graphite expansé suivant les directions des axes elliptiques du pore (jusqu'à 1000 bar). (a) suivant le grand axe, et (b) suivant le petit axe. Les symboles pleins correspondent à la compression et les symboles vides à la décompression.

Après un cycle de pression/décompression, on observe, sur le petit axe, une diminution partiellement réversible de la surface spécifique apparente tandis qu'une augmentation irréversible a lieu sur le grand axe. Si la diminution sous pression de la surface spécifique apparente est un résultat attendu, son augmentation est très surprenante. En effet, elle signifierait que, sous l'effet de la pression, il y aurait création d'interface concomitamment à une perte de la porosité comme l'indique la Fig. 3.16. La perte de porosité peut se faire par une évanescence ou une coalescence des pores. La coalescence comme cela a déjà été suggéré [164] conduirait à une diminution de la surface spécifique (AS_L) sur le grand axe du pore. Ceci est incompatible avec nos résultats qui indiquent clairement la création d'interface dans la direction du grand axe du pore.

Tentons d'élucider particulièrement l'évolution de la surface spécifique apparente suivant le grand axe. Nous pouvons expliquer ce résultat de façon plausible en faisant l'hypothèse d'un processus d'effondrement et de division irréversible des pores. Si nous considérons, en effet, que nous observons des surfaces partielles, délimitées par des angles solides de 30° autour de chaque direction, l'augmentation de la surface spécifique apparente (AS_L), suivant le grand axe, est cohérente avec la division irréversible des pores. La Fig. 3.19 schématise le modèle de division irréversible du pore qui expliquerait nos résultats.

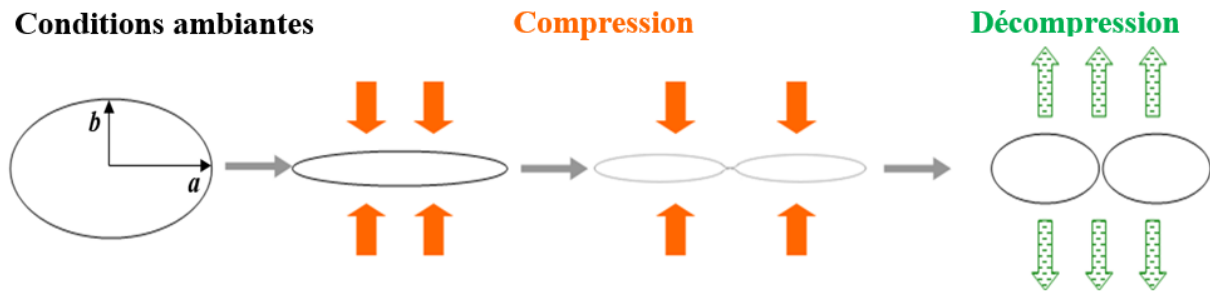


Fig. 3.19: Schéma du modèle d'effondrement et de division irréversible proposé pour l'évolution des pores dans le graphite flexible sous pression uniaxiale. De la gauche vers la droite: l'évolution du pore sous pression uniaxiale aboutit à la division irréversible, produisant des pores de plus petite taille.

Le pore, pris individuellement, s'aplatit sous l'effet de la pression uniaxiale. Un effondrement de la forme sphéroïdale interviendrait, à la manière des nanotubes de carbone [165]. Les études des nanotubes sous pression ont, en effet, montré que la section cylindrique des tubes s'ovalisait et s'effondrait à une pression donnée ; et ce processus est réversible

[165]. Mais, dans notre cas, l'effondrement est irréversible et il en résulte une division des pores de grandes dimensions en pores plus petits. Dans une observation suivant le grand axe du pore, ce processus justifie bien une augmentation d'interface sans être en contradiction avec une diminution de la porosité.

L'évolution de la porosité est reliée à la formation de pores de petites dimensions. Les échelles accessibles dans cette expérience de diffusion de neutrons aux petits angles sont limitées à la gamme de 4-100 nm. L'augmentation probable de la population de pores de taille inférieure à 4 nm sous l'effet de la pression n'est pas observable.

L'irréversibilité de l'effondrement suivi d'une division peut avoir deux explications possibles. La première à laquelle l'on peut penser est une interaction de type van der Waals. Les interactions de ce type pourraient être rétablies entre les plans de graphite mis en contact sous pression. Il a été observé que les interactions de van der Waals pouvaient provoquer l'effondrement des nanotubes de carbone [165]. Ce mécanisme, appliqué à notre étude, dépend sans doute des caractéristiques géométriques du pore comme la dimension des axes et de la résistance mécanique de la matrice qui l'entoure.

La structure complexe du graphite expansé permet d'évoquer un autre type d'interaction, purement mécanique. Le graphite expansé a une structure en accordéon dans laquelle des cristallites de graphite ont été séparées par l'exfoliation ; ils restent cependant liés en certains points par des interactions de van der Waals. Par contre lors de la formation de graphite flexible par laminage, la consolidation se fait par interaction mécanique entre cristallites [3]. La compaction du graphite expansé brut crée une orientation préférentielle des plans basaux des cristallites dans le sens perpendiculaire à la force de compression. En considérant la structure de l'interface pore/matrice texturée de cristallites. Les cristallites sur la surface interne du pore, en contact après l'effondrement de ce dernier, s'interfeuillent probablement sous l'action de la compression. Du changement d'orientation irréversible de ces cristallites due à une compression croissante, résultera une rigidité qui scellerait l'état des cristallites interfeuillées. Ce phénomène qui est sans doute à l'origine du seuil de rigidité observé dans le graphite expansé densifié [3], pourrait expliquer l'irréversibilité de la division des pores que nous observons. Il faut cependant noter que les deux processus évoqués ne sont pas incompatibles et pourraient avoir lieu en même temps au cours de l'évolution de la structure poreuse sous pression.

b. Mesures complémentaires

Des mesures complémentaires de porosité par intrusion mercure et de résistivité électrique sur nos échantillons avant et après le cycle de pression/décompression ont été faites.

Les courbes d'intrusion de mercure (Fig. 3.20) montrent une forte réduction du volume de mercure cumulé dans l'échantillon après le cycle de pression/décompression. La taille moyenne des pores diminue sensiblement, passant de 270 à 20 nm. La dimension des pores mesurée par intrusion de mercure est basée sur un modèle de pores cylindriques. Ces observations pourraient être une confirmation du mécanisme de division irréversible des pores observé en diffusion aux petits angles dans la mesure où l'on peut considérer que l'effet de la pression consiste à isoler une partie du pore de l'extérieur de l'échantillon.

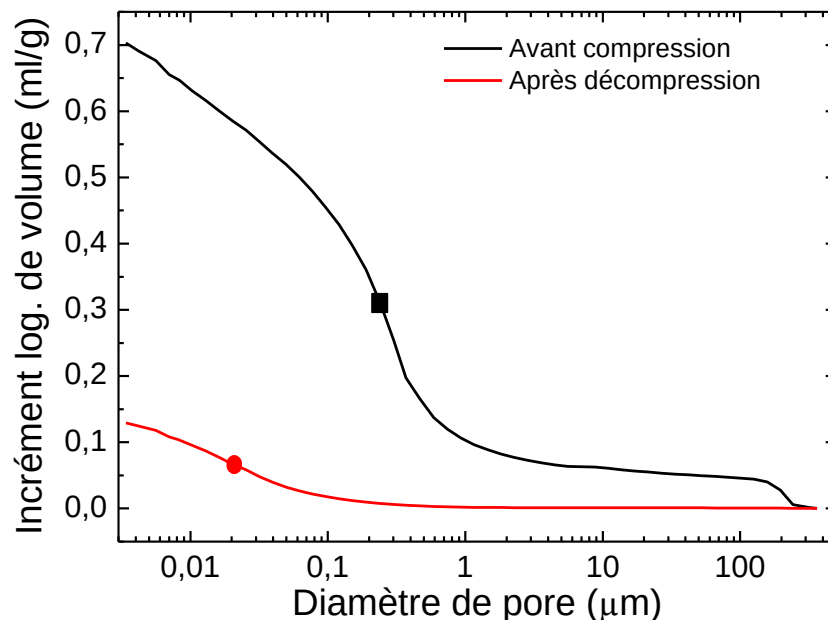


Fig. 3.20: Courbes d'intrusion de mercure dans le graphite expansé comprimé avant et après le cycle de pression décompression. Les symboles indiquent les valeurs des dimensions moyennes des pores.

La forte diminution du volume poreux dans l'échantillon comprimé (de 51% à 16%) est sans doute liée à la fermeture importante et irréversible des pores ouverts. Une partie interne du pore se retrouve isolé, du fait de la division irréversible, de l'extérieur de l'échantillon ; le mercure ne pénètre plus que dans un volume plus réduit.

Une mesure de transport électrique a été faite par la méthode des quatre électrodes (Annexe A.3). Celle-ci permet de s'affranchir des résistances de fil et de contact. Cependant,

pour un matériau anisotrope comme le graphite, la mesure ne s'est faite que dans la direction parallèle l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites de graphite. La résistivité électrique mesurée est plus élevée dans le graphite flexible que dans le graphite HOPG [168] (Tableau 3.1). Les mesures ont surtout montré une augmentation de la résistivité quand l'échantillon a subi un cycle de pression/décompression.

Échantillons	Graphite flexible	Échantillon comprimé à 1000 bar et décomprimé	HOPG*
Résistivité ($\times 10^{-5}$ $\Omega.m$)	2.3$\pm$1	4.9$\pm$ 1	0.05

Table 3.1: Valeurs de la résistivité du graphite expansé comprimé avant et après un cycle de pression à 1000 bar et décompression. La résistivité du HOPG est prise dans la littérature [168].

Cette variation de la résistivité peut être reliée à une augmentation de la densité de pores. Ce qui signifie une augmentation des obstacles (défauts) rencontrés par les charges électriques au cours de leur déplacement. Une croissance de la densité de pores après un cycle de pression/décompression ne peut s'expliquer que par le phénomène de division irréversible des pores.

3.2.1.2. Compression longitudinale: graphite flexible comprimé ("joint matricé")

L'échantillon utilisé pour l'étude des effets de la compression longitudinale sur le graphite flexible a été décrit dans la section 2.1.1.2. Rappelons, néanmoins, sa structure complexe (Fig. 3.21) qui nous aidera à construire notre raisonnement sur les résultats de la diffusion de neutrons aux petits angles sous pression.

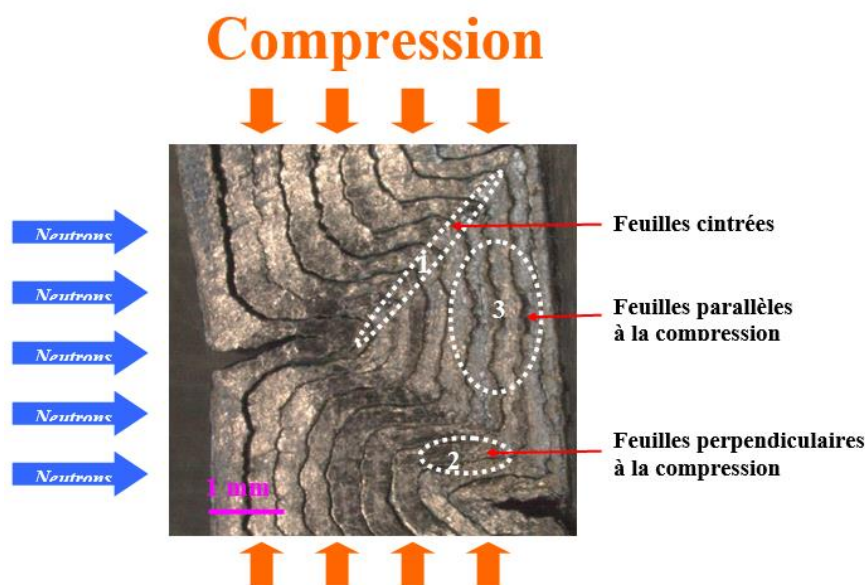


Fig. 3.21: Coupe transversale d'un joint matricé montrant la structure interne des feuilles de graphite flexible, la direction de la pression uniaxiale appliquée et la direction du faisceau incident. La proportion de la zone 3 (où les feuilles sont toujours parallèles à la direction de la pression appliquée) est la plus grande.

Dans le cas de la compression axiale (section 3.2.1.1), l'homogénéité structurale de l'échantillon a permis de simplifier le raisonnement dans l'analyse des données. Dans le cas de la compression longitudinale, la direction de la compression est perpendiculaire aux plans basaux des cristallites de graphite (qui possèdent une orientation préférentielle). La structure résultante est très complexe et a été décrite en détails à la section 2.1.1.2.

Comme le montre la Fig. 3.21, le joint matricé, préparé en comprimant le graphite flexible dans la direction parallèle au plan des feuilles, présente trois zones principales suivant l'orientation adoptée par les feuillets de graphite flexible. La porosité totale de l'échantillon est estimée, à partir de sa densité apparente, à 31%.

Dans le cas de la compression axiale (section 3.2.1.1), le grand axe des pores, de forme sphéroïdale, est orienté dans la direction préférentielle des plans de base des cristallites de graphite. Ceci est d'ailleurs en accord avec le fait que les pores soient dus à la mosaïcité du matériau [86].

La compression de l'échantillon a été faite par pas de 200 bar, jusqu'à 1000 bar. La décompression a aussi été réalisée par pas de 200 bar. Un diffractogramme de diffusion aux petits angles a été collecté *in situ* à chaque pas de pression et de décompression.

a. Résultats de la diffusion aux petits angles obtenus sur l'instrument D11 (ILL)

La figure de diffusion obtenue est elliptique comme dans le cas de la compression axiale où les pores ont été modélisés par des sphéroïdes. Dans le cas présent, nous partons d'une forme similaire, mais déformée par la mise en forme. La forme finale des pores que l'on peut proposer ici est un ellipsoïde avec les trois axes distincts. La Fig. 3.22 présente la géométrie ellipsoïdale des pores, de grand axe b et d'axes équatoriaux a et c . La forme elliptique des figures de diffusion obtenues quand le faisceau est orienté suivant a ou b confirme cette hypothèse.

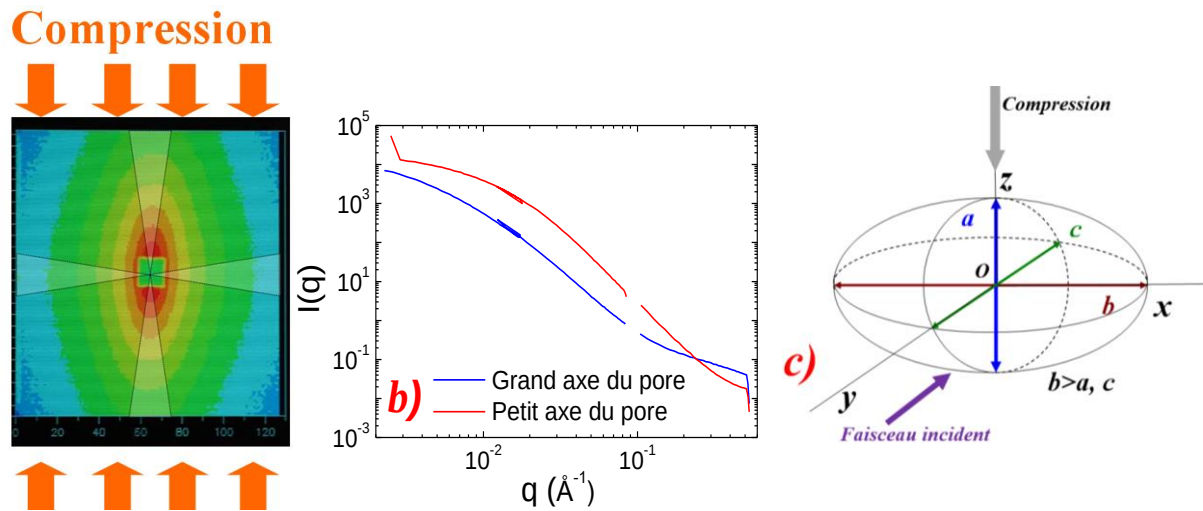


Fig. 3.22: a) Figure de diffusion du graphite flexible comprimé longitudinalement: les secteurs ombragés indiquent les zones dans lesquelles l'intensité est moyennée. b) Intensités intégrées obtenues à pression ambiante. c) Schéma de l'ellipsoïde représentant la morphologie des pores et son repérage dans une base xyz . z est la direction de la pression uniaxiale principalement parallèle au plan des feuilles de graphite flexible.

Le grand axe b est orienté suivant $\vec{x}$. Le petit axe dont il sera question dans cette expérience est l'axe a , orienté suivant $\vec{z}$.

Comme dans le cas du joint plat, l'intensité diffusée a été intégrée dans deux directions perpendiculaires avec des masques d'une largeur angulaire de 30° .

L'influence de la pression sur la courbe de diffusion est montrée sur la Fig. 3.23.

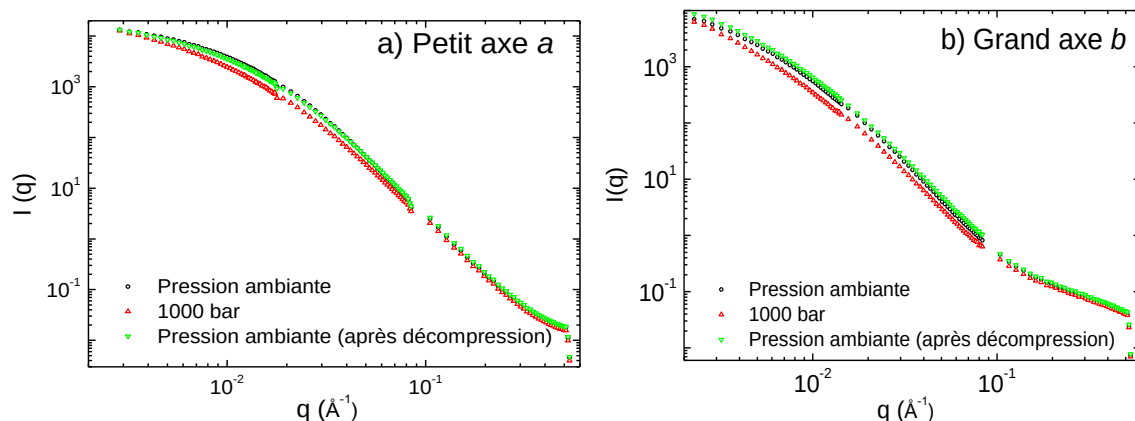


Fig. 3.23: Évolution de l'intensité diffusée en fonction de q suivant a) le grand et b) le petit axe du pore pour un échantillon de graphite flexible comprimé. Les diffractogrammes ont été collectés sur la ligne D11 (ILL) avec un faisceau de neutrons d'une longueur d'onde de $4.5 \text{ \AA}$.

L'extension du domaine linéaire, d'au moins un ordre de grandeur, permet de conclure que le système a un comportement fractal. Toutefois, étant donné la faible valeur de la transmission de l'échantillon (autour de 0.28 pour 5 mm d'épaisseur), une exploration des effets de la diffusion multiple a été faite. Pour deux échantillons de 2.4 et 3 mm d'épaisseur, on observe que les courbes ont des domaines linéaires plus étendues (Fig. 2.22). L'égalité de pentes obtenues avec les échantillons de diverses épaisseurs montre que la diffusion multiple affecte seulement l'extension du domaine linéaire, mais pas la valeur de l'exposant de Porod. On peut donc légitimement extraire de cette pente l'évolution de certains paramètres liés à la structure poreuse sous pression comme nous l'avons fait dans le cas de la compression axiale.

De l'invariant de Porod, on peut tracer les graphes de la Fig. 3.24 qui montrent l'évolution relative de la porosité apparente avec la pression. À 1000 bar, une réduction quasi réversible de la porosité apparente d'environ 30% est observée suivant le petit axe a du pore, tandis que suivant le grand axe b , une réduction irréversible de 10% a lieu. Ces phénomènes sont inversés par rapport au cas précédent.

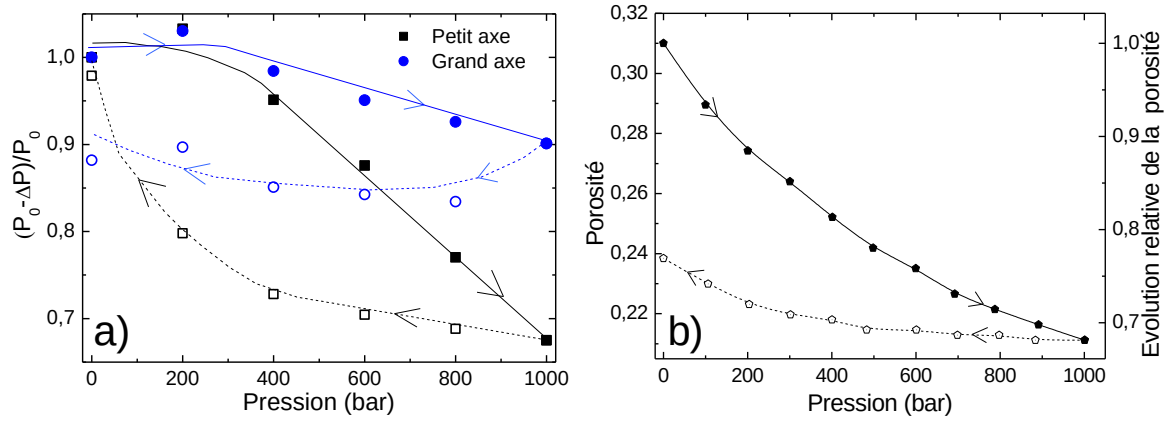


Fig. 3.24: Évolution relative de la porosité apparente du graphite flexible comprimé en fonction de la pression uniaxiale longitudinale obtenue à partir de l'invariant de Porod. P_0 est la porosité initiale. La compression est indiquée par les symboles pleins et la décompression par les symboles vides. Les lignes et les flèches indiquent le sens de l'expérience.

L'évolution de la dimension fractale avec la pression, sur la Fig. 3.25, montre une anisotropie des valeurs suivant les deux axes elliptiques, à pression ambiante et sous pression.

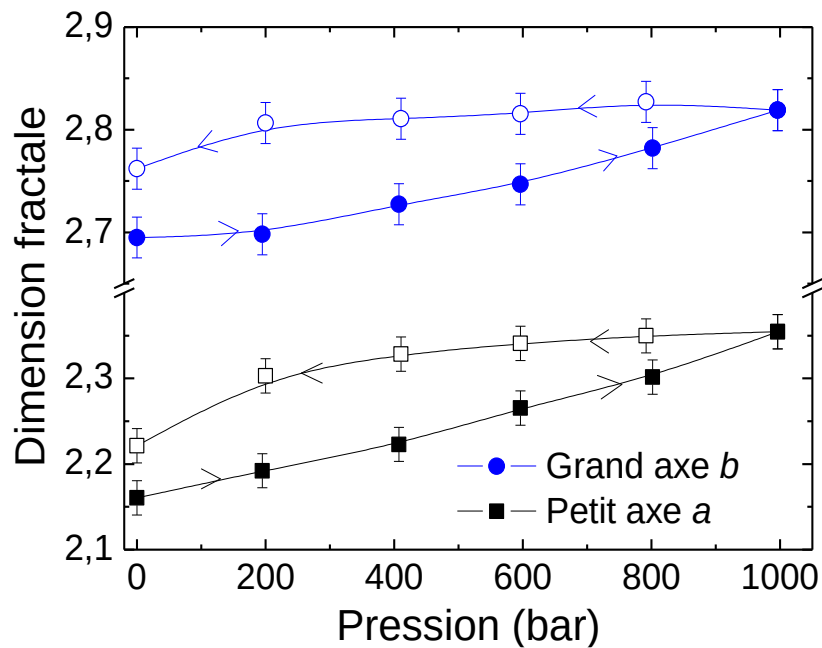


Fig. 3.25: Évolution de la dimension fractale du graphite flexible comprimé en fonction de la pression appliquée. La compression est indiquée par les symboles pleins et la décompression par les symboles vides. Les lignes et les flèches indiquent le sens de l'expérience.

La dimension fractale croît graduellement durant la compression dans les deux directions, et décroît durant la décompression, décrivant une hystérésis suivant chaque axe. Tentons à

nouveau de relier cette évolution de la dimension fractale à la propension de l'interface à remplir l'espace tridimensionnel sous l'effet de la pression.

La caractérisation de l'évolution de l'interface peut éventuellement permettre d'élucider la manière dont la densification se fait dans le graphite flexible en compression longitudinale. Nous aurons accès, comme dans la compression axiale, à des surfaces spécifiques apparentes suivant les deux directions d'intégration de l'intensité. L'aire de la surface spécifique apparente est calculée à partir des équations 2.23, 2.24 et 2.25. La densité η de l'échantillon est calculée à partir de son volume donné par la course du piston de la cellule de pression pendant l'expérience.

Sur la Fig. 3.26, AS_S désigne la surface spécifique apparente suivant le petit axe a et AS_L la surface spécifique apparente suivant le grand axe b .

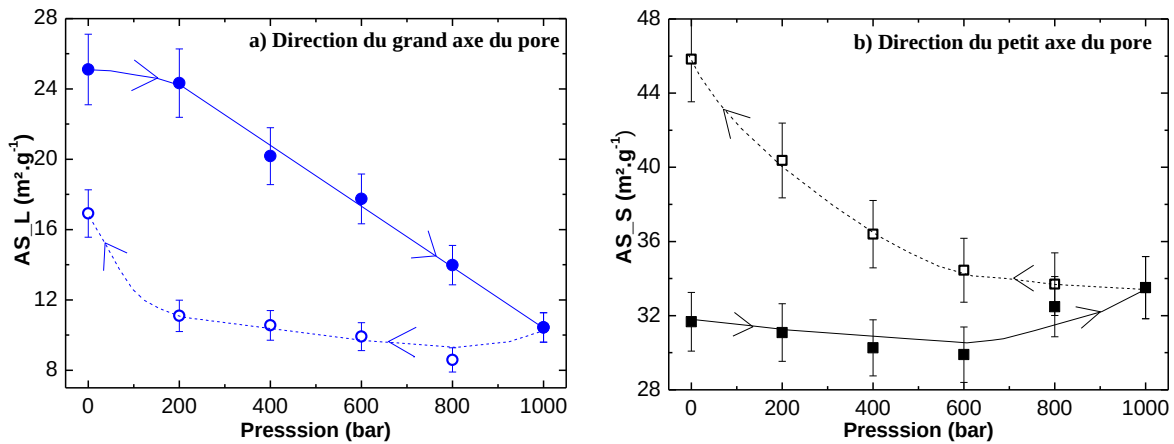


Fig. 3.26: Évolution sous pression uniaxiale de la surface spécifique apparente du graphite flexible suivant les directions des axes elliptiques des pores (jusqu'à 1000 bar). (a) suivant le grand axe, et (b) suivant le petit axe. Les symboles pleins correspondent à la compression et les symboles vides à la décompression.

L'évolution de la surface spécifique apparente sur la Fig. 3.26 présente des similitudes avec ce qui était observé dans le cas de la compression axiale (Fig. 3.18). On observe une diminution de façon irréversible suivant la direction du grand axe b . Cette diminution sous pression de la surface spécifique est un comportement attendu.

Sur le petit axe a , on observe un comportement similaire à celui observé sur le grand axe du pore dans le graphite flexible en compression axiale (section précédente) : il y a une augmentation irréversible de la surface spécifique apparente (AS_S) (Fig. 3.26a). On peut, ici encore, faire l'hypothèse d'une création d'interfaces qui compenserait la perte attendue sous

l'effet de la pression et permettrait de maintenir la surface spécifique apparente (AS_S) constante avec la compression. Pour élucider l'évolution de la surface spécifique apparente AS_S , il est important de revenir à la Fig. 3.21 qui montre la structure de l'échantillon étudié. Les trois régions identifiées rappellent l'étude de Chen et Chung sur la dynamique du graphite flexible [53]. Ils ont étudié la réponse du graphite flexible à la compression, à la traction et à la flexion en milieu non-confiné. Comme eux, nous pouvons distinguer trois régions et les traiter séparément: (i) le mode de flexion, dans la zone 1, où les feuilles sont cintrées, (ii) le mode de compression axiale, dans la zone 2, dans la zone où les feuilles se sont réorientées perpendiculairement à la compression, et enfin (iii) le mode de compression longitudinale, dans la zone 3, où les feuilles sont restées parallèles à la compression.

(i) Sous pression uniaxiale, des cisaillements apparaissent au sein de la zone où les feuilles de graphite flexible sont cintrées. Le déplacement relatif des cristallites les éloigne les uns des autres, provoquant d'éventuelles fissures [53]. Il a été montré [169], en considérant les frictions entre les cristallites, que la résistance au cisaillement augmente avec la densité du graphite flexible; cette résistance entraîne le plus souvent une rupture au niveau des cristallites-mêmes. Ce comportement peut être modélisé en considérant un aplatissement des pores sous l'effet de la flexion [53], leur rapport d'aspect devenant plus important. Le mode de flexion contribuerait donc à créer des interfaces suivant les deux directions x (ou y) et z qui correspondent aux grand et petit axes.

(ii) Dans le cas de la compression axiale, nous pouvons nous reporter aux résultats obtenus pour le joint plat. Du fait de la mise en forme de l'échantillon, les pores ont une forme ellipsoïdale dans le joint matricé (Fig. 2.3). L'hypothèse de la division irréversible est toutefois pleinement applicable pour la zone 2.

(iii) La réponse en compression longitudinale concerne la partie la plus abondante de l'échantillon, la zone 3. Sa réponse sera donc prédominante dans les courbes de diffusion. Dans cette configuration, le cisaillement est habituellement la réponse essentielle des systèmes lamellaires aux contraintes extérieures [53,169]. La compression provoque un glissement relatif des cristallites dans la direction z ; les frictions locales pourraient aussi provoquer un changement d'orientation ou une délamination des cristallites. L'apparition des fissures peut être attribuée à un clivage des cristallites et à leur glissement relatif, sous l'effet

de la contrainte [170]; les fissures peuvent aussi se propager à partir des défauts de grandes dimensions comme pores [171].

Dans tous les cas, l'apparition de fissures suppose une création d'interface qui s'accorde avec l'augmentation de la surface spécifique apparente (AS_S) sous pression. A cause de l'élasticité du graphite flexible, les fissures créées pendant la compression se trouveront agrandies suivant la direction z (qui est la seule direction de déformation autorisée par la cellule de pression) pendant la décompression. L'agrandissement des fissures lors de la décompression explique l'augmentation de la surface spécifique apparente observée suivant l'axe de compression.

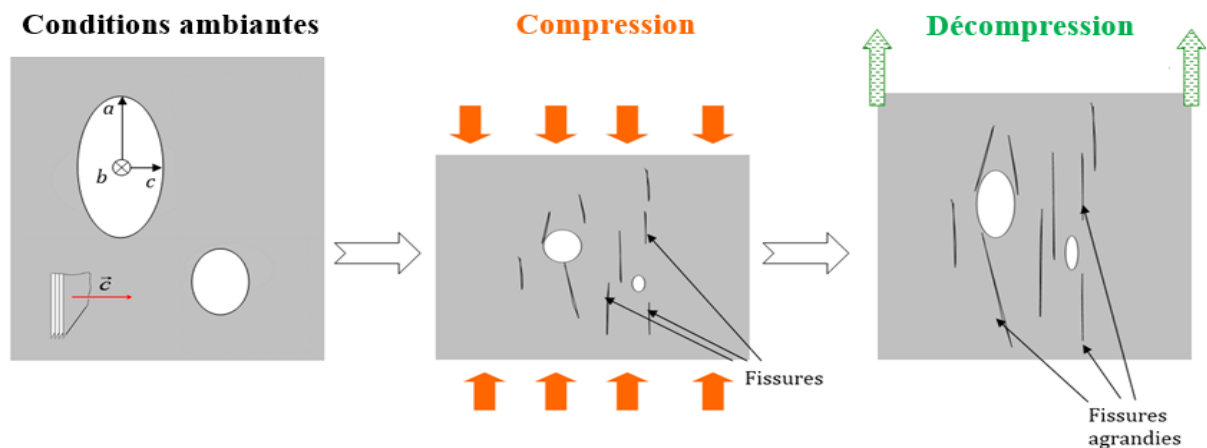


Fig. 3.27: Schéma de l'évolution du pore et de son environnement local soumis à une compression longitudinale dans le graphite flexible. L'orientation moyenne des cristallites de graphite est indiquée à côté du pore. Le long axe b du pore (Fig. 3.22) est perpendiculaire au plan du schéma. Nous proposons un modèle de cisaillement où les fissures apparaissent et se propagent dans la matrice sous l'effet de la pression. En décompression, on observe un retour élastique partiel qui agrandit les fissures.

Dans la réversibilité partielle de la surface spécifique apparente (AS_L) durant la compression suivant le grand axe b , il faudrait sans doute tenir compte de la contribution des fissures créées par les modes de flexion et de compression longitudinale. La Fig. 3.27 résume aussi l'évolution de la porosité (Fig. 3.24). Les fissures créées pourraient contribuer à la dégradation de l'élasticité de la matrice; cette dégradation est notamment perceptible sur le petit axe du pore (direction z) suivant lequel on observe les cisaillements. Cependant la contribution des fissures à l'évolution de la porosité apparente pourrait expliquer, en partie, la réversibilité de la porosité observée sur le petit axe pendant la décompression (Fig. 3.24).

b. Mesure complémentaire

Les mesures d'intrusion de mercure sur l'échantillon avant et après le cycle de pression/décompression montrent qu'il y a plus de porosité après le cycle (Fig. 3.28). La porosité créée par le cycle de pression/décompression peut s'expliquer par le fait que les fissures créées soient infiltrées par le mercure une fois que l'échantillon n'est plus en milieu confiné. C'est la contribution des fissures qui est donc mise en évidence dans cette expérience.

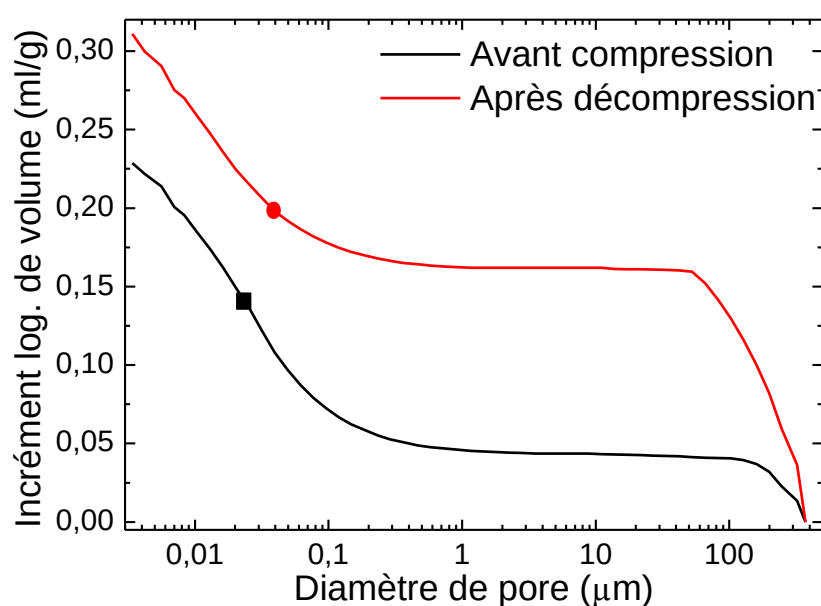


Fig. 3.28: Courbes d'intrusion de mercure dans le graphite flexible comprimé avant et après le cycle de pression/décompression. Les symboles indiquent les valeurs moyennes des dimensions des pores.

La taille moyenne des pores est estimée à 25 nm et 40 nm dans les échantillons avant et après le cycle de compression/décompression respectivement. Ces tailles sont plus petites par rapport au graphite flexible de départ, et ceci peut s'expliquer par la densification lors de la mise en forme.

3.2.1.3. Conclusion

L'évolution *in situ* de la porosité du graphite flexible a été étudiée sous pression uniaxiale jusqu'à 1000 bar par diffusion de neutrons aux petits angles. L'anisotropie des figures de diffusion révèle par une forme ellipsoïdale du pore. Deux configurations

principales ont été étudiées: la compression peut être perpendiculaire à l'orientation moyenne des plans basaux des cristallites de graphite (*compression axiale*) ou parallèle à celle-ci (*compression longitudinale*).

Dans le cas d'une compression axiale, on observe suivant la direction perpendiculaire à la pression appliquée: i) une réduction réversible de la porosité apparente; ii) une augmentation irréversible de la dimension fractale et de la surface spécifique apparente. Ceci est interprété comme une conséquence des changements dans la texture du matériau qui traduisent probablement les mouvements relatifs des cristallites de graphite et la création d'interfaces. Une perte irréversible de la porosité apparente a lieu suivant le petit axe du pore (direction parallèle à la pression appliquée). Elle est liée au fait que la taille des pores diminue quand la pression augmente. Nous avons proposé un modèle d'effondrement suivi d'une division irréversible des pores concomitant à la formation d'interface. Suivant le grand axe, des pores de plus petite taille se forment. Suivant le petit axe, l'effondrement et la division irréversible expliquent la formation d'une proportion plus grande de pores de taille inférieure à 4 nm qui n'est pas observable dans nos expériences (au LLB).

Quand la compression est parallèle au plan de la feuille de graphite flexible, nous avons élucidé la façon dont l'orientation des cristallites de graphite et la porosité pouvaient, ensemble, déterminer la réponse à la compression de l'échantillon. Les données de la diffusion aux petits angles ont permis d'étudier les paramètres anisotropes, avec des pores modélisées par une forme ellipsoïdale dans la gamme 2-280 nm (à l'ILL). Sous une pression uniaxiale jusqu'à 1000 bar, on observe : a) une diminution presque réversible de la porosité apparente dans la direction de la pression appliquée et une diminution irréversible de la porosité apparente dans la direction perpendiculaire à la pression appliquée et b) une augmentation irréversible de la dimension fractale et de la surface spécifique apparente dans la direction de la pression appliquée ; ce qui signifie des changements dans la microstructure de l'échantillon dus à la création d'interfaces pores-matrice. En particulier, l'évolution de la surface spécifique apparente nous a permis de comprendre que l'évolution de la texture complexe de l'échantillon au niveau nanométrique soumis à une pression uniaxiale consistait en un cisaillement au sein de la matrice de graphite. L'échantillon étant confiné dans la chambre de compression, la déformation se fait seulement dans la direction parallèle à la pression. Le cisaillement qui résulte d'un déplacement relatif des cristallites de graphite dans la direction de la pression appliquée engendre la création et la propagation de fissures. Durant la décompression, on observe un retour élastique dans le comportement de l'échantillon, ce qui provoque un agrandissement des fissures dans le sens de la déformation.

Notre étude *in situ* sous pression a permis de décrire le comportement macroscopique observé sur les deux types de joints en graphite. Ce type d'étude pourrait être étendu à d'autres systèmes lamellaires poreux ; ce qui pourrait contribuer à la modélisation ou à la conception de systèmes à base de matériaux poreux.

3.2.2. Diffusion de rayonnement aux petits angles par la vermiculite expansée

Cette partie présente l'étude sous pression de pastilles de vermiculite expansée en diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles. L'objectif était de comprendre comment les conditions de mise en forme pouvaient déterminer les propriétés thermiques et le comportement mécanique en pression de ces pastilles. Nous avons donc choisi d'étudier les effets de la pression de compaction (ou pression de mise en forme), de la température de mise en forme et de la température de recuit. Les échantillons étudiés ont été décrits dans la section 2.1.2. Le comportement des pastilles de vermiculite est étudié sous pression comme dans l'étude du graphite, mais aussi en température.

L'analyse des données s'est faite sur les bases théoriques décrites dans la section 2.3.3. Par contre, la diffusion multiple est simplement négligée car l'épaisseur des échantillons était de 2 mm pour les expériences de diffusion des neutrons et 300 μm pour les expériences de diffusion de rayons X.

3.2.2.1. Influence de la pression de mise en forme; étude *in situ* sous pression

Les échantillons de vermiculite étant sous forme de pastilles, nous avons d'abord étudié l'influence de la pression de mise en forme sur le comportement sous pression de ces pastilles. Les études *in situ* sous pression ont été faites par diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles sur deux échantillons, l'un mis en forme à 350 bar et l'autre à 800 bar. Nous avons désigné (Tableau 2.1) par N1 la pastille mise en forme à 350 bar et N2 celle mise en forme à 800 bar, les deux ayant une épaisseur de 2 mm pour la diffusion de neutrons. Les diffractogrammes ont été collectés sous pression à 0 bar, à 350 bar, à 800 bar, à la pression maximale, puis à pression ambiante après la décompression. La pression maximale était de 1200 bar en diffusion de neutrons et 3000 bar en diffusion de rayons X.

La diffusion de rayons X aux petits angles a été faite sur la ligne SWING du synchrotron SOLEIL (Saint Aubin), et nous avons adapté une cellule à enclumes de diamant décrite à la section 2.2.2. Nous avons désigné (cf. Tableau 2.1) par X1 la pastille mise en forme à 350 bar et X2 celle mise en forme à 800 bar, les deux ayant une épaisseur de 300 μm pour la diffusion de rayons X. Le faisceau incident était parallèle à la pression appliquée. Les cristallites de vermiculite s'orientent perpendiculairement à la pression de compaction qui a la

même direction que la pression appliquée lors des études *in situ*. Le faisceau incident était, de ce fait, perpendiculaire à l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites de vermiculite (Fig. 3.29.a).

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles ont été faites sur les lignes PAXE et TPA du réacteur de neutrons Orphée (LLB - Saclay); pour les études *in situ* sous pression, nous avons utilisé une cellule de pression similaire à celle utilisée pour l'étude du graphite expansé; la seule différence réside dans la réduction de l'épaisseur de l'échantillon qui est passée de 5 à 2 mm. Le faisceau incident était perpendiculaire à la pression appliquée. Il était, de ce fait, parallèle à la direction préférentielle des plans basaux des cristallites de vermiculite (Fig. 3.29.b).

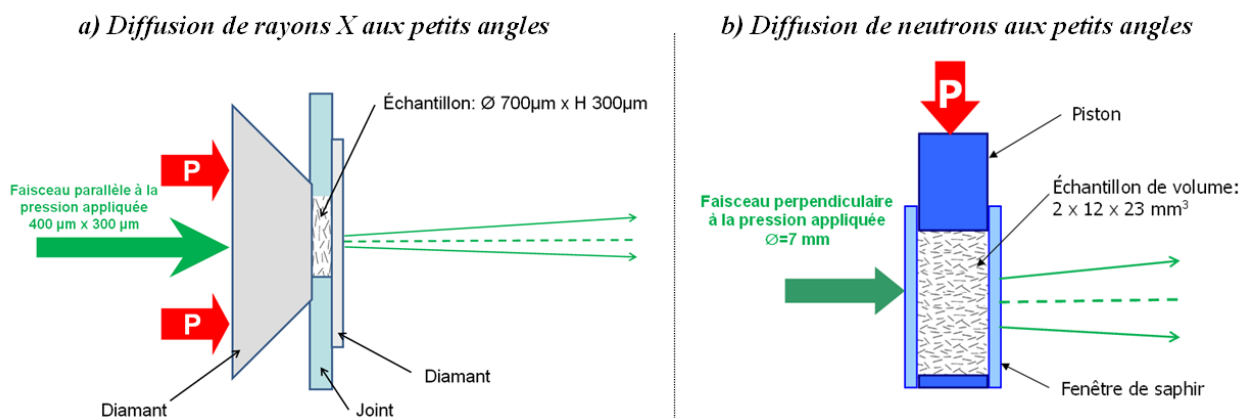


Fig. 3.29: Schémas, pour les deux cellules utilisées dans nos expériences de diffusion aux petits angles sur la vermiculite, de l'orientation de la compression par rapport au faisceau incident et l'orientation préférentielle plans basaux des cristallites en a) diffusion de rayons X et en b) diffusion de neutrons aux petits angles. La compression est toujours axiale dans les deux cas, mais la direction du faisceau change.

Les figures de diffusion obtenues (Fig. 3.30) sont elliptiques en diffusion de neutrons et isotropes en diffusion de rayons X. La complémentarité des deux configurations a permis de comprendre que les pores ont une géométrie sphéroïdale.

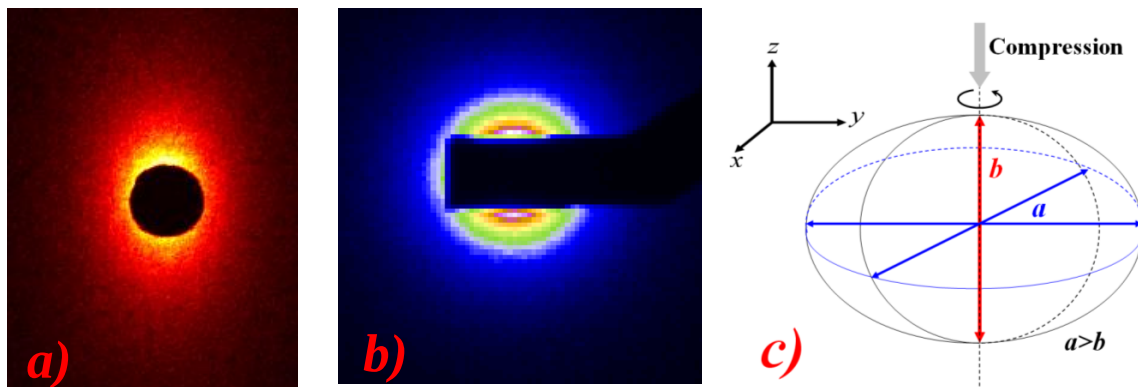


Fig. 3.30: Figures de diffusion et morphologie du pore dans la vermiculite expansée.

- a) En diffusion de neutrons ; le faisceau incident est parallèle à l'axe a du pore
- b) En diffusion de rayons X ; le faisceau incident est parallèle à l'axe b du pore
- c) La forme sphéroïdale des pores déduite de l'association de ces deux figures.

En diffusion de neutrons aux petits angles, l'intensité a été moyennée sur des secteurs angulaires de 30° centrés sur les deux axes elliptiques suivant la méthode utilisée dans l'étude du graphite expansé.

Les courbes de l'intensité diffusée $I(q)$ en représentation $\log\text{-}\log$ (rayons X et neutrons) sont linéaires sur plus d'une décade. Ce qui indique un caractère fractal des interfaces pore/matrice. Nous avons des fractales de surfaces dont les valeurs des dimensions fractales sont comprises entre 2 et 3.

À pression ambiante, la dimension fractale est plus élevée dans la pastille la plus compactée X2 (Fig. 3.31.a). La compaction semble donc augmenter les aspérités de l'interface pore/matrice [162,163].

L'évolution *in situ* de la courbe de l'intensité diffusée sous pression (Fig. 3.31 et 3.32) est analogue dans les deux types d'échantillons; on observe une augmentation de la dimension fractale avec de la pression appliquée.

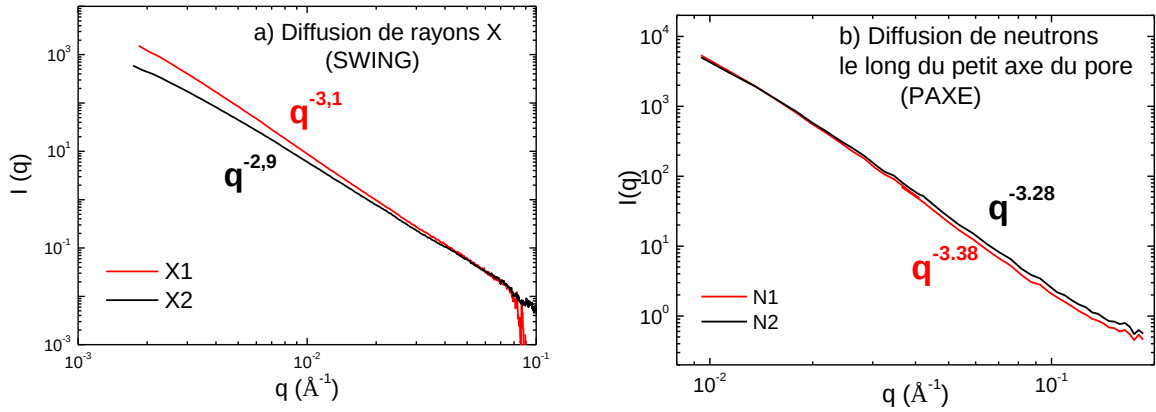


Fig. 3.31: Courbes de diffusion comparées, à pression ambiante, des échantillons mis en forme respectivement à 350 (X1 et N1) et 800 bar (X2 et N2).

Sous l'effet de la pression, on s'attend à une croissance de la dimension fractale vers la valeur limite 3. Pour les deux échantillons N1 et N2, l'évolution de la dimension fractale sous pression (Fig. 3.32) est anisotrope. Cette anisotropie est d'autant plus marquée que la pression de mise en forme est grande. Un gain irréversible de la dimension fractale sous l'effet de la contrainte appliquée est observé. Moins la pression de mise en forme de la pastille est grande, plus ce gain est important.

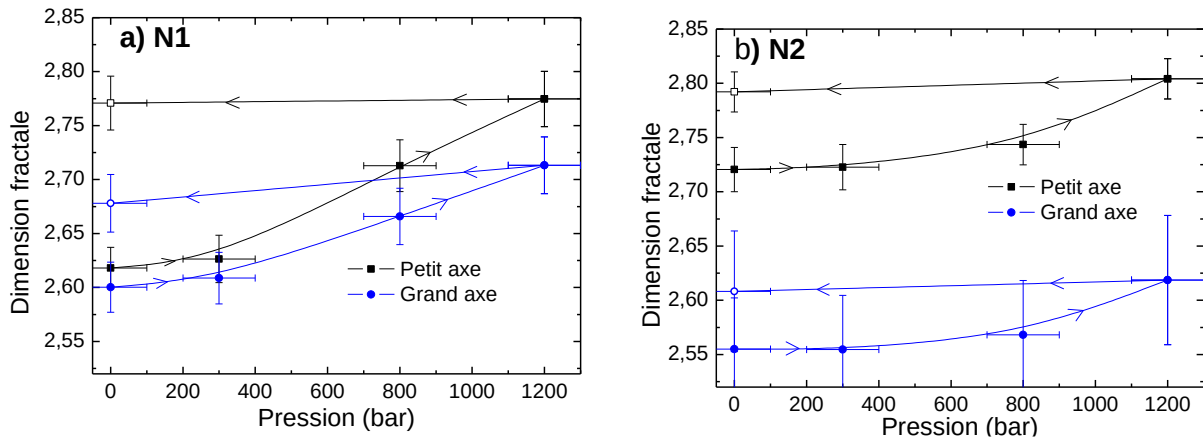


Fig. 3.32. Évolution de la dimension fractale sous contrainte extraite des données de diffusion de neutrons aux petits angles (PAXE) mesurée sur deux pastilles N1 et N2 mises en forme à 350 et 800 bar. Les symboles pleins correspondent à la compression et les symboles vides à la décompression.

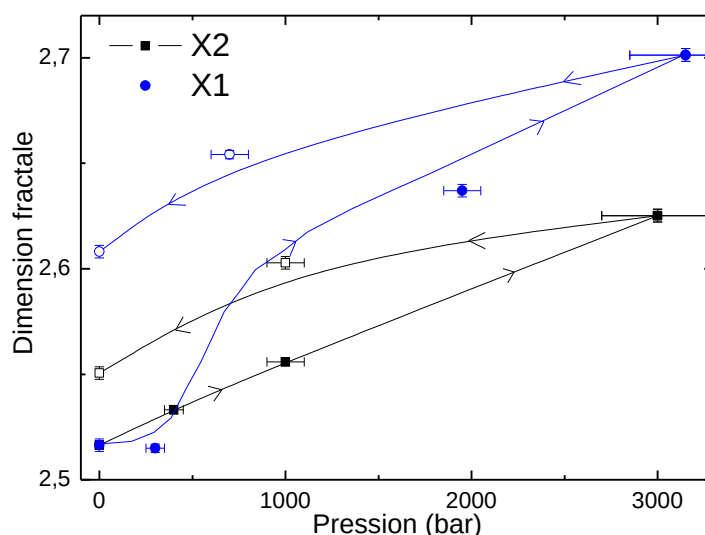


Fig. 3.33: Évolution de la dimension fractale sous contrainte extraite des données de diffusion de rayons X aux petits angles (SWING) mesurées sur deux pastilles X1 et X2 mises en forme à 350 et 800 bar. Les symboles pleins correspondent à la compression et les symboles vides à la décompression.

La dimension fractale augmente quand la pression appliquée est supérieure à la pression de mise en forme. On constate, en décompression, un retour partiel de la dimension fractale seulement en diffusion de rayons X aux petits angles. Ce comportement qui n'est pas observé en diffusion de neutrons pourrait être lié à plusieurs facteurs : les frictions sont moins importantes dans la cellule à enclumes de diamants par rapport à la cellule de pression utilisée pour la diffusion de neutrons aux petits angles. Le temps d'un éventuel retour élastique de l'échantillon, diffusion de neutrons, serait probablement trop long par rapport au temps imparti à l'expérience. La cellule de pression pour la diffusion de neutrons n'était pas étanche comme la cellule à enclume diamant utilisée en diffusion de rayons X aux petits angles; enfin, le volume de l'échantillon utilisé en diffusion de neutrons était, en plus, beaucoup plus grand. L'augmentation de la dimension fractale après un cycle de pression/décompression peut être associée à un changement de texture lié probablement à une déformation plastique due aux mouvements des cristallites de vermiculite dans la pastille sous pression.

Nous avons aussi extrait l'évolution de la surface spécifique apparente en fonction de la pression appliquée. Elle est extraite du domaine des grands q comme dans le cas du graphite expansé. Le contraste de densité de longueur de diffusion entre la matrice de vermiculite et les pores est calculé à partir des longueurs de diffusion cohérentes [107].

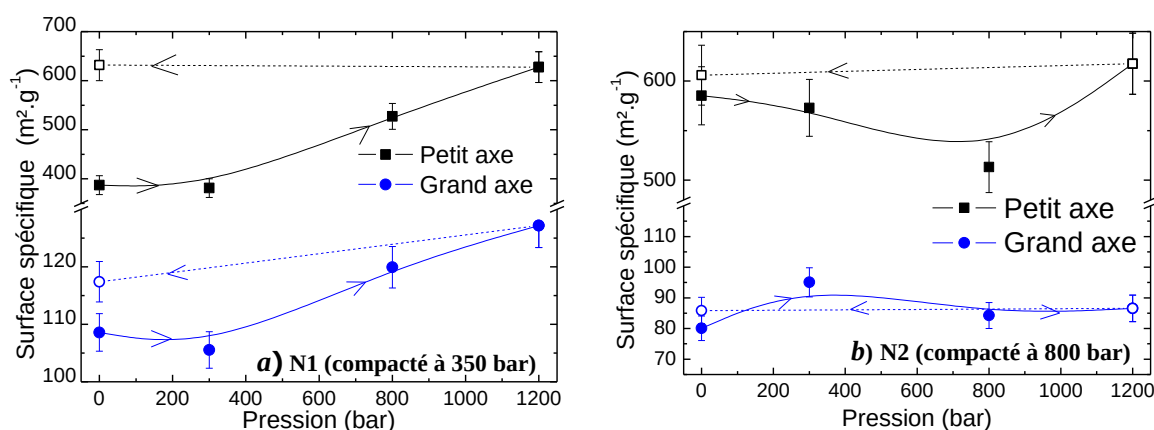


Fig. 3.34 : Évolution de la surface spécifique des échantillons de vermiculite expansée sous contrainte en diffusion de neutrons aux petits angles.

Sur la Fig. 3.34, la surface spécifique croît de manière irréversible avec la pression ; ce comportement est très marqué dans la pastille *N1* mise en forme à pression modérée. Cette évolution peut être reliée à l'apparition de fissures issues des mouvements intergranulaires.

Les variations de surface spécifique avec la pression sont plus importantes dans l'échantillon le moins compacté *N1*. Il faut garder à l'esprit que, dans nos expériences de diffusion de neutrons aux petits angles, la contrainte de mise en forme comme celle qui est appliquée pendant l'expérience de diffusion de neutrons est perpendiculaire à la direction préférentielle des plans basaux des cristallites de vermiculite. Elles s'exercent dans la direction du petit axe du pore. Quand l'échantillon est mise en forme à une contrainte élevée (800 bar dans notre cas), les interfaces évoluent peu sous pression. On constate une surface spécifique apparente quasi constante durant un cycle de pression/décompression. Pour l'échantillon mis en forme à contrainte modérée (350 bar), la compressibilité plus importante favorise la création d'interface durant la compression.

La réponse à la pression est dominée par le rapprochement des cristallites. Dans les deux cas, les variations significatives de la surface spécifique apparente ont lieu au-delà de la pression de compaction initiale ; cette observation est évidente pour l'échantillon *N1*.

La taille moyenne des pores peut être extraite de l'ajustement des courbes de diffusion, aux plus petites valeurs de q , mesurées sur TPA (Fig. 3.35). Les dimensions moyennes des pores ont été obtenues dans l'approximation de Guinier décrite en détails à la section 2.3.1 et dans l'Annexe A.2. Grâce aux données de la diffusion de neutrons aux très petits angles (expérience faite sur TPA), nous pouvons reporter sur la Fig. 3.35 l'évolution de la taille des pores.

Dans l'échantillon le moins dense *N1* (Fig. 3.35.a), on observe une diminution de la taille moyenne des pores avec l'application de la pression. Cette évolution est réversible suivant le long axe, mais irréversible suivant le petit axe. La variation des dimensions est moins importante (en comparant les échelles); elles sont presque stables. Ce résultat est interprété comme un changement de gamme d'une porosité initiale. L'échantillon *N1* a une porosité initiale essentiellement macroscopique; la proportion de pores accessible en diffusion aux petits angles est très réduite par rapport à la porosité totale. Cette proportion augmente sous l'effet de la pression qui provoque une diminution de la taille des macropores. La mise en forme est donc déterminante sur le comportement de l'échantillon en pression.

Dans l'échantillon plus dense *N2* (Fig. 3.35.b), la taille des pores augmente irréversiblement avec la pression appliquée. Cette observation peut être reliée deux possibilités: une coalescence des pores ou une apparition de fissures. Dans le cas d'une coalescence des pores, la surface spécifique diminuerait. Mais la Fig. 3.34 montre plutôt une croissance de la surface spécifique apparente. Les mesures de taille des pores et de surface spécifique rendent donc compte de l'apparition de fissures dans l'échantillon pressurisé.

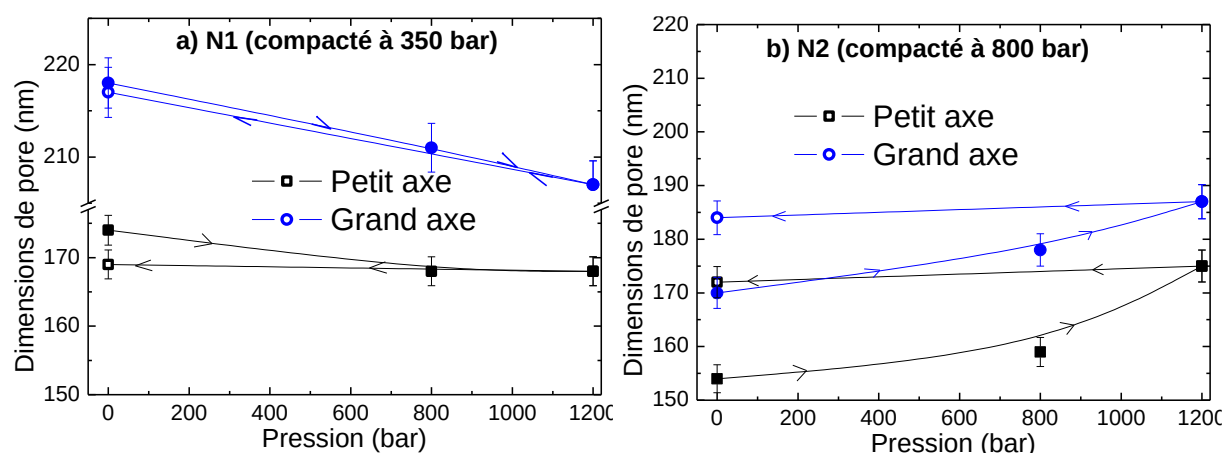


Fig.3.35 : Évolution de la taille moyenne des pores (visibles dans la gamme 0,1 – 1 μm) en fonction de la contrainte appliquée obtenue par diffusion de neutrons aux petits angles (TPA).

A partir des courbes de l'intensité diffusée aux petits angles, on peut aussi établir une évolution relative de la porosité apparente dans la gamme d'échelles observée expérimentalement. Dans le cas de la pastille mise en forme à 350 bar, l'évolution de la porosité présentée sur la Fig. 3.36 montre une augmentation de celle-ci.

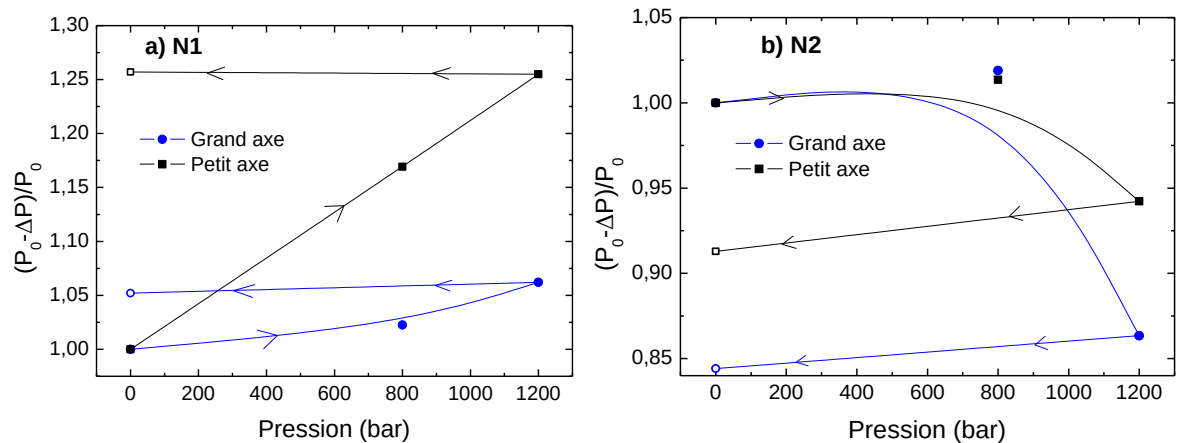


Figure 3.36 : Évolution relative de la porosité (sur une échelle de 4 nm à 1 μ m) des joints en vermiculite expansée avec la pression. P_0 est la porosité initiale calculée à partir de la densité et ΔP est la variation relative de la porosité extraite des courbes de diffusion de neutrons aux petits angles (PAXE + TPA).

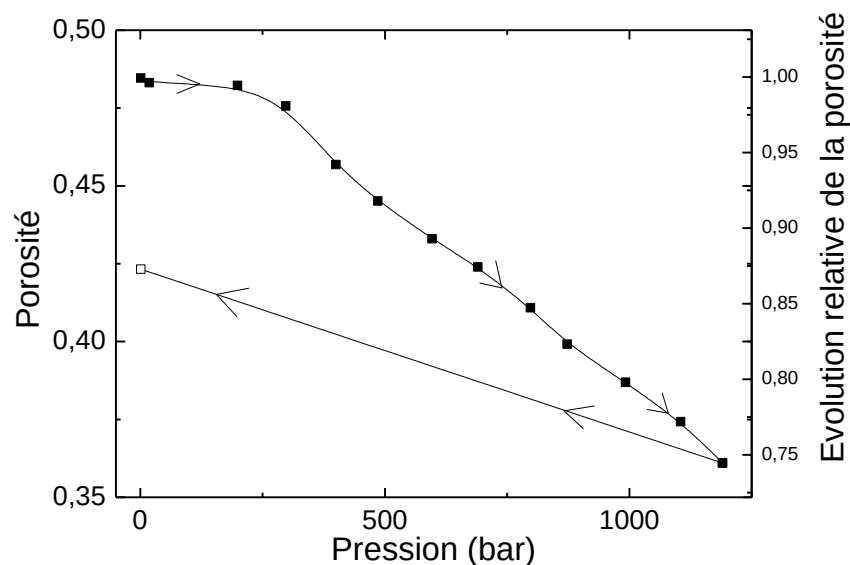


Fig. 3.37: Évolution de la porosité de l'échantillon N1 déduite de la diminution de volume sous l'effet de la contrainte appliquée. La porosité initiale est estimée à 48.5%. Les lignes sont tracées pour guider le lecteur et les flèches montrent le sens des expériences.

Une mesure de l'évolution de la porosité totale déduite de la variation de volume de l'échantillon due à la contrainte appliquée (Fig. 3.37) montre que la porosité totale de l'échantillon N1 décroît avec l'application de la pression. La Fig. 3.36.a montre que la population de pores dont la taille est accessible dans notre expérience de diffusion de neutrons aux petits angles augmente sous l'effet de la pression.

Nous pouvons dire, en conclusion, que la pression de mise en forme influence de façon irréversible le comportement de l'échantillon de vermiculite soumis à une pression uniaxiale. Nous avons vu, à travers la dimension fractale et la surface spécifique, que l'échantillon N1 mis en forme à pression modérée, quand il est soumis à de fortes pressions, réagit différemment par rapport à l'échantillon N2 mis en forme à pression élevée.

L'apparition de fissures semble être le mode de réponse essentiel de l'échantillon N2 à la compression car la taille des pores augmente sous pression. L'échantillon N1 mis en forme à pression modérée est, par contre, moins fragile; la taille moyenne des pores diminue avec la compression et cette diminution est réversible suivant le grand axe du pore (Fig. 3.35.a).

Les expériences de diffusion aux petits angles sous pression ont été faites en utilisant deux cellules différentes. Les échantillons utilisés en diffusion de neutrons avaient un volume beaucoup plus important que ceux utilisés en diffusion de rayons X. La gamme d'échelles accessibles était plus large en diffusion de rayons X où la direction du faisceau était perpendiculaire à la direction préférentielle des plans basaux des cristallites de vermiculite tandis qu'elle était parallèle à cette direction en diffusion de neutrons. La similarité des conditions dans les deux types d'expériences peut donc se poser.

3.2.2.2. Influence de la température

a. Influence de la température de mise en forme

Pour évaluer l'influence du traitement thermique lors de la mise en forme sous pression, deux échantillons mis en forme à la même pression (800 bar), l'un à température ambiante et l'autre à 200°C ont été étudiés.

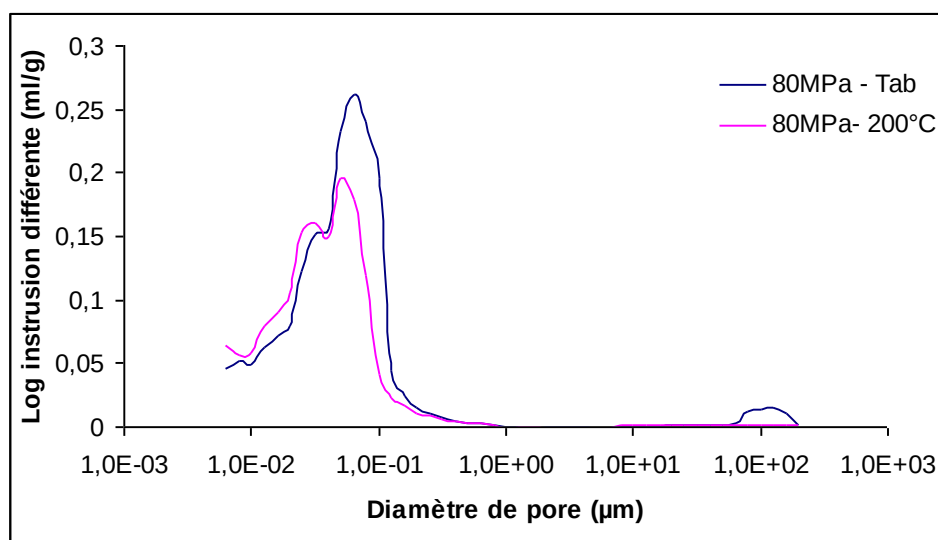


Fig. 3.38: Courbe d'intrusion de mercure dans les échantillons X2 et X3 mises en forme à température ambiante et à 200°C respectivement [4].

L'intrusion de mercure sur les deux échantillons (Fig. 3.38) montre une légère diminution de la taille des pores quand l'échantillon est mis en forme à 200°C.

En diffusion de rayons X aux petits angles, une caractérisation a été faite *in situ* sous pression jusqu'à ~ 800 bar; l'un à température ambiante et l'autre à 200°C (Fig. 3.39).

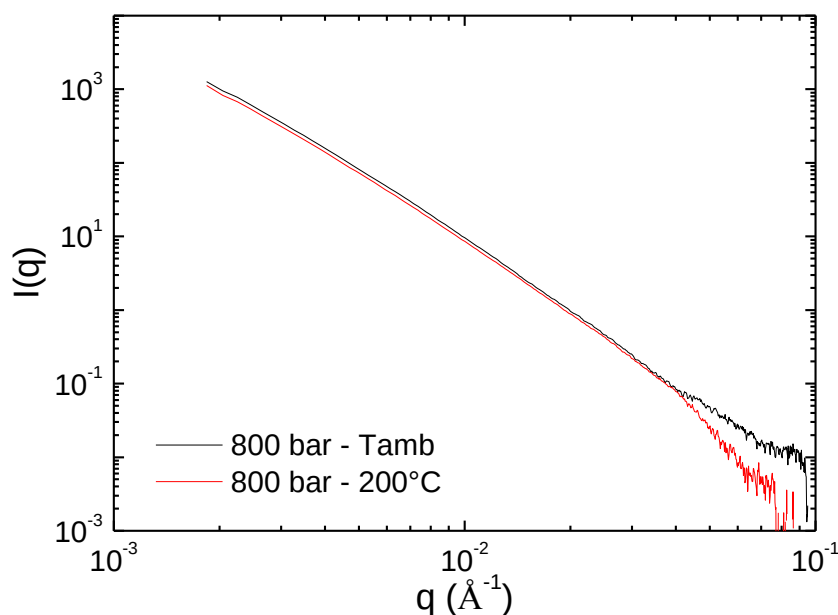


Fig. 3.39: Courbes de l'intensité diffusée (en diffusion de rayons X aux petits angles) par des pastilles de vermiculite expansée pressée à 800 bar, avant et pendant un traitement thermique à 200°C.

Une première acquisition a été faite avec l'échantillon pressé dans la cellule à enclumes de diamant à 800 bar et à température ambiante. Une deuxième acquisition *in situ* a été faite à 800 bar après avoir chauffé l'échantillon à 200°C pendant 1.5 heure. Les deux courbes de la Fig. 3.39 montrent que le chauffage à 200°C n'a pas d'influence sur la diffusion de rayons X par la pastille de vermiculite expansée.

La différence entre les résultats des mesures d'intrusion de mercure et de la diffusion de rayons X aux petits angles réside essentiellement dans le fait que la dernière a été faite *in situ* sous pression. Le chauffage ne créait pas de surpression puisque la pression était régulée (pour rester constante). Il n'y avait pas aussi de déshydratation possible à cause de l'étanchéité de la cellule à enclumes de diamant. Pour une mise en forme à pression strictement constante, la température de 200°C est trop faible pour induire des modifications de la texture du matériau. Une étude en fonction du recuit à plus haute température a été faite mais pas *in situ*.

b. Influence de la température de recuit

La température de recuit de la vermiculite compactée est un paramètre pour l'optimisation de la mise en forme. Une quinzaine d'échantillons (R1 à R8 préparés pour la diffusion de neutrons et T1 à T7 préparés pour la diffusion de rayons X) mis en forme à 800 bar et à 200°C ont été recuits à différentes températures, entre la température ambiante et 1000°C. L'évolution de la dimension fractale en fonction de la température de recuit montre que la vermiculite est thermiquement stable jusqu'à 800°C; les dimensions fractales étaient cependant plus élevées (de ~0.2) pour les données des rayons X que pour les données de diffusion de neutrons (Fig. 3.40).

Tentons d'élucider les causes de la déplétion de la pente de la courbe de diffusion que l'on observe lorsqu'on passe des neutrons aux rayons X.

La différence de pente pourrait aussi provenir d'une rugosité différente « visible » aux rayons X. Les déviations de la loi de Porod en diffusion de rayons X aux petits angles ont été étudiées par Koberstein et al. [172]. Suivant leur description, on constate dans nos expériences, une déviation négative de la loi de Porod aussi bien en diffusion de neutrons qu'en diffusion de rayons X. Mais la différence de dimension fractale entre ces deux types d'expériences n'a pas d'explication directe dans cette étude. L'étude de Mildner et al. [173] sur les roches schisteuses est assez proche de notre travail en termes de similarité des échantillons. Ils ont observé une différence de dimension fractale entre la diffusion de rayons

X et la diffusion de neutrons aux petits angles. Ils sont revenus sur le fait que les argiles poreux ne sont pas un modèle idéal de systèmes à deux phases à cause de la diversité des composants. La plus grande sensibilité des neutrons aux hydrocarbures, dans leur cas, pourrait expliquer les différences observées.

Dans notre cas, où le sens le rapport des dimensions fractales entre la diffusion de rayons X et la diffusion de neutrons est inversé par rapport à l'étude de Mildner et al., nous pouvons évoquer la présence du titane dans les échantillons, mise en évidence par les analyses chimiques (Chambéry). On remarque, en effet, que le titane est beaucoup plus « visible » aux rayons X (longueur de diffusion $6.204 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$) qu'aux neutrons (longueur de diffusion $-0.344 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$). Dans la courbe de l'intensité diffusée, la loi en puissance pourrait donc être déviée par des fluctuations induites par la présence d'amas de titane aux interfaces. Cette déviation serait donc particulièrement importante en diffusion de rayons X. Ce constat permet de comprendre et de corriger l'évolution de la dimension fractale dans les expériences sous pression en diffusion de rayons X, en particulier quand elle franchit la valeur limite de 3 pour des fractales de surface.

Les deux expériences révèlent une forte diminution de la dimension fractale au-delà de 900°C.

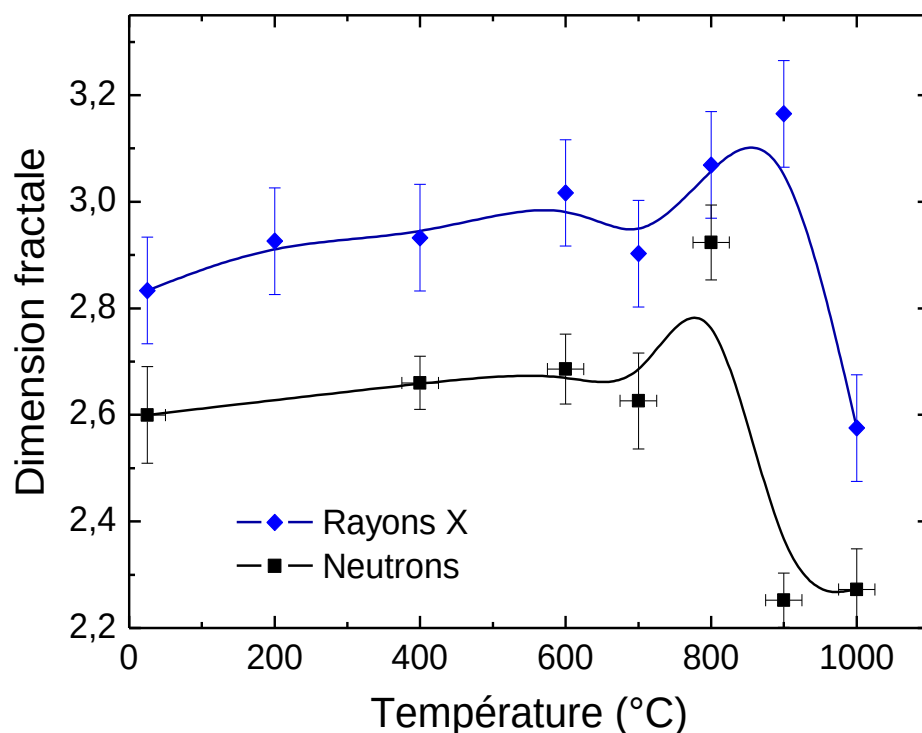


Fig. 3.40 : Évolution de la dimension fractale en fonction de la température de recuit. Les expériences de diffusion de neutrons et de rayons X aux petits angles ont été superposées.

Les résultats de la diffraction de rayons X mettent en évidence la transformation de la vermiculite vers 900°C (Fig. 3.41). On constate, en effet, que la disparition des pics originaux est accompagnée de l'apparition de nouveaux pics caractéristiques d'un mélange de mullite, cordiérite et autres oxydes. Cette décomposition thermique de la vermiculite donne lieu à un changement de texture, que l'on observe en microscopie électronique à balayage (Fig. 3.42) : les plaquettes de vermiculite se transforment en grains d'oxydes, expliquant la valeur très différente de l'exposant fractal mesuré sur l'échantillon recuit à 1000°C (Fig. 3.40).

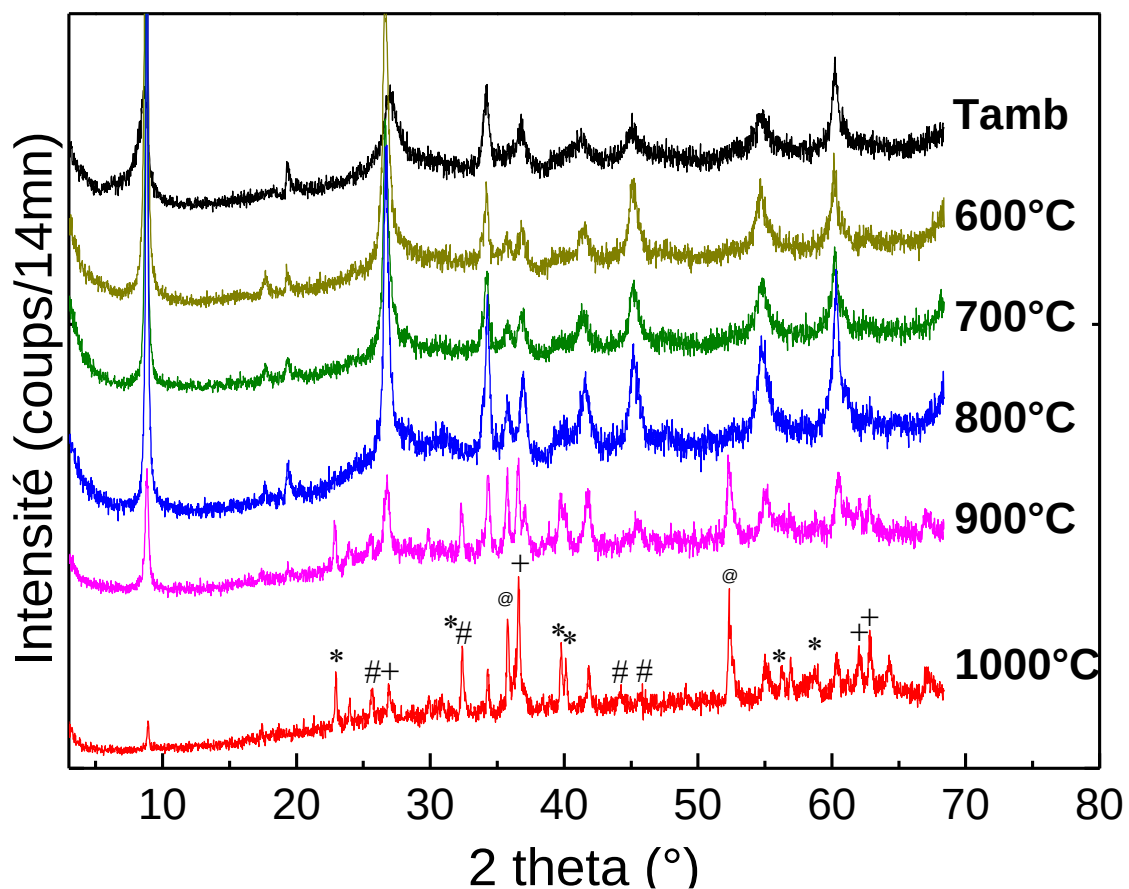


Fig. 3.41: Diffractogrammes de rayons X de la vermiculite expansée (échantillons caractérisés auparavant en diffusion aux petits angles) en fonction de la température de recuit. Les pics apparaissant à haute température sont marqués sur le diffractogramme à 1000°C; ils proviennent de différents composés comme la mullite (*), la cordiérite (#), la forsterite (+), ou l'alumine (@).

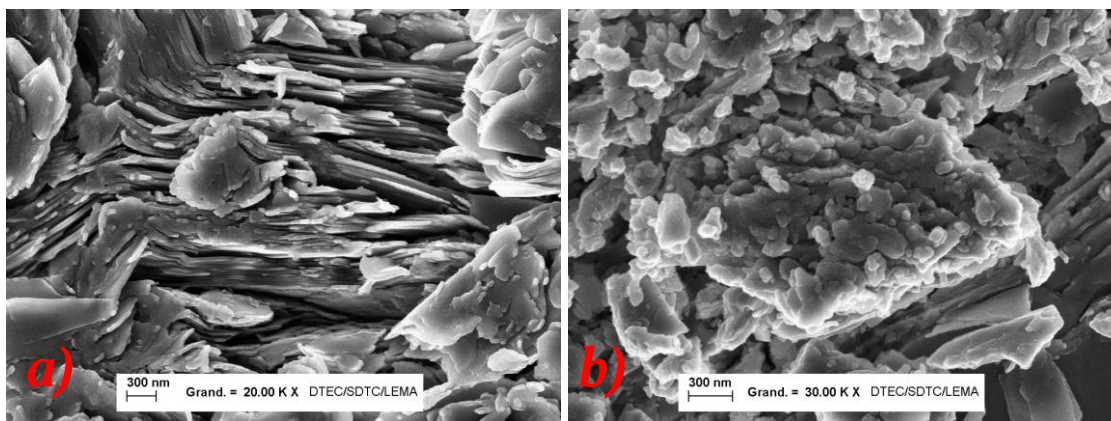


Fig. 3.42: Images MEB de coupes de pastilles de vermiculite recuit à a) 200°C et b) 900°C.

3.2.2.3. Conclusion

Les données de la diffusion aux petits angles, nous ont permis d'élucider l'évolution de la vermiculite sous contrainte à l'échelle mésoscopique. Les pastilles de vermiculite expansée ont un comportement élastique très faible en comparaison du graphite expansé. Cette élasticité se manifeste quand la pastille est sollicitée au-delà de sa contrainte de mise en forme et quand les conditions d'utilisation n'engendrent pas de frictions.

L'apparition de fissures est liée, dans nos expériences, aux glissements intergranulaires. Des interfaces sont ainsi irréversiblement engendrées. C'est pourquoi la surface spécifique augmente de manière irréversible avec la pression appliquée. Les mouvements intergranulaires et la création de fissures affaiblissent les qualités d'étanchéité des échantillons de vermiculite sous contrainte mécanique.

Les expériences de diffusion aux petits angles (rayons X et neutrons) ont aussi mis en évidence l'évolution de la dimension fractale des pastilles de vermiculite expansée en fonction de la température.

La porosité décroît avec la température de recuit dans la limite de stabilité structurale de la vermiculite. Nous pouvons relier ce comportement à un frittage de la vermiculite dont on peut d'ailleurs voir les effets dans les diffractogrammes de rayons X: les pics originaux de la vermiculite deviennent plus fins entre la température ambiante et 700°C, suggérant une cristallisation du matériau. Par contre, nous avons constaté que la température de mise en forme à 200 °C n'avait pas d'incidence sur la structure poreuse des pastilles de vermiculite expansée.

Conclusion générale

Le comportement d'un matériau poreux est lié aux propriétés intrinsèques de la matrice et à celles dues à la porosité comme la distribution spatiale de la taille et la forme des pores. Nous avons, dans le cadre de cette thèse, fait une étude à l'échelle atomique (pour comprendre les propriétés intrinsèques de la matrice) et une étude à l'échelle nanométrique (pour caractériser la porosité).

Pour comprendre l'évolution *in situ* de la porosité sous pression, nous avons été amenés, dans le cadre d'un projet de recherche ANR, à étudier les matériaux lamellaires poreux. Plusieurs choix ont été faits.

Le graphite et la vermiculite expansés ont été choisis comme représentant deux familles de matériaux lamellaires. Les couches de carbone sont monocouches, de charge électrique neutre dans le cas du graphite tandis que dans la vermiculite, les feuillets d'oxydes silicatés sont tricouches et plus complexes dans leur composition chimique. Ce choix, soutenu par le cadre du projet de recherche appliquée, a permis de faire une étude fondamentale ayant une portée très large.

L'étude de la matrice cristalline de la vermiculite a été faite en diffraction de rayons X sous haute pression, en cellule à enclumes de diamant. Elle a permis de déterminer l'équation d'état de la vermiculite. L'évolution de la structure cristalline du graphite a été étudiée sous haute pression par spectroscopie Raman; la mise en évidence, pour la première fois, de bandes Raman apparaissant à haute pression, à partir de 10 GPa, constitue des résultats originaux. Les nouvelles bandes observées sont d'abord en elles-mêmes un critère de transition de phases évidente; elles permettent ensuite de discriminer entre les différentes phases possibles du graphite à haute pression. Nous avons attribué ces nouvelles bandes aux vibrations des atomes du réseau cristallin d'une nouvelle phase orthorhombique de carbone. La décroissance de certaines fréquences de bandes avec la pression reste toutefois un sujet à approfondir.

Notre travail a consisté ensuite en une étude *in situ* de la porosité de ces deux systèmes sous pression uniaxiale. Il a permis de comprendre le mécanisme de l'évolution de la (méso et macro) porosité et de la structure cristalline de la matrice sous contrainte.

Le choix des moyens de caractérisation a aussi occupé une partie importante du travail. D'une part, la diffusion aux petits angles permet de caractériser les échelles entre deux et plusieurs centaines de nanomètres, ce qui correspondait au type de porosité de nos échantillons, et d'autre part, c'est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'étudier les

pores fermés et/ou ouverts. Cette technique s'intégrait très bien à nos réflexions pour développer des environnements de pression afin de réaliser des expériences *in situ*. La conséquence du choix de cette technique a été l'utilisation du modèle fractal pour décrire nos échantillons. Ce modèle s'est montré, en réalité, bien adapté au problème; il a surtout permis de contourner le problème de la diffusion multiple qui pouvait affecter la fiabilité de nos résultats.

Notre travail a permis de donner une base expérimentale à la diffusion de rayonnement aux petits angles *in situ* par des matériaux poreux sous une pression uniaxiale.

Nous avons étudié des formes comprimées du graphite et de la vermiculite expansés. Une telle mise en forme permet, en effet, de mieux contrôler la porosité. Dans tous les cas, la forme ellipsoïdale est la plus convenable pour modéliser la géométrie moyenne des pores dans un système lamellaire.

Dans l'utilisation sous contrainte du graphite expansé comprimé, communément appelé graphite souple ou flexible, plusieurs configurations sont possibles. La mise en forme du graphite flexible induit une orientation préférentielle des plans basaux des cristallites et une taille moyenne de pore plus réduite. La contrainte d'utilisation peut alors avoir une direction particulière par rapport à cette orientation préférentielle. Dans nos expériences où elle pouvait, en particulier, être perpendiculaire ou parallèle à cette orientation préférentielle, le comportement du système était différent dans chaque cas.

Lorsque la force de compression est perpendiculaire à l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites, elle provoque un effondrement suivi d'une division irréversible des pores. La cause de cette irréversibilité peut être discutée, mais nous avons néanmoins évoqué des interactions mécaniques ("interlocking") ou des forces de van der Waals. Nous avons observé une augmentation de la densité de pores (plus petits) accompagnée d'une création d'interfaces dans la direction de l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites.

Lorsque la compression est parallèle à l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites, le cisaillement de la matrice graphitique est la principale réponse du système. Nous avons observé, en effet, une augmentation de la surface spécifique apparente sous l'effet de la pression, et nous l'avons reliée à la formation de fissures. Ce modèle est en accord avec la création d'interfaces.

Les échantillons à base de vermiculite expansée sont moins élastiques que le graphite expansé malgré un module de compressibilité $B_0=18$ GPa (calculé à partir de la variation des paramètres de mailles sous l'effet de la pression) et plus fragile. Les pores dépendent plus de la taille des cristallites de vermiculite en forme de plaquette et leur mosaïcité (dispersion

d'orientation par rapport à une orientation préférentielle créée par la contrainte de mise en forme) et de la mise en forme que de la pression appliquée. Dans nos études *in situ* de la vermiculite sous pression uniaxiale, la compression était toujours perpendiculaire à l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites. La mesure de la surface spécifique et de la dimension fractale nous ont permis de comprendre que la fissuration constitue la principale réponse du système à la contrainte.

L'étude des effets de la température de recuit montre que la vermiculite est stable jusqu'à 800°C. Dans ce domaine de stabilité, on observe une augmentation de la dimension fractale des pastilles de vermiculite expansée recuites à différentes températures. Cette observation est cohérente avec une diminution de la porosité que nous pouvons relier à un frittage. Au-delà de 800°C, l'évolution de la dimension fractale est liée à une décomposition de la vermiculite.

La vermiculite et le graphite expansés sont deux types différents de matériaux lamellaires poreux. Ils peuvent être étudiés par les mêmes méthodes, notamment la diffusion aux petits angles comme nous l'avons fait. Ce qui permet de mieux les comparer. Nos études sous pression montrent que l'évolution de la porosité est très différente dans les deux cas. Au niveau mécanique, le graphite expansé est plus élastique et plus compressible, mais du point de vue de la stabilité thermique, la vermiculite expansée est plus stable que le graphite. L'intérêt technologique serait de combiner idéalement ces deux propriétés dans un même système. La recherche de cette solution pourrait s'orienter vers la synthèse de composites ou de nouveaux systèmes lamellaires ayant une bonne stabilité thermique et une souplesse au niveau de la structure des feuillets.

D'un point de vue fondamental, ce travail ouvre la voie à la caractérisation *in situ* sous pression des matériaux poreux en général. Le développement technique qui a été fait permet, en effet, d'étendre ce type d'expériences à d'autres familles de matériaux poreux. Il a sans doute élargi aussi le champ de l'utilisation des grands instruments en conditions extrêmes. L'extension de la haute pression à d'autres techniques non destructives comme la nano et la microtomographie élargirait encore plus le champ d'étude des matériaux poreux.

Annexes

A.1. Mesures de mosaïcité

La caractérisation du désordre dans nos échantillons (polycristallins) poreux peut revenir à une mesure de la mosaïcité. La mosaïcité est la dispersion angulaire l'orientation des plans basaux des cristallites par rapport à une orientation préférentielle. La mosaïcité peut être mesurée en diffraction de neutrons ou de rayons X.

Nous avons utilisé, en diffraction de rayons X, les méthodes des figures de pôles et de la focalisation Bragg-Brentano (Fig. 1.4). Dans la méthode des figures de pôles, l'intensité est fonction des angles polaire φ et azimutal Ψ tandis qu'en focalisation Bragg-Brentano, seul l'angle polaire est variable. L'axe de rotation azimutal est perpendiculaire à la surface de l'échantillon tandis que l'axe de rotation polaire est contenu dans le plan de diffraction. Le principe de la focalisation Bragg-Brentano revient à mesurer l'intensité d'un pic de diffraction (généralement le plus intense) en faisant varier l'angle entre l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites dans l'échantillon et le faisceau incident. La demi-largeur à mi-hauteur correspond à la valeur centrale de la mosaïcité.

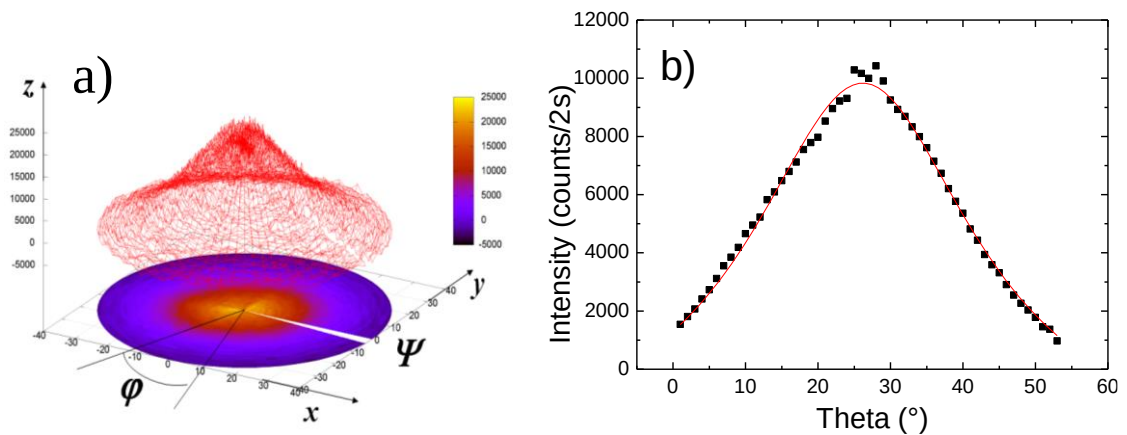


Fig. 1.4: a). Diffractogramme d'une figure de pôle d'une pastille de vermiculite mise en forme à 800 bar. φ et Ψ sont les angles polaires et azimutal respectivement. b). Mesure de la mosaïcité d'une feuille de graphite flexible par la focalisation Bragg-Brentano.

Les matériaux étudiés dans ce travail de thèse présentent un désordre à l'échelle des cristallites. La mosaïcité dans nos échantillons de vermiculite expansée a été mesurée à

l'Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (par F. Muller) ; elle est égale à 17.5° pour tous les échantillons de vermiculite quelle que soit la pression de mise forme.

La mosaïcité dans le graphite expansé a été mesurée par la focalisation Bragg-Brentano au Centre de Diffractométrie Henri Longchambon. Elle est de 7.5° pour le joint plat et 10.5° pour le joint matricé. Etant donné la structure complexe du joint matricé, nous pensons que la mosaïcité a été mesurée sur la zone d'orientation prédominante que nous avons appelé zone 3 sur la Fig. 2.3.

A.2. Ajustement des courbes de diffusion

Les dimensions des objets diffuseurs peuvent être extraites en faisant des approximations aux plus petites valeurs de l'angle de diffusion. Deux types approximations de l'intensité diffusée sont possibles: celle de Guinier qui permet d'estimer le rayon de giration R_g et celle de Debye où la longueur de corrélation ξ (aussi appelée "rayon de corrélation") est accessible. Les dimensions fractales ont été estimées en considérant les parties linéaires des courbes de diffusion ou en utilisant des fonctions d'ajustement sur toute une gamme de vecteur de diffusion q inverse de la taille globale R_g .

a. Rayon de giration et longueur de corrélation

Les dimensions caractéristiques des pores dans les expériences de diffusion aux petits angles peuvent être extraites aux plus faibles valeurs de vecteur de diffusion. Lorsque les conditions pour appliquer l'approximation de Guinier le permettent, ($qR_g \ll 1$), le rayon de giration R_g est la dimension communément extraite en diffusion aux petits angles pour des systèmes pouvant être considérés comme particulaires.

L'intensité, à l'échelle logarithmique, est donnée par la relation : $\ln I(q) \propto -q^2 \frac{R_g^2}{3}$

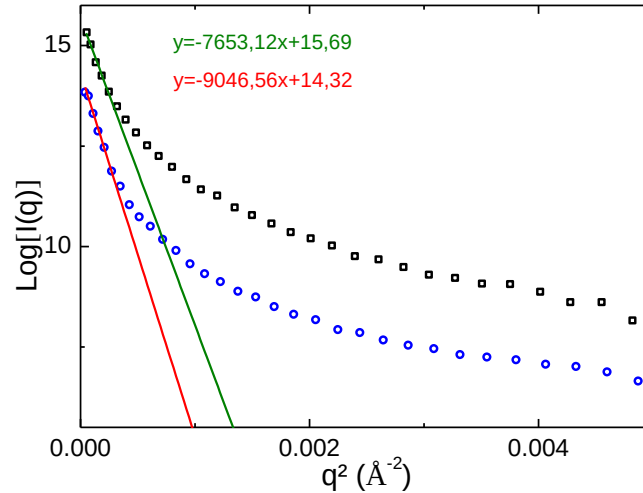


Fig. A.1: Courbes de Guinier pour l'échantillon de graphite expansé d'épaisseur 2 mm en compression axiale ("joint plat").

L'application du modèle de Guinier à la diffusion du joint plat (Fig. A.1) donne des valeurs du rayon de giration R_g pour lequel la condition $qR_g \ll 1$ n'est pas vérifiée, si l'on se limite à l'extrapolation sur la partie linéaire de la courbe. On a plutôt ici, pour $R_g \approx 151.5 \text{ \AA}$,

$qR_g \sim 2.6$. Ceci peut suggérer l'impossibilité d'appliquer le modèle à cause d'une extension insuffisante aux petits q ou à cause du caractère polydispersé des objets diffusants.

La Fig. A.2 montre l'application du modèle de Debye à un échantillon de graphite expansé (joint plat). L'intensité I est donnée par la relation : $I(q) = A(1 + q^2 \xi^2)^2$, donc $I^{-1/2} \propto q^2 \xi^2$

La longueur (ou rayon) de corrélation est extraite à partir de la valeur de la pente et de l'ordonnée au point d'intersection avec l'axe des ordonnées.

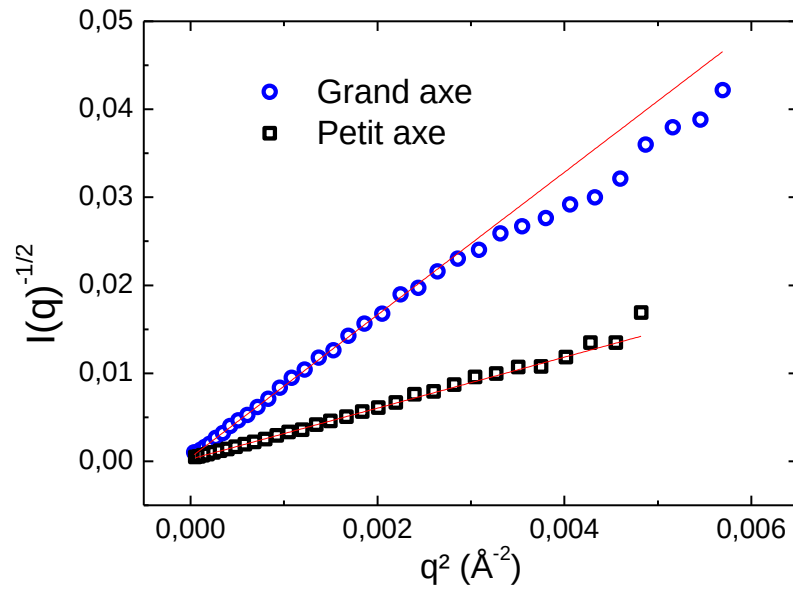


Fig. A.2: Courbes de Debye pour l'échantillon de graphite expansé d'épaisseur 2 mm en compression axiale ("joint plat").

Nous avons utilisé, avec nos données sur le graphite expansé, le modèle de Debye, en considérant l'échantillon comme un milieu homogène à deux phases (sur chacun des deux axes de symétrie de la figure de diffusion).

Le modèle de Guinier a été appliqué aux courbes de diffusion de la vermiculite expansée obtenues sur la ligne TPA (Fig. A.3).

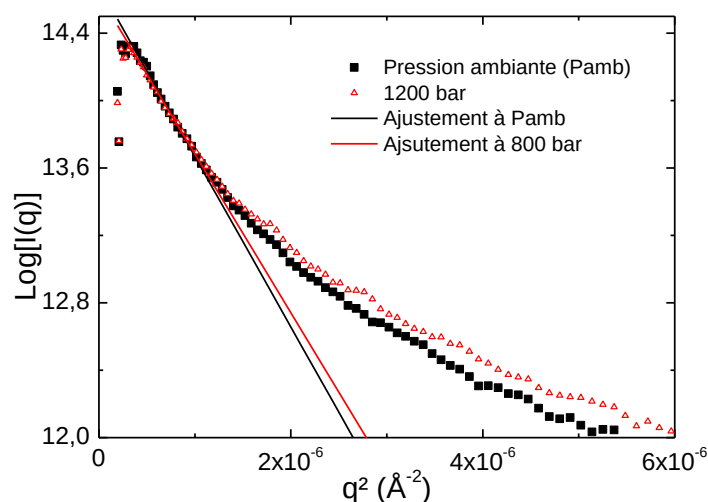


Fig. A.3: Ajustement par l'approximation de Guinier, des courbes, suivant le petit axe du pore, d'un échantillon de vermiculite expansée mise en forme à 350 bar.

La taille moyenne des pores dans les échantillons de vermiculite a donc été estimée à travers le modèle de Guinier qR_g était de l'ordre de 0.2.

b. Dimension fractale

Les différents instruments de diffusion aux petits angles utilisés pendant cette thèse offrent des gammes différentes de dimensions accessibles (section 1.3.2). L'estimation de la dimension fractale se fait en ajustant les parties linéaires des courbes de l'intensité diffusée (Fig. A.6).

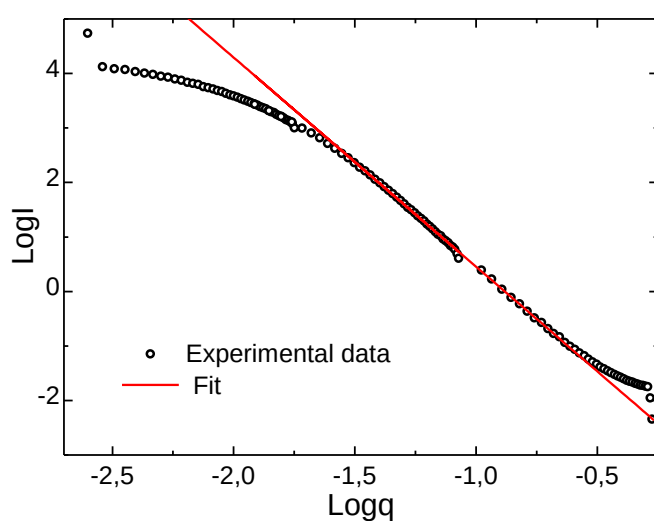


Fig. A.6: Ajustement de la courbe de l'intensité diffusée (en diffusion de neutrons aux petits angles) par le graphite expansé ("joint matricé").

On pouvait aussi ajuster tout le profil de diffusion avec une fonction théorique adaptée. Dans l'ajustement des courbes de l'intensité en diffusion de rayons X aux petits angles, nous avons, par exemple, utilisé la formule :

$I(q) = I_0 q^{-1} \Gamma(5-d) \zeta^{5-d} [1 + (q\zeta)^2]^{(d-5)/2} \sin[(d-1)\text{atan}(q\zeta)]$ où d est la dimension fractale et ζ représente la longueur au-delà de laquelle le modèle fractal n'est plus applicable à l'échantillon (Fig. A.5).

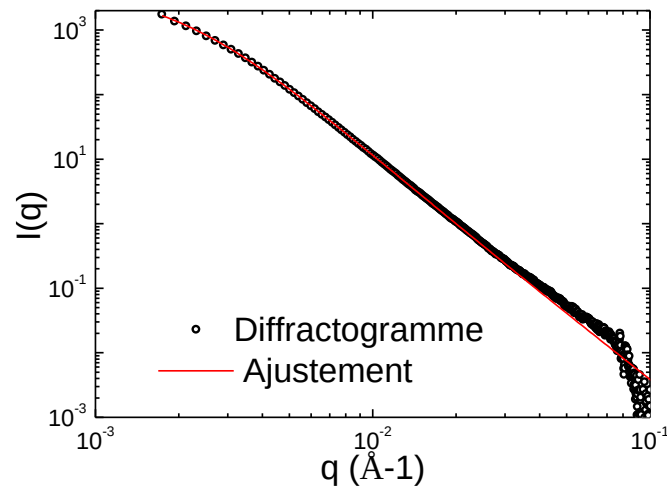


Fig. A.5: Ajustement de la courbe de l'intensité diffusée (en diffusion de rayons X aux petits angles) par une pastille de vermiculite expansée.

A.3. Mesures électriques réalisées sur le graphite.

Parmi les techniques de mesures électriques, le système à quatre électrodes (ou quatre pointes) est l'une des plus fiables. Elle permet de s'affranchir de la résistance de contact qu'il faut très souvent prendre en compte dans les mesures où des fils sont contactés sur un échantillon. Dans nos mesures, quatre électrodes, en forme de pointes, alignées et équidistantes sont enfoncées dans l'échantillon de graphite flexible (Fig. A.7). Un courant électrique est injecté dans l'échantillon entre les électrodes extrêmes et l'on mesure la tension entre les deux électrodes intérieures. Les distances entre les électrodes sont, en général, petites (0.65 mm dans notre montage). L'épaisseur de l'échantillon ne doit pas excéder 1 mm pour une bonne mesure. Nous avons donc découpé nos échantillons en plaquettes de 1 mm.

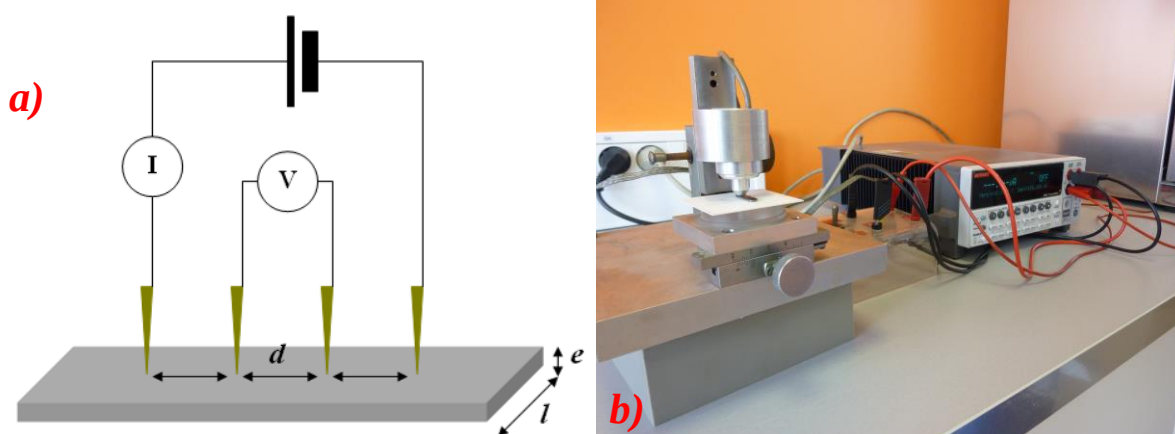


Fig. A.7: a). Schéma de la méthode des électrodes.

b). Photo du montage expérimental.

En faisant varier le courant I , on peut ainsi obtenir la courbe de l'évolution de la tension V . Pour un échantillon conducteur, on obtient, comme dans notre cas, un comportement linéaire. Une surchauffe de l'échantillon par les grandes valeurs de courant peut modifier ce comportement, c'est pourquoi, il est préférable de travailler à de faibles intensités. Nous avons travaillé entre 0 et environ 100 mA.

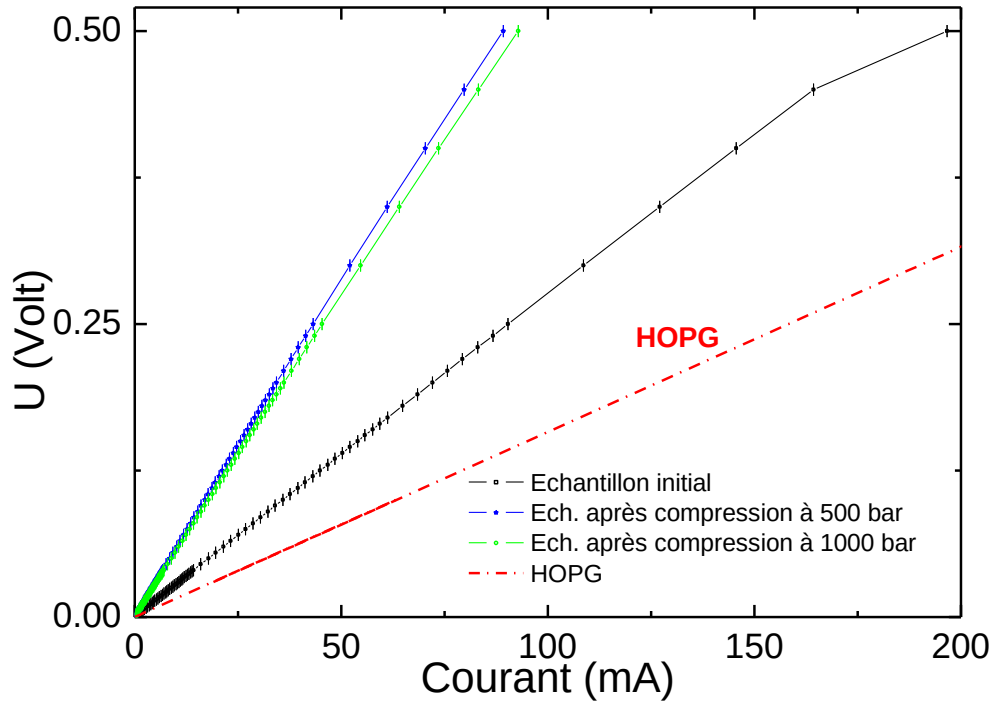


Fig. A.8: Courbes de la tension U mesurée en fonction de l'intensité du courant.

La pente de la courbe est une mesure directe de la résistance du matériau. Une normalisation par les dimensions géométriques de l'échantillon permet d'obtenir la résistivité du matériau. Elle est donnée par la relation $\rho = R \frac{S}{d}$ où R est la résistance mesurée, S la section de l'échantillon et d la distance entre les électrodes. Les mesures peuvent aussi être exprimées en termes de conductivité qui est simplement l'inverse de la résistivité.

Sur la Fig. A.8, on constate que la résistance est plus grande dans le graphite flexible que dans le graphite HOPG. Dans le graphite flexible, elle augmente aussi quand l'échantillon a subi un cycle de compression/décompression. Pour les mêmes caractéristiques géométriques, on peut directement déduire que la résistivité suit la même évolution.

Dans la mesure schématisée sur la Fig. A.7, l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites de graphite est perpendiculaire aux pointe-électrodes. Ce qui permet de faire passer le courant et de mesurer les tensions dans le sens de cette orientation préférentielle. Cette configuration était la seule possible dans nos expériences. En effet, le graphite flexible se délamine facilement quand les dimensions parallèles aux plans de la feuille sont très réduites. Une mesure de la résistance perpendiculaire à l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites suppose que les électrodes soient enfoncées dans l'épaisseur de la feuille de graphite flexible, les cristallites étant perpendiculaires au sens

de leur alignement. C'est une configuration qui a été impossible à manier car l'échantillon ainsi découpé se détachait en lamelles.

Pour les mêmes raisons, les mesures sur le "*joint matricé*" n'ont pas pu être faites. Dans tous les cas, les mesures électriques et les mesures d'intrusion de mercure permettaient, dans cette configuration, de vérifier nos résultats de la diffusion aux petits angles.

Bibliographie:

1. Ariza M, Ortiz M, Serrano R. Long-term dynamic stability of discrete dislocations in graphene at finite temperature. *International Journal of Fracture*. 2010;166(1):215-223.
2. Esling C, Bunge HJ. Texture et anisotropie des matériaux polycristallins Définitions et techniques expérimentales. Editions T.I. Paris; 2012;1-29.
3. Celzard A, Marêché JF, Furdin G. Modelling of exfoliated graphite. *Progress in Materials Science*. 2005;50(1):93-179.
4. Nguyen NA. Etude de la structure multi-échelle, des propriétés mécaniques et des propriétés de perméabilité en vue de l'optimisation des composites à base de composés lamellaires pour les matériaux d'étanchéité. [France]: Université de Grenoble; 2012.
5. Tuinstra F, Koenig JL. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*. 1970;53(3):1126-1130.
6. Zhang Z, Zhou F, Lavernia EJ. On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction. *Metall and Mat Trans A*. 2003;34(6):1349-1355.
7. Halasz I. Single-Crystal-to-Single-Crystal Reactivity: Gray, Rather than Black or White. *Crystal Growth & Design*. 2010;10(7):2817-2823.
8. Berveiller S, Malard B, Wright J, Patoor E, Geandier G. In situ synchrotron analysis of lattice rotations in individual grains during stress-induced martensitic transformations in a polycrystalline CuAlBe shape memory alloy. *Acta Materialia*. 2011;59(9):3636-3645.
9. Gilbert EP, Reynolds PA, White JW. Characterisation of a basal-plane-oriented graphite. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*. 1998;94(13).
10. Rouquerol J, Avnir D, Fairbridge C W, Everett D H, Haynes J H, Pernicone N, Ramsay J D F, Sing K S W, Unger K K I. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*. 1994;66(8):1739-1758.
11. Rouquerol F, Luciani L, Llewellyn P, Denoyel R, Rouquerol J. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. *Techniques de l'ingénieur*. 2003;2(P1050):1-24.
12. Kováčik J. Correlation between Young's modulus and porosity in porous materials. *Journal of Materials Science Letters*. 1999;18(13):1007-1010.
13. Hulin JP. Porous media: A model system for the physics of disorder. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1994;49:47-84.
14. Mandelbrot BB. Les objets fractals: forme, hasard et dimension. Paris: Flammarion; 2010.
15. Mandelbrot BB. The Fractal Geometry of Nature. 1^{re} éd. W. H. Freeman; 1982.

16. O'hare D. Organic and organometallic guest intercalated in layered lattices. *New journal of chemistry*. 18(10):989-998.
17. Observatoire français des techniques avancées. Groupe Matériaux hybrides. *Matériaux hybrides*. Paris; Milan; Barcelone: Masson; 1996.
18. Solin SA. Clays and clay intercalation compounds: Properties and Physical Phenomena. *Annual Review of Materials Science*. 1997;27(1):89-115.
19. Rey N. Matériaux carbonés sp²/sp³ intercalés sous pression. [France]: Université Claude Bernard-Lyon1; 2007.
20. Dresselhaus MS, Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Advances in Physics*. 1981;30(2):139-326.
21. Li J, Feng L, Jia Z. Preparation of expanded graphite with 160 µm mesh of fine flake graphite. *Materials Letters*. 2006;60(6):746-749.
22. TEG (thermal expansive graphite) | Chemical Company, Air Water Inc. [Internet]. <http://www.aw-chem.jp/e/finechemical/teg.html>
23. Editions TECHNIP. *Interactions solide-liquide dans les milieux poreux*. Editions TECHNIP; 1985.
24. Walker GF. The Mechanism of Dehydration of Mg-Vermiculite. *Clays and Clay Minerals*. 1955;4(1):101-115.
25. Justo A, Pérez-Rodríguez JL, Sánchez-Soto PJ. Thermal study of vermiculites and mica-vermiculite interstratifications. *Journal of Thermal Analysis*. 1993;40(1):59-65.
26. El Mouzdahir Y, Elmchaouri A, Mahboub R, Gil A, Korili SA. Synthesis of nano-layered vermiculite of low density by thermal treatment. *Powder Technology*. 2009;189(1):2-5.
27. Obut A, Girgin İ. Hydrogen peroxide exfoliation of vermiculite and phlogopite. *Minerals Engineering*. 2002;15(9):683-687.
28. Inagaki M. Pores in carbon materials-importance of their control. *New Carbon Materials*. 2009;24(3):193-232.
29. Dexter AR, Czyż EA, Richard G, Reszkowska A. A user-friendly water retention function that takes account of the textural and structural pore spaces in soil. *Geoderma*. 2008;143(3-4):243-253.
30. Nimmo JR. Modeling structural influences on soil water retention. *Soil Science Society of America journal*. 61(3):712-719.
31. Abell AB, Willis KL, Lange DA. Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1999;211(1):39-44.

32. Kumar R, Bhattacharjee B. Study on some factors affecting the results in the use of MIP method in concrete research. *Cement and Concrete Research*. 2003;33(3):417-424.
33. Barrow MS, Jones RL, Park JO, Srinivasarao M, Williams PR, Wright CJ. Physical characterisation of microporous and nanoporous polymer films by atomic force microscopy, scanning electron microscopy and high speed video microphotography. *Spectroscopy*. 2004;18(4):577-585.
34. Li X, Zhang LM. Characterization of dual-structure pore-size distribution of soil. *Canadian geotechnical journal*. 2009;46(2):129-141.
35. Holzer L, Indutnyi F, Gasser PH, Münch B, Wegmann M. Three-dimensional analysis of porous BaTiO₃ ceramics using FIB nanotomography. *J Microsc*. 2004;216(Pt 1):84-95.
36. Marta K. Influence of the raw material on the pore structure and elastic properties of compressed expanded graphite blocks. *Materials Chemistry and Physics*. 2004;87(2–3):336-344.
37. Hanfland M, Beister H, Syassen K. Graphite under pressure: Equation of state and first-order Raman modes. *Physical Review B*. 1989;39(17):12598-12603.
38. Yagi T, Utsumi W, Yamakata M, Kikegawa T, Shimomura O. High-pressure in situ x-ray-diffraction study of the phase transformation from graphite to hexagonal diamond at room temperature. *Physical Review B*. 1992;46(10):6031-6039.
39. Mao WL, Mao H, Eng PJ, Trainor TP, Newville M, Kao C, et al. Bonding Changes in Compressed Superhard Graphite. *Science*. 2003;302(5644):425-427.
40. Bundy FP. Hexagonal Diamond—A New Form of Carbon. *The Journal of Chemical Physics*. 1967;46(9):3437.
41. Zhao YX, Spain IL. X-ray diffraction data for graphite to 20 GPa. *Phys. Rev. B*. 1989;40(2):993-997.
42. Khaliullin RZ, Eshet H, Kühne TD, Behler J, Parrinello M. Nucleation mechanism for the direct graphite-to-diamond phase transition. *Nature Materials*. 2011;10(9):693-697.
43. Zazula JM. On Graphite Transformations at High Temperature and Pressure Induced By Absorption of the LHC Beam. CERN; 1997. Report No.: LHC-Project-Note-78.
44. Dowell MB, Howard RA. Tensile and compressive properties of flexible graphite foils. *Carbon*. 1986;24(3):311-323.
45. Berger D, Maire J. Propriétés physiques du graphite expansé recomprimé. *Materials Science and Engineering*. 1977;31:335-339.
46. Cao J, Chung DDL. Defect dynamics and damage of concrete under repeated compression, studied by electrical resistance measurement. *Cement and Concrete Research*. 2001;31(11):1639-1642.

47. Luo X, Chung DD. Flexible graphite under repeated compression studied by electrical resistance measurements. *Carbon*. 2001;39(7):985-990.
48. Celzard A, Krzesińska M, Marêché J., Puricelli S. Scalar and vectorial percolation in compressed expanded graphite. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2001;294(3-4):283-294.
49. Chung DDL. Exfoliation of graphite. *Journal of Materials Science*. 1987;22:4190-4198.
50. Luo X, Chugh R, Biller BC, Hoi YM, Chung DDL. Electronic applications of flexible graphite. *Journal of Electronic Materials*. 2002;31(5):535-544.
51. Chugh R, Chung DD. Flexible graphite as a heating element. *Carbon*. 2002;40(13):2285-2289.
52. Chung DDL. Flexible Graphite for Gasketing, Adsorption, Electromagnetic Interference Shielding, Vibration Damping, Electrochemical Applications, and Stress Sensing. *Journal of Materials Engineering and Performance*. 2000;9:161-163.
53. Chen P-H, Chung DDL. Dynamic mechanical behavior of flexible graphite made from exfoliated graphite. *Carbon*. 2012;50(1):283-289.
54. Calo J, Hall P, Antxustegi M. Carbon porosity characterization via small angle neutron scattering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001;187-188:219-232.
55. Calo J, Hall P. The application of small angle scattering techniques to porosity characterization in carbons. *Carbon*. 2004;42(7):1299-1304.
56. Radlinski AP, Mastalerz M, Hinde AL, Hainbuchner M, Rauch H, Baron M, et al. Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal. *International Journal of Coal Geology*. 2004;59(3-4):245-271.
57. Bogdanov SG, Valiev é. Z, Dorofeev YA, Pirogov AN, Skryabin YN, Makotchenko VG, et al. Small-angle neutron scattering from samples of expanded carbon. *Crystallography Reports*. 2006;51:S12-S15.
58. Grzechnik A, Crichton WA, Marshall WG, Friese K. High-pressure x-ray and neutron powder diffraction study of PbWO₄ and BaWO₄ scheelites. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2006;18(11):3017-3029.
59. Ballard DGH, Rideal GR. Flexible inorganic films and coatings. *Journal of Materials Science*. 1983;18(2):545-561.
60. Wei Z. Nanoindentation Behavior of Clay Minerals and Clay-based Nanostructured Multilayers. [USA]: Louisiana State University; 2009.
61. Wada N, Omura Y. High-Pressure Raman and X-Ray Scattering Studies on Vermiculite Layered-Silicate Intercalation Compounds. *The Review of High Pressure Science and Technology*. 1998;7:727-729.

62. Smyth JR, Jacobsen SD, Swope RJ, Angel RJ, Arlt T, Domanik K, et al. Crystal Structures and Compressibilities of Synthetic 2M1 and 3T phengite micas. *European Journal of Mineralogy*. 2000;12:955-963.
63. Pavese A, Ferraris G, Pischedda V, Mezouar M. Synchrotron powder diffraction study of phengite 3T from the Dora-Maira massif: P-V-T equation of state and petrological consequences. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1999;26(6):460-467.
64. Pavese A, Levy D, Curetti N, Diella V, Fumagalli P, Sani A. Equation of state and compressibility of phlogopite by in-situ high-pressure X-ray powder diffraction. *European Journal of Mineralogy*. 2003;15(3):455-463.
65. Sekine T, Rubin AM, Ahrens TJ. Shock Wave Equation of State of Muscovite. *Journal of Geophysical Research*. 1991;96(B12):19675-19680.
66. Douds Jr. DD, Nagahashi G, Pfeffer PE, Reider C, Kayser WM. On-farm production of AM fungus inoculum in mixtures of compost and vermiculite. *Bioresource Technology*. 2006;97(6):809-818.
67. Peng X, Zhang ZB, Wang LL, Gan L. Does soil compaction change soil shrinkage behaviour? *Soil and Tillage Research*. 2012;125:89-95.
68. Simner SP, Stevenson JW. Compressive mica seals for SOFC applications. *Journal of Power Sources*. 2001;102(1–2):310-316.
69. Hoyes JR, Bond S. Gaskets for sealing solid oxide fuel cells. *Sealing Technology*. 2007;2007(8):11-14.
70. Chou Y-S, Stevenson JW. Novel infiltrated Phlogopite mica compressive seals for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2004;135(1–2):72-78.
71. Koksall F, Gencel O, Brostow W, Lobland HEH. Effect of high temperature on mechanical and physical properties of lightweight cement based refractory including expanded vermiculite. *Materials Research Innovations*. 2012;16(1):7-13.
72. Suvorov SA, Skurikhin VV. Vermiculite - a promising material for high-temperature heat insulators. *Refractories and industrial ceramics*. 2003;44(3):186-193.
73. Hoyes JR, Woolfenden S. Process for the production of vermiculite foil. 2008.
74. Hoyes JR, Atkinson AW, Bond SP, West AM. Gaskets. 2003.
75. Hoyes JR, Woolfenden S. Gaskets. 2007.
76. Rosenthal M, Anokhin DV, Defaux M, Portale G, Ivanov DA. Exploring the structure of inter-platelet galleries in organically modified montmorillonite using the small-angle X-ray scattering interface distribution function approach. *Journal of Applied Crystallography*. 2011;44(4):805-811.
77. Ruland W. The evaluation of the small-angle scattering of lamellar two-phase systems by means of interface distribution functions. *Colloid & Polymer Science*. 1977;255(5):417-427.

78. Knudsen KD, Fossum JO, Helgesen G, Haakestad MW. Small-angle neutron scattering from a nano-layered synthetic silicate. *Physica B: Condensed Matter*. 2004;352(1–4):247-258.
79. Legendre A. Le matériau carbone: des céramiques noires aux fibres de carbone. Paris: Eyrolles; 1991.
80. Chung DDL. Review Graphite. *Journal of Materials Science*. 2002;37(8):1475-1489.
81. Bockel C, Coulomb JP, Dupont-Pavlovsky N. Comparison of the adsorptive properties of papyex and uncompressed exfoliated graphite. *Surface Science*. 1982;116(2):369-379.
82. Kang F, Zheng Y-P, Wang H-N, Nishi Y, Inagaki M. Effect of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite. *Carbon*. 2002;40(9):1575-1581.
83. Sementsov YI, Prikhodko GP, Revo SL, Melezhyk AV, Pyatkovskiy ML, Yanchenko VV. Synthesis and structural peculiarities of the exfoliated graphite modified by carbon nanostructures. In: Veziroglu TN, Zaginaichenko SY, Schur DV, Baranowski B, Shpak AP, Skorokhod V, éditeurs. *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*. Dordrecht: Springer; 2004.
84. Lee Y-J, Radovic LR. Oxidation inhibition effects of phosphorus and boron in different carbon fabrics. *Carbon*. 2003;41(10):1987-1997.
85. Bahlawane N. A high-temperature oxidation-resistant coating, for graphite, prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition. *Thin solid films*. 2001;394(1-2):298-303.
86. Patron E. Poromécanique des joints en graphite expansé matricé. [Paris]: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées; 1999.
87. Chen ZH, Tham LG, Yeung MR, Xie H. Confinement effects for damage and failure of brittle rocks. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. 2006;43(8):1262-1269.
88. Wei XH, Liu L, Zhang JX, Shi JL, Guo QG. Mechanical, electrical, thermal performances and structure characteristics of flexible graphite sheets. *J Mater Sci*. 2010;45(9):2449-2455.
89. Gomes EVD, Visconte LLY, Pacheco EBAV. Thermal characterization of polypropylene/vermiculite composites. *J Therm Anal Calorim*. 2009;97(2):571-575.
90. Tjong SC, Meng YZ, Xu Y. Structure and properties of polyamide-6/vermiculite nanocomposites prepared by direct melt compounding. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2002;40(24):2860-70.
91. Malandrino M, Abollino O, Buoso S, Giacomino A, La Gioia C, Mentasti E. Accumulation of heavy metals from contaminated soil to plants and evaluation of soil remediation by vermiculite. *Chemosphere*. 2011;82(2):169-178.

92. Yamamoto T, Ashizawa M, Nishimoto K, Sekiguchi Y. Gasket and method for high-temperature and high pressure application. 1984.
93. Andersson R, Bouwman WG, Plomp J, Mulder FM, Schimmel HG, De Schepper IM. Structure, anisotropy and fractals in compressed cohesive powders. *Powder Technology*. 2009;189(1):6-13.
94. La cellule à enclumes de diamant - Planet-Terre: ressources en géologie/sciences de la Terre [Internet]. <http://planet-terre.ens-lyon.fr/planetterre/XML/db/planetterre/metadata/LOM-cellule-diamant.xml>
95. Oger PM, Daniel I, Picard A. Development of a low-pressure diamond anvil cell and analytical tools to monitor microbial activities in situ under controlled P and T. *Biochimica et Biophysica Acta - Proteins & Proteomics*. 2006;1764(3):434-442.
96. Bonetti M, Calmettes P. Sapphire-anvil cell for small-angle neutron scattering measurements in large-volume liquid samples up to 530 MPa. *Review of Scientific Instruments*. 2005;76(4):043903-043903-8.
97. Rondinone AJ, Jones CY, Marshall SL, Chakoumakos BC, Rawn CJ, Lara-Curzio E. A sapphire cell for high-pressure, low-temperature neutron-scattering experiments on gas hydrates. *Canadian Journal of Physics*. 2003;81:381-385.
98. Stamatelatos IE, Messoloras S. Sapphire filter thickness optimization in neutron scattering instruments. *Review of Scientific Instruments*. 2000;71(1):70-73.
99. Chervin JC, Syfosse G, Besson JM. Mechanical strength of sapphire windows under pressure. *Review of Scientific Instruments*. 1994;65(8):2719-2725.
100. Broll N. Caractérisation de Solides Cristallisés par Diffraction X. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*. 1996;4(P1080):1-16.
101. Barbillat J, Bougeard D, Buntinx G, Delhay M, Dhamelinourt P, Fillaux F. Spectrométrie Raman. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*. P4(P2865):1-31.
102. Ferrari AC. Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*. 143(1-2):47-57.
103. Reich S, Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite. *Philos Transact A Math Phys Eng Sci*. 2004;362(1824):2271-2288.
104. Nemanich RJ, Solin SA. First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite. *Phys. Rev. B*. 1979;20(2):392-401.
105. Guinier A, Fournet G. Small-angle scattering of X-rays. J. Wiley. New York; London: Chapman and Hall; 1955.
106. Spalla O. General theorems in small angle scattering. Neutrons, X-rays, and light: scattering methods applied to soft condensed matter. Amsterdam; Boston: Lindner P, Zemb Th.; 2002.

107. Neutron Data Booklet. 2nd Ed. Old City Pub Inc;
108. Chavez Panduro EA, Beuvier T, Fernández Martínez M, Hassani L, Calvignac B, Boury F, et al. Small-angle X-ray scattering analysis of porous powders of CaCO₃. *Journal of Applied Crystallography*. 2012;45(5):881-889.
109. Mileeva Z, Ross DK, Wilkinson D, King SM, Ryan TA, Sharrock H. The use of small angle neutron scattering with contrast matching and variable adsorbate partial pressures in the study of porosity in activated carbons. *Carbon*. 2012;50(14):5062-5075.
110. Lairez D, Pelta J. Diffusion de neutrons aux petits angles : application à l'étude des macromolécules biologiques en solution. *Journal de Physique IV (Proceedings)*. 2005;130:39-62.
111. Debye P, Bueche AM. Scattering by an Inhomogeneous Solid. *Journal of Applied Physics*. 1949;20(6):518 -525.
112. Lindner P. Polymers in solution-Flow techniques. Modern aspects of small-angle scattering. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht ; Boston: Brumberger H; 1995. p. 409-432.
113. Lindner P. Polymers in solution - Flow. Modern aspects of small-angle scattering. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht/Boston/London: H. Brumberger; 1995. p. 409-432.
114. Bale HD, Schmidt PW. Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties. *Phys. Rev. Lett*. 1984;53(6):596-599.
115. Ramsay JDF, Lindner P. Small-angle neutron scattering investigations of the structure of thixotropic dispersions of smectite clay colloids. *J. Chem. Soc., Faraday Trans*. 1993;89(23):4207-4214.
116. Yu B, Liu W. Fractal analysis of permeabilities for porous media. *AIChE journal*. 2004;50(1):46-57.
117. Dathe A, Thullner M. The relationship between fractal properties of solid matrix and pore space in porous media. *Geoderma*. 2005;129(3-4):279-290.
118. Malekani K, Rice JA, Lin J-S. Comparison of Techniques for Determining the Fractal Dimensions of Clay Minerals. *Clays and Clay Minerals*. 1996;44(5):677-685.
119. Teixeira J. Small-angle scattering by fractal systems. *Journal of Applied Crystallography*. 1988;21(6):781-785.
120. Radlinski AP, Ioannidis MA, Hinde AL, Hainbuchner AM, Baron M, Rauch H, et al. Angstrom-to-millimeter characterization of sedimentary rock microstructure. *Journal of colloid and interface science*. 274(2):607-612.
121. Sinha SK. Scattering from fractal structures. *Physica D: Nonlinear Phenomena*. 1989;38(1-3):310-314.

122. Balima F, Pischedda V, Le Floch S, Brûlet A, Lindner P, Duclaux L, et al. An in situ small angle neutron scattering study of expanded graphite under a uniaxial stress. *Carbon*. 2013;57:460-9.
123. Hurd AJ, Flower WL. In situ growth and structure of fractal silica aggregates in a flame. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1988;122(1):178-192.
124. Hurd AJ, Schaefer DW, Smith DM, Ross SB, Le Méhauté A, Spooner S. Surface areas of fractally rough particles studied by scattering. *Phys. Rev. B*. 1989;39(13):9742-9745.
125. Wong P, Bray AJ. Porod scattering from fractal surfaces. *Phys. Rev. Lett*. 1988;60(13):1344-1344.
126. Brûlet A, Lairez D, Lapp A, Cotton J-P. Improvement of data treatment in small-angle neutron scattering. *Journal of Applied Crystallography*. 2007;40(1):165-177.
127. Lindner P, Zemb T, éditeurs. *Scattering Experiments. Neutron, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. 1^{re} éd. North Holland; 2002.
128. Rička J. Light scattering in turbid suspensions. *Neutron, X-rays and Light. Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. New edition. Lindner P, Zemb Th.; 2002.
129. Mazumder S, Sequeira A. Multiple small-angle scattering from a bidisperse Markov medium. *Physical Review B*. 1990;41(10):6272-6277.
130. Sabine TM, Bertram WK. The use of multiple-scattering data to enhance small-angle neutron scattering experiments. *Acta Crystallogr., A, Found. Crystallogr*. 1999;55(Pt 3):500-507.
131. Schelten J, Schmatz W. Multiple-scattering treatment for small-angle scattering problems. *Journal of Applied Crystallography*. 1980;13(4):385-390.
132. Mazumder S, Sen D, Patra AK. Characterization of porous materials by small-angle scattering. *Pramana*. 2004;63:165-173.
133. Mazumder S, Sen D, Roy SK, Hainbuchner M, Baron M, Rauch H. Manifestation of the statistical nature of a medium in multiple small-angle scattering. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2001;13:5089-5102.
134. Patra AK, Ramanathan S, Sen D, Mazumder S. SANS study of fractal microstructure and pore morphology in porous titania. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005;397(1-2):300-305.
135. Bogdanov S., Menshikov A. Multiple small angle neutron scattering: Numerical analysis and experiment. *Physica B: Condensed Matter*. 2000;276–278:79-80.
136. Maleyev SV. Small-angle multiple neutron scattering in fractal media. *Phys. Rev. B*. 1995;52(18):13163-13168.
137. Radliński AP, Radlińska EZ, Agamalian M, Wignall GD, Lindner P, Randl OG. Fractal Geometry of Rocks. *Phys. Rev. Lett*. 1999;82(15):3078-3081.

138. Ilavsky J, Long GG, Allen AJ, Herman H, Berndt CC. Use of small-angle neutron scattering for the characterization of anisotropic structures produced by thermal spraying. *Ceramics*. 1998;42(3):81-89.
139. Keller T, Wagner W, Allen A, Ilavsky J, Margadant N, Siegmann S, et al. Characterisation of thermally sprayed metallic NiCrAlY deposits by multiple small-angle scattering. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. 2002;74:s975-s977.
140. Ghosh R, Egelhaaf S, Rennie A. A computing guide for Small-Angle Scattering Experiments. Grenoble; 2006. Report No.: ILL06GH05T.
141. Brûlet A, Thévenot V, Lairez D, Lecommandoux S, Agut W, Armes SP, et al. Toward a new lower limit for the minimum scattering vector on the very small angle neutron scattering spectrometer at Laboratoire Léon Brillouin. *Journal of Applied Crystallography*. 2008;41(1):161-166.
142. Guennou M, Bouvier P, Haumont R, Garbarino G, Kreisel J. High-pressure phase transitions in BiFeO₃: hydrostatic vs. non-hydrostatic conditions. *Phase Transitions*. 2011;48(5-6):474-482.
143. Shu-Jie Y, Liang-Chen C, Chang-Qing J. Hydrostaticity of Pressure Media in Diamond Anvil Cells. *Chinese Physics Letters*. 2009;26(9):096202.
144. Li Q, Ma Y, Oganov AR, Wang H, Wang H, Xu Y, et al. Superhard monoclinic polymorph of carbon. *Phys. Rev. Lett.* 2009;102(17):175506.
145. Nicolle J, Machon D, Poncharal P, Pierre-Louis O, San-Miguel A. Pressure-Mediated Doping in Graphene. *Nano Lett.* 2011;11(9):3564-3568.
146. Schindler TL, Vohra YK. A micro-Raman investigation of high-pressure quenched graphite. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1995;7(47):L637-L642.
147. Amsler M, Flores-Livas JA, Lehtovaara L, Balima F, Ghasemi SA, Machon D, et al. Crystal Structure of Cold Compressed Graphite. *Phys. Rev. Lett.* 2012;108(6):065501.
148. Cançado LG, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim YA, Mizusaki H, et al. Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy. *Carbon*. 2008;46(2):272-275.
149. Schwan J, Ulrich S, Batori V, Ehrhardt H, Silva SRP. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*. 1996;80(1):440-447.
150. Otto JW, Vassiliou JK, Frommeyer G. Nonhydrostatic compression of elastically anisotropic polycrystals. I. Hydrostatic limits of 4:1 methanol-ethanol and paraffin oil. *Phys. Rev. B*. 1998;57(6):3253-3263.
151. Umemoto K, Wentzcovitch RM, Saito S, Miyake T. Body-centered tetragonal C₄: a viable sp³ carbon allotrope. *Phys. Rev. Lett.* 2010;104(12):125504.
152. Sheng X-L, Yan Q-B, Ye F, Zheng Q-R, Su G. T-Carbon: A Novel Carbon Allotrope. *Phys. Rev. Lett.* 2011;106(15):155703.

153. Wang J-T, Chen C, Kawazoe Y. Low-Temperature Phase Transformation from Graphite to sp³ Orthorhombic Carbon. *Phys. Rev. Lett.* 2011;106(7):075501.
154. Amsler M, Goedecker S. Crystal structure prediction using the minima hopping method. *The Journal of Chemical Physics.* 2010;133(22):224104-8.
155. McCusker LB, Von Dreele RB, Cox DE, Louër D, Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography.* 1999;32(1):36-50.
156. Larson AC, Von Dreele RB. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos: Los Alamos National Laboratory; 1994. Report No.: LAUR 86-748.
157. Toby BH. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. *Journal of Applied Crystallography.* 2001;34(2):210-213.
158. Schaefer DW, Martin JE, Wiltzius P, Cannell DS. Fractal Geometry of Colloidal Aggregates. *Phys. Rev. Lett.* 1984;52(26):2371-2374.
159. Diallo MS, Glinka CJ, Goddard WA, Johnson JH. Characterization of Nanoparticles and Colloids in Aquatic Systems 1. Small Angle Neutron Scattering Investigations of Suwannee River Fulvic Acid Aggregates in Aqueous Solutions. *Journal of Nanoparticle Research.* 2005;7(4):435-448.
160. Keller T. Pore morphology in thermally sprayed nickel-based deposits and the influence on deposit properties. [Zurich]: Swiss Federal Institute of Technology Zurich; 2003.
161. Ciccariello S, Schneider J-M, Schönfeld B, Kostorz G. Generalization of Porod's law of small-angle scattering to anisotropic samples. *Europhysics Letters.* 2000;50(5):601-607.
162. Reynolds LE, Mildner DFR. The elliptical average of small-angle scattering data. *Journal of Applied Crystallography.* 1984;17(6):411-416.
163. Beurroies I, Duffours L, Delord P, Woignier T, Phalippou J. Fractal geometry change induced by compression densification. *Journal of Non-Crystalline Solids.* 1998;241(1):38-44.
164. Bustin RM, Ross JV, Rouzaud J-N. Mechanisms of graphite formation from kerogen: experimental evidence. *International Journal of Coal Geology.* 1995;28(1):1-36.
165. Caillier C, Machon D, San Miguel A, Arenal R, Montagnac G, Cardon H, et al. Probing high-pressure properties of single-wall carbon nanotubes through fullerene encapsulation. *Phys. Rev. B.* 2008;77(12):125418.
166. Berk NF, Hardman-Rhyne KA. Characterization of alumina powder using multiple small-angle neutron scattering. I. Theory. *Journal of Applied Crystallography.* 1985;18(6):467-472.
167. Hardman-Rhyne KA, Berk NF. Characterization of alumina powder using multiple small-angle neutron scattering. II. Experiment. *Journal of Applied Crystallography.* 1985;18(6):473-479.

168. Sengupta R, Bhattacharya M, Bandyopadhyay S, Bhowmick AK. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. *Progress in Polymer Science*. 2011;36(5):638-670.
169. Leng Y, Gu J, Cao W, Zhang T-Y. Influences of density and flake size on the mechanical properties of flexible graphite. *Carbon*. 1998;36(7-8):875-881.
170. Gu J, Leng Y, Gao Y, Liu H, Kang F, Shen W. Fracture mechanism of flexible graphite sheets. *Carbon*. 2002;40(12):2169-2176.
171. Cosculluela A, Farre J. Uniaxial Compressive Behaviour of an Isotropic Graphite. *Le Journal de Physique IV*. 1997;07(C3):471-476.
172. Koberstein JT, Morra B, Stein RS. The determination of diffuse-boundary thicknesses of polymers by small-angle X-ray scattering. *Journal of Applied Crystallography*. 1980;13(1):34-45.
173. Mildner DFR, Rezvani R, Hall PL, Borst RL. Small-angle scattering of shaley rocks with fractal pore interfaces. *Applied Physics Letters*. 1986;48(19):1314-1316.

Structure et porosité de systèmes lamellaires sous haute pression : cas du graphite et de la vermiculite

Résumé : L'évolution des structures poreuses du graphite et de la vermiculite expansés a été étudiée *in situ* sous pression uniaxiale. Les propriétés d'un matériau résultant des propriétés intrinsèques à la matrice et de celles dues à la porosité, les études faites dans ce travail ont porté sur deux échelles différentes. Les évolutions structurales de la structure cristalline du graphite et de la vermiculite ont d'abord été étudiées à haute pression en cellule à enclumes de diamant. Cette partie du travail a permis d'établir les équations d'état de la vermiculite et de contribuer, de manière significative, à la caractérisation de la phase haute pression du graphite: une nouvelle phase, le Carbone Z, a été proposée après l'analyse des données de la spectroscopie Raman couplée aux simulations. Des développements techniques ont été particulièrement réalisés pour permettre d'étudier *in situ* l'évolution de la porosité sous pression par diffusion aux petits angles sous pression. L'application du modèle fractale à l'analyse des données a permis de suivre l'évolution de la dimension fractale et de la surface spécifique apparente. Les échantillons étudiés sont des formes comprimées de graphite et de vermiculite expansés dans lesquelles les plans basaux des cristallites ont une orientation préférentielle. Sous pression uniaxiale, la structure poreuse du graphite expansé comprimé évolue à travers un effondrement irréversible des pores ou un cisaillement de la matrice suivant l'orientation de la pression appliquée par rapport à l'orientation préférentielle des plans basaux des cristallites. Des expériences complémentaires de mesures électriques et de mesures de la porosité par intrusion de mercure ont permis de confirmer ces modèles proposés. Dans la vermiculite expansée comprimée, les fissures apparaissent, de manière générale, sous l'effet de la pression uniaxiale.

Mots-clés : porosité, lamellaire, graphite, vermiculite, pression, diffusion aux petits angles, fractale.

Structure and porosity of lamellar systems under high pressure: the case of expanded graphite and expanded vermiculite

Abstract: The porous structure of expanded graphite and expanded vermiculite has been studied *in situ* under uniaxial stress. The properties of a porous material being related to the matrix and to the porosity, the *in situ* evolution under of the crystalline structure (of the matrix) under high pressure have been first investigated using diamond anvil cell. The equation of state of expanded vermiculite has been established. This first part of this work allowed giving a particular insight to the study of the unsolved high pressure phase of graphite. Combining Raman scattering data and calculations, a new structure, called Z-Carbon, has been proposed. Thanks to the specific technical developments of this work, the porosities of expanded graphite and expanded vermiculite based systems have been studied *in situ* under uniaxial stress. The used of fractal model in data analysis allowed following the evolution of the fractal dimension and of the apparent specific surface. The studied samples were made of compressed forms of expanded graphite and expanded vermiculite in which the basal plane of the crystallites have a preferential orientation. The uniaxial stress was taken perpendicular and parallel to this preferential direction. The porous structure of the expanded graphite sample was found to undergo an irreversible collapse of the pores or a cracks and creation and propagation. Additional electrical and porosity measurements supported the proposed models. In the expanded vermiculite based systems, the crack apparition was observed under uniaxial stress.

Keywords: porosity, lamellar, graphite, vermiculite, pressure, small angle scattering, fractal.

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures
Bâtiment Léon Brillouin – Domaine Scientifique de la Doua
43 boulevard du 11 novembre 1918
69622 Villeurbanne Cedex