



HAL
open science

Rôle de la comminution sur certaines caractéristiques physiques de solides inorganiques

Daniel Turpin

► **To cite this version:**

Daniel Turpin. Rôle de la comminution sur certaines caractéristiques physiques de solides inorganiques. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1985. Français. NNT : . tel-00845853

HAL Id: tel-00845853

<https://theses.hal.science/tel-00845853>

Submitted on 18 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.

THESE

présentée par

Daniel TURPIN
Ingénieur E.N.S.C.I.

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE GENIE CHIMIQUE**

ROLE DE LA COMMINUTION SUR CERTAINES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE SOLIDES INORGANIQUES

Soutenue à Saint-Etienne, le 6 Février 1985,
devant la Commission d'Examen

MM. M. SOUSTELLE

Président

B. GUILHOT
J.P. MERIC

Rapporteurs

D. LOUER
J. MORDINI
J.C. MUTIN

Examineurs

THESE

présentée par

Daniel TURPIN
Ingénieur E.N.S.C.I.

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR-INGENIEUR
SPECIALITE GENIE CHIMIQUE**

ROLE DE LA COMMINUTION SUR CERTAINES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DE SOLIDES INORGANIQUES

Soutenu à Saint-Etienne, le 6 Février 1985,
devant la Commission d'Examen

MM.	M. SOUSTELLE	Président
	B. GUILHOT J.P. MERIC	Rapporteurs
	D. LOUER J. MORDINI J.C. MUTIN	Examineurs

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. M. MERMET
Directeur des Etudes et de la formation : M. J. CHEVALIER
Secrétaire Général : Melle M. CLERGUE

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

MM. COINDE	Alexandre	Gestion
GOUX	Claude	Métallurgie
LEVY	Jacques	Métallurgie
LOWYS	Jean-Pierre	Physique
MATHON	Albert	Gestion
RIEU	Jean	Mécanique - Résistance des Matériaux
SOUSTELLE	Michel	Chimie
FORMERY	Philippe	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

MM. HABIB	Michel	Informatique
PERRIN	Michel	Géologie
VERCHERY	Georges	Matériaux
TOUCHARD	Bernard	Physique Industrielle

DIRECTEUR DE RECHERCHE

M. LESBATS	Pierre	Métallurgie
------------	--------	-------------

MAITRES DE RECHERCHE

MM. BISCONDI	Michel	Métallurgie
DAVOINE	Philippe	Géologie
Mle FOURDEUX	Angeline	Métallurgie
MM. GUILHOT	Bernard	Chimie
KOBYLANSKI	André	Métallurgie
LALAUZE	René	Chimie
LANCELOT	Francis	Chimie
LE COZE	Jean	Métallurgie
PLA	Jean Marie	Mathématiques
THEVENOT	François	Chimie
TRAN MINH	Canh	Chimie

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE

MM. COUNIL	Michel	Chimie
DRIVER	Julian	Métallurgie
MAGNIN	Thierry	Métallurgie
THOMAS	Gérard	Chimie

PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT ETIENNE

M. VERGNAUD	Jean Marie	Chimie des Matériaux
-------------	------------	----------------------

A Josiane

A mes parents

Remerciements

Le présent travail a été réalisé dans le département de chimie-physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Que Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE, directeur de ce département, trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance pour l'extrême sollicitude qu'il a toujours manifesté à mon égard et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

Que Monsieur B. GUILHOT qui a dirigé cette thèse et m'a patiemment initié à la recherche reçoive ici mes sincères remerciements. Ses connaissances et son intuition scientifiques m'ont toujours guidé.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur J.C. MUTIN pour l'accueil qu'il m'a toujours réservé dans son laboratoire. Il a guidé amicalement mon travail et a joué un grand rôle dans l'aboutissement de cette thèse. Je le remercie de participer à ce jury.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur J.P. MERIC qui a bien voulu juger ce mémoire et pour la sympathie qu'il me manifeste.

Que Messieurs D. LOUER et J. MORDINI trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en participant à ce jury de thèse.

Je ne saurais oublier mon camarade O. OLIVO qui, à Dijon, m'a initié à la diffraction des rayons X. Sans sa gentillesse et sa compétence ce travail n'aurait pas été aussi exaltant.

Qu'il me soit permis de témoigner de ma profonde gratitude à Mademoiselle A. FOURDEUX qui a mis ses grandes connaissances en microscopie électronique à ma disposition. Les nombreuses discussions que nous avons eu ensemble, m'ont énormément aidé.

Je suis très reconnaissant à Madame M. PIJOLAT pour l'amabilité et le soin avec lesquels elle a réalisé les essais d'E.S.C.A. à l'Université de Lyon.

J'exprime toute ma sympathie à Monsieur G. THOMAS pour ses conseils et sa disponibilité lors de la réalisation des programmes informatiques.

Je tiens à remercier Madame A.A. FOURNIER pour son aide constante tout au long de ces quatre ans et pour sa contribution essentielle à la réalisation technique de ce mémoire.

Je remercie tous mes camarades du laboratoire et particulièrement J.F. HUGO qui m'a beaucoup aidé, pour leur amabilité et leur amicale collaboration. Que Patrick, Jean-Pierre et Daniel trouvent ici toute ma sympathie pour le climat agréable qu'ils ont su créer dans notre équipe.

Que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la conception pratique de ce mémoire trouvent dans ces mots toute ma gratitude.

Je salue tous mes amis Tadao, Odile, Régine, Christine et Daniel, Cathy et Richard, André, Annie, Shahram, Raouf, Bertine, Ahmed, Alain et Geneviève et leur sais grè de leur profonde amitié.

Enfin, que Josiane reçoive mes affectueux remerciements pour l'efficacité, le soin et la gentillesse avec lesquels elle a réalisé la dactylographie de ce manuscrit.

~~~~~

# Sommaire

|                               |                   |
|-------------------------------|-------------------|
| <u>INTRODUCTION</u> . . . . . | <i>Pages</i><br>1 |
|-------------------------------|-------------------|

## CHAPITRE I : LE BROYAGE

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| I.1 - INTRODUCTION . . . . .                               | 2  |
| I.2 - LES BROYEURS . . . . .                               | 3  |
| I.2.1 - Les procédés de broyage . . . . .                  | 3  |
| I.2.2 - Le rendement . . . . .                             | 4  |
| I.3 - THEORIE DU BROYAGE. . . . .                          | 7  |
| I.3.1 - Granularité . . . . .                              | 7  |
| I.3.2 - Lois énergétiques. . . . .                         | 9  |
| I.3.3 - Physique du broyage . . . . .                      | 9  |
| I.4 - CHANGEMENTS STRUCTURAUX ET PHYSIQUES DES SOLIDES . . | 12 |
| I.4.1 - Changements structuraux . . . . .                  | 12 |
| I.4.2 - Changements physiques . . . . .                    | 13 |
| I.5 - PROTOCOLE OPERATOIRE . . . . .                       | 15 |
| I.6 - CONCLUSION . . . . .                                 | 17 |

## CHAPITRE II : EMISSION EXOELECTRONIQUE THERMOSTIMULEE

### TRIBOEMISSION

|                                                       |    |
|-------------------------------------------------------|----|
| II.1 - TECHNIQUE . . . . .                            | 18 |
| II.1.1 - Historique . . . . .                         | 18 |
| II.1.2 - Rappels théoriques . . . . .                 | 19 |
| II.1.3 - Domaines d'application de l'E.E.T.S. . . . . | 20 |

|                                           | <i>Pages</i> |
|-------------------------------------------|--------------|
| II.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX . . . . .  | 21           |
| II.2.1 - Le fluorure de lithium . . . . . | 23           |
| II.2.1.1 - E.E.T.S. . . . .               | 23           |
| II.2.1.2 - <i>Triboémission</i> . . . . . | 26           |
| II.2.2 - L'alumine . . . . .              | 30           |
| II.2.2.1 - E.E.T.S. . . . .               | 30           |
| II.2.2.2 - <i>Triboémission</i> . . . . . | 32           |
| II.2.3 - La silice . . . . .              | 38           |
| II.2.3.1 - E.E.T.S. . . . .               | 38           |
| II.2.3.2 - <i>Triboémission</i> . . . . . | 40           |
| II.3 - CONCLUSION . . . . .               | 42           |

## CHAPITRE III : ELARGISSEMENT DES RAIES DE DIFFRACTION DES RAYONS X

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.1 - TECHNIQUE . . . . .                                                  | 44 |
| III.1.1 - Rappels théoriques. . . . .                                        | 44 |
| III.1.1.1 - <i>Correction de l'effet d'appareillage</i> . . . . .            | 46 |
| III.1.1.2 - <i>Séparation des effets de taille et de distorsion.</i> . . . . | 64 |
| III.1.2 - Méthode de DE KEIJSER et al . . . . .                              | 78 |
| III.1.2.1 - <i>Théorie</i> . . . . .                                         | 78 |
| III.1.2.2 - <i>Analyse du pic de diffraction</i> . . . . .                   | 82 |
| III.1.2.2.1 - <i>Enregistrement.</i> . . . . .                               | 82 |
| III.1.2.2.2 - <i>Correction de l'intensité du pic</i> . . . . .              | 82 |
| III.1.2.2.3 - <i>Suppression du fond continu</i> . . . . .                   | 86 |
| III.1.2.2.4 - <i>Correction de RACHINGER.</i> . . . . .                      | 95 |

|                                                                   | <i>Pages</i> |
|-------------------------------------------------------------------|--------------|
| III.1.2.3 - Optimisation de la méthode<br>expérimentale . . . . . | 103          |
| III.1.2.4 - Résultats expérimentaux . . .                         | 106          |
| III.1.2.4.1 - Le fluorure de lithium. . .                         | 107          |
| III.1.2.4.2 - L'alumine . . . . .                                 | 109          |
| III.2 - CONCLUSION. . . . .                                       | 111          |

## CHAPITRE IV : MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

|                                                   |         |
|---------------------------------------------------|---------|
| IV.1 - TECHNIQUE . . . . .                        | 112     |
| IV.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX. . . . .           | 114     |
| IV.2.1 - Le fluorure de lithium . . . . .         | 114     |
| IV.2.2 - L'alumine . . . . .                      | 116     |
| IV.3 - CONCLUSION . . . . .                       | 121     |
| <br><u>INTERPRÉTATION ET CONCLUSION</u> . . . . . | <br>122 |
| <br><u>BIBLIOGRAPHIE</u> . . . . .                | <br>129 |

~~~~~


Introduction

L'effet le plus manifeste du broyage de substances minérales consiste à réduire les fragments cristallins, afin d'obtenir une surface de contact supérieure entre le solide et son environnement. Il est incontestable cependant que les traitements mécaniques ne provoquent pas uniquement des modifications de granulométrie, mais également des variations importantes des propriétés chimiques et physiques des solides. Cet aspect étant trop vaste pour être examiné dans son ensemble, nous avons orienté notre étude essentiellement sur une analyse physique de la comminution.

Après une étude bibliographique sur le broyage, montrant la diversité des conséquences de la fragmentation, nous introduisons une technique originale de détection des défauts cristallins à la surface des solides : la triboémission exoélectronique.

Pour appréhender les phénomènes responsables de l'évolution des signaux de triboémission avec le broyage, nous avons mis au point un programme informatique pour calculer la variation de l'élargissement des raies de diffraction des rayons X. Nous avons mis ainsi en évidence, l'évolution des microcontraintes et des tailles de cristallites dans le fluorure de lithium et l'alumine, en fonction de la durée du traitement.

La microscopie électronique en transmission, visualisant les systèmes de fracture des particules lors de la comminution, nous a permis de corréler l'ensemble des résultats acquis à l'aide des deux techniques précédentes, afin de montrer l'origine des signaux de triboémission.



Chapitre 1

LE BROYAGE

I.1 - INTRODUCTION

Le broyage est une étape essentielle dans le processus de fabrication industrielle, et représente un enjeu économique important, en raison des énergies considérables mises en oeuvre, dues entre autres, à un rendement très faible.

Le détail des consommations énergétiques pour les différentes branches de l'industrie française a été publié, en 1972 par MARIOGE [1], tableau I.1. Environ 2 % de la production électrique est consommée par cette activité dont les deux tiers par l'industrie cimentière. Pour la C.E.E. la dépense énergétique effective était en 1983 de 30 KWh/tonne pour les matières premières et de 38 KWh/tonne pour le ciment [2]. Ces quelques chiffres permettent d'expliquer les efforts consacrés, depuis quelques années, à l'optimisation des conditions de broyage.

Dans ce chapitre nous ne présentons pas une étude exhaustive du broyage, mais nous essayons de montrer la complexité et la multiplicité des phénomènes mis en jeu dans cette opération [3].

	<u>% de la consommation</u>		<u>KWh/tonne</u>
* Industries cimentières	66 68
* Industries extractives	4 5
* Extraction des matériaux de construction	6 0,6
* Electricité (charbon pulvérisé)	8 16-
* Industrie chimique	7 13
* Industrie céramique	4 13
* Sidérurgie	3 2
* Autres	2 10

Tableau I.1 : *Détail des consommations énergétiques pour l'industrie française (MARIOGE, 1972).*

I.2 - LES BROYEURS

I.2.1 - LES PROCÉDES DE BROYAGE

Les broyeurs actuels peuvent être classés de la façon suivante

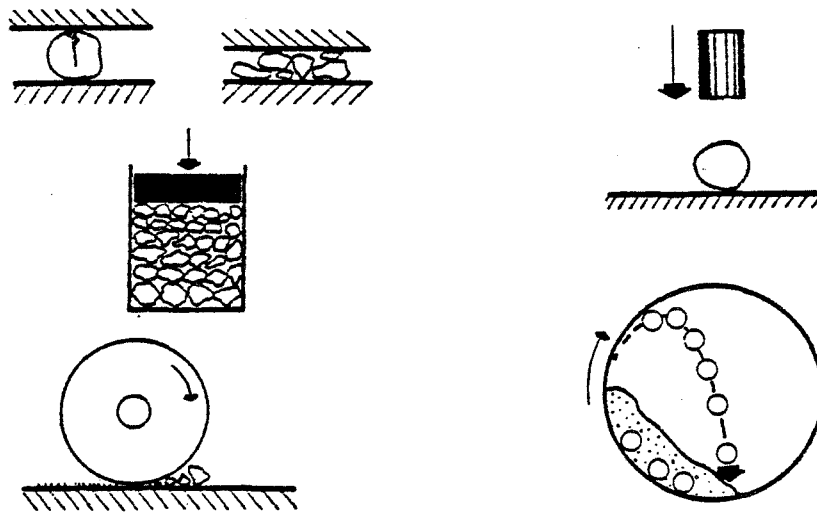
[4] :

* ceux qui transmettent indirectement les contraintes aux solides. Ces appareils sont très peu utilisés hors des laboratoires, et peuvent être classés en trois catégories. A savoir les broyeurs utilisant un procédé :

- par ultrasons, en milieu liquide ou dans l'air et basés sur la résonance mécanique des solides ;
- par effet centrifuge dans un champ électrique ;
- par chocs thermiques.

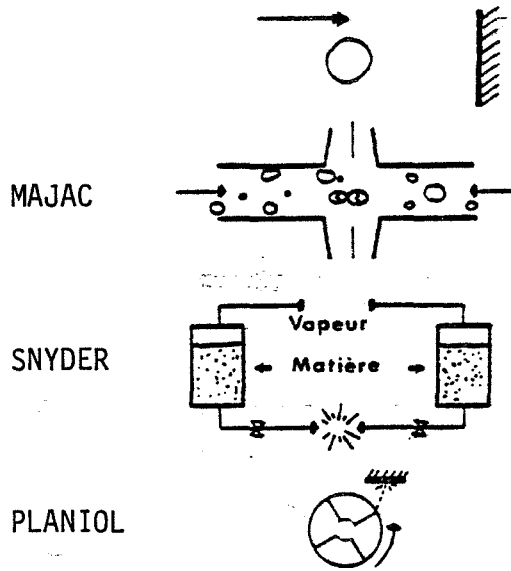
* ceux qui transmettent les contraintes directement aux solides par l'intermédiaire de masses broyantes. Ce sont les broyeurs les plus fréquemment employés dans l'industrie, ils peuvent être subdivisés en trois grandes catégories :

- les broyeurs par écrasement (broyeurs à meule, à galets ou à cylindres), leur principe est basé sur la compression lente de la matière entre deux mâchoires, figure I.1a. Le rendement de ces appareils est plus important, car il est possible de sélectionner la grosseur des particules broyées. Ce type de fragmentation longtemps négligé, à cause d'un débit trop faible pour une utilisation industrielle, devient à nouveau le sujet de développements ;
- les broyeurs par percussion (broyeurs à boulets ou à barres). L'énergie est fournie au solide par une masse broyante soumise à une forte accélération, figure I.1b. Bien que leur rendement soit plus faible que



a - broyeur par écrasement

b - broyeur par percussion



c - broyeur par projection

Figure 1.1 : Catégories de broyeurs.

les broyeurs à écrasement, ils sont les plus utilisés car ils permettent des débits importants (≈ 400 T/h pour l'industrie cimentière) ;

- les broyeurs par projection ou à jets (broyeurs Majac, Snyder ou Planiol). La matière accélérée est projetée sur une enclume ou sur un autre jet de matière en opposition, figure I.1c. Ces appareils permettent d'obtenir une répartition granulométrique plus étroite permettant d'éviter le surbroyage d'où un rendement supérieur.

I.2.2 - LE RENDEMENT

La notion de rendement est un facteur important pour l'étude du broyage. En effet, l'énergie consommée par traitement mécanique se dissipe en grande partie sous forme de chaleur, ce qui explique les valeurs médiocres du rendement.

Des broyages de grains isolés ont été effectués afin de quantifier le rendement élémentaire du broyage. Le degré de fragmentation est évalué par la surface libérée, exprimée en cm^2/g , et par l'énergie dépensée en J/g . L'efficacité du broyage se traduit alors par une valeur en cm^2/J exprimée en fonction de la taille des particules obtenues.

L'ensemble des résultats obtenus par RUMPF [5], PLANIOL [6] et MERIC [7] sur le quartz sont rassemblés sur la figure I.2. Sur ce diagramme figurent également l'efficacité d'un broyeur idéal qui ne consommerait que l'énergie de surface du matériau, et celle obtenue par la propagation d'une fissure. Il permet d'évaluer les ordres de grandeur des énergies nécessaires au broyage, et de conclure que les pertes proviennent essentiellement :

- * des déformations plastiques dues à des concentrations de contraintes importantes à l'extrémité de la fissure, d'où une

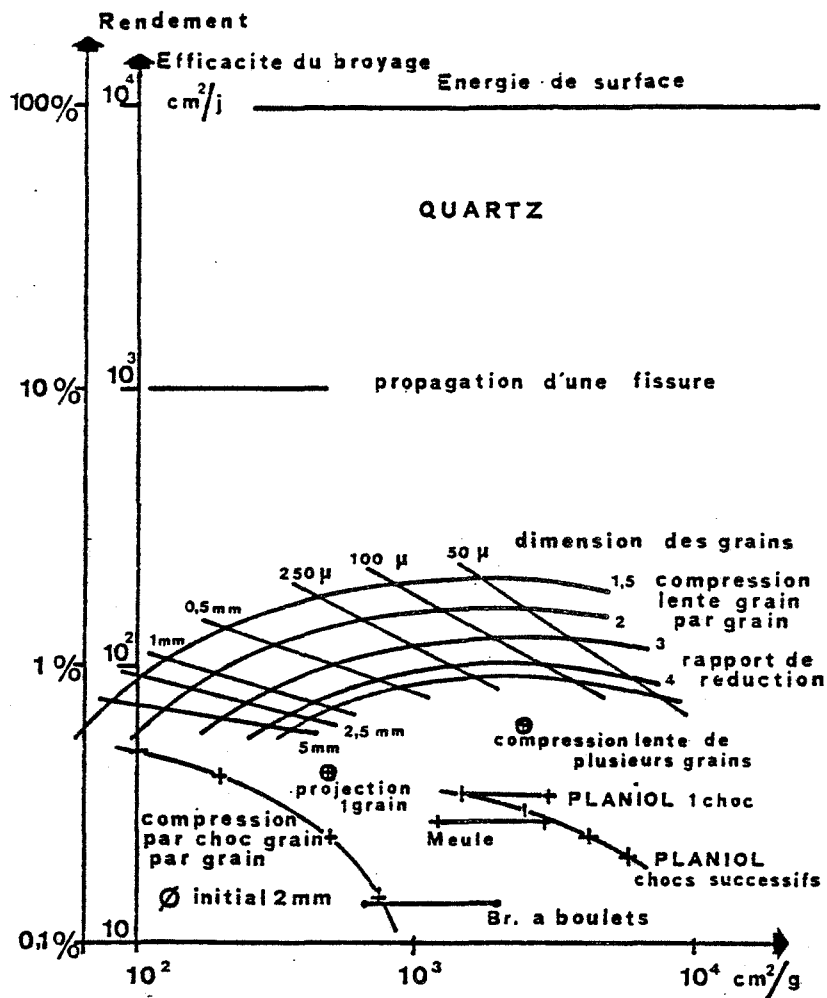


Figure 1.2 : Evaluation des pertes énergétiques dues au broyage.

amorphisation au voisinage de la fissure et une élévation locale de température importante ;

- * des énergies élastiques qui se transforment en énergie de vibration ou en énergie cinétique des éclats ;
- * du frottement des grains les uns sur les autres ou sur les jarres et les masses de broyage, ou du frottement des masses entre elles ;
- * du surbroyage. Avec les broyeurs de type écrasement ou percussion, les répartitions granulométriques obtenues sont très étendues. Pour éliminer les grosses particules, il est parfois nécessaire de surbroyer le produit traité. Cette opération est très consommatrice d'énergie et souvent, inutile ;
- * de l'agglomération qui peut être comparée à une "soudure à froid" des grains entre eux. Le broyage étant avant tout une opération consistant à fabriquer de nouvelles surfaces, l'agglomération doit être évitée. En effet, l'agglomérat se comporte comme un grain unique et non comme un ensemble de fines particules ;
- * des mauvais rendements des éléments de transmission mécanique des broyeurs.

Ces pertes peuvent être classées en deux catégories :

- * les pertes inhérentes à la méthode de broyage (type et mode d'action des broyeurs, facteur de forme des grains, granularité, surbroyage, agglomération ...) ;
- * les pertes intrinsèques au matériau broyé (déformation plastique et élastique, mode de rupture, vitesse de fragmentation ...).

Les premières études sur la comminution ont consisté à réduire les pertes du premier type, et ont conduit à des améliorations de la capacité de broyage des appareils, puis à l'apparition des fonctions de distribution granulométrique. Actuellement, les nouvelles recherches entreprises ne considèrent plus que la qualité principale d'un broyeur est liée uniquement à la surface libérée, mais que d'autres paramètres peuvent aussi intervenir, à savoir :

- * la propagation des fractures aux interfaces ;
- * les changements de structure du cristal, telle que l'amorphisation ;
- * l'apparition de défauts cristallins ;
- * l'activité chimique des nouvelles surfaces ;
- * la libération ou la disparition de contraintes dans le volume, ou à la surface du solide fragmenté.

Ces nouvelles études ne sont cependant pas, en opposition avec celles réalisées précédemment sur la forme et la distribution des particules broyées ; ces anciens travaux ne doivent pas être négligés.

I.3 - THEORIE DU BROYAGE

I.3.1 - GRANULARITE

La granularité d'un produit, compact ou pulvérulent, désigne l'ensemble des facteurs caractérisant sa texture granulaire, c'est-à-dire la forme, la dimension des grains ainsi que leur répartition. La granulométrie est essentiellement la détermination de la taille des particules et de leur distribution dans le matériau [8].

La morphologie des particules peut être variable selon le solide envisagé : particules arrondies, aciculaires, anguleuses, en écailles, en filaments libres ou enchevêtrés, lenticulaires. Le plus souvent les solides se présentent comme des formes géométriques mal définies. Cependant pour résoudre les calculs il est indispensable, dans la plupart des cas, d'admettre que les particules sont sphériques.

Un premier aspect des recherches effectuées a porté sur les lois de distribution granulométrique, en se basant sur l'hypothèse précédente. Beaucoup de formules ont été proposées pour exprimer la fraction décimale C_d , de grains inférieurs à un diamètre d . L'une des premières lois fréquemment utilisée fut celle de GAUDIN et SCHUHMAN [9] :

$$C_d = (d/d_0)^n \quad \text{I.1}$$

puis celle de ROSIN-RAMMLER-BENNET [10] :

$$C_d = 1 - \exp \left[-(d/d_0)^n \right] \quad \text{I.2}$$

et de SVENSSON [11] :

$$C_d = xE_p(x) \quad \text{I.3}$$



dans laquelle : $x = (d/d_0)^n$

et :

$$E_p(x) = \frac{\int_0^x \exp(-x)^{1/P} dx}{\int_0^\infty \exp(-x)^{1/P} dx}$$

Dans ces formules P est une constante, d_0 et n sont des paramètres que nous préciserons dans ce qui suit.

Aucune des trois équations ne peut être considérée comme une loi générale de la distribution des particules broyées. Elles ne sont acceptables que pour les faibles et moyennes valeurs de C_d ainsi que pour des produits homogènes n'ayant pas subi de classement granulométrique.

Les équations de GAUDIN et ROSIN-RAMMLER, à deux paramètres, permettent une représentation graphique plus simple que l'équation de SVENSSON.

Du point de vue pratique, c'est la formule de ROSIN-RAMMLER qui rend le mieux compte de la répartition granulométrique. En prenant le logarithme des deux termes de l'équation I.2, puis à nouveau les logarithmes de ceux-ci, nous obtenons la formule suivante :

$$\log \left[-\log (1 - C_d) \right] = n (\log d - \log d_0) + \log (\log e)$$

Cette équation est bien entendu linéaire et peut être représentée par une droite de pente n. La valeur d_0 a été dénommée, par les auteurs de cette loi, indice de grosseur de grain. Elle peut être prise comme mesure de la finesse de la matière analysée. La valeur de n est liée à l'homogénéité de la matière, une valeur élevée de ce paramètre correspond à une répartition granulométrique étroite.

I.3.2 - LOIS ENERGETIQUES

Les premiers travaux théoriques, sur l'évolution des quantités d'énergie nécessaire à la comminution, ont été effectués par RITTINGER en 1867. Il fut le premier à envisager l'énergie de surface libérée par le broyage et à émettre l'hypothèse que le travail de fragmentation était proportionnel à la somme des nouvelles surfaces créées. Cette loi se vérifie assez bien pour les particules moyennes, par contre elle n'est pas utilisable pour les grains fins.

La théorie de KICK (1885) considère le travail nécessaire comme proportionnel à la réduction de volume des produits broyés. Cette théorie n'est applicable que pour le concassage grossier.

BOND en 1951 relie l'énergie non pas à D^2 comme RITTINGER, ni à D^3 comme KICK mais à $D^{2,5}$. Cette théorie semble plus proche de la réalité, mais elle n'est applicable qu'aux matériaux homogènes et ne constitue qu'une approximation.

Malgré des progrès importants, l'utilisation pratique de toutes ces lois théoriques reste très aléatoire car elles dépendent du type de broyeur, du matériau et de la taille des grains.

Comme nous l'avons écrit précédemment, il est nécessaire de tenir compte de la nature physique du produit broyé et non plus uniquement de sa granularité.

I.3.3 - PHYSIQUE DU BROYAGE

Lorsqu'un grain est soumis à une contrainte par des forces de contact, celles-ci provoquent une déformation élastique et inélastique de cette particule. Il s'y produit un champ de contraintes qui, ajouté à des discontinuités de structure telles que défauts cristallins, impuretés, ou

dislocations, peut déterminer l'amorce et la propagation des fissures. La distribution de ces dernières détermine la dimension et la forme des fragments et les nouvelles surfaces créées.

GRIFFITH [12] a introduit l'essentiel des concepts permettant de mieux appréhender l'ensemble des phénomènes liés à la fragilité. Il est important de signaler que ces théories sont dues à des métallurgistes, c'est-à-dire, en principe, à des spécialistes de matériaux réputés ductiles. Cependant, des circonstances parfois catastrophiques, ont obligé les métallurgistes à abandonner le terme de ductilité du métal, en tant que qualité propre, indépendamment des conditions dans lesquelles il est utilisé.

Il est important de retenir que la rupture a un caractère extrinsèque. Ses manifestations ne peuvent être interprétées uniquement par les propriétés mécaniques usuelles, des éléments constituant le produit en question [13].

GRIFFITH, IRWIN [14] et OROWAN [15] ont tenté de définir des caractéristiques de rupture véritablement intrinsèques. Ces auteurs ont constaté que la contrainte macroscopique de rupture des matériaux est nettement plus faible que celle calculée à partir de l'énergie de liaison des atomes constitutifs, et ont introduit la notion de propagation de microfissures toujours préexistantes.

Lorsqu'un matériau est soumis à une sollicitation croissante, il existe un moment où les contraintes situées au fond des microfissures atteignent la limite de rupture des liaisons entre les éléments constitutifs du matériau. C'est l'effet de concentration de contraintes au fond de chaque microfissure qui provoque l'abaissement de résistance du matériau.

Les caractéristiques de rupture intrinsèque sont :

- * le critère de rupture selon GRIFFITH-IRWIN. La propagation de la fissure ne sera physiquement réalisable que si :



$$G > 2 \gamma_F$$

G = taux de restitution d'énergie, si la rupture n'était pas consommatrice d'énergie ;

γ_F = énergie consommée par unité de surface créée lors de la rupture (erg/cm²).

* le facteur intensité de contrainte K défini par la géométrie et les conditions aux limites :

$$K = \sqrt{\pi a} \sigma_0$$

σ_0 = contrainte uniforme, à l'infini, à laquelle est soumis un corps illimité ;

a = demi-longueur d'une fissure isolée.

La fissure commencera à progresser dès que la valeur de K atteindra une valeur critique K_C caractéristique de chaque matériau.

Ces deux critères permettent d'obtenir un outil de mesure de la résistance à la rupture d'un matériau, même s'ils ne sont pas encore suffisamment élaborés, pour pouvoir rendre compte des phénomènes de fragmentation des matériaux réels dans leur complexité.

Outre ces aspects de libération de surface, de granularité et de rupture fragile, qui sont des domaines importants de l'étude du broyage, celui-ci se manifeste, au niveau du solide, sous d'autres formes qu'il ne faut absolument pas négliger.



I.4 - CHANGEMENTS STRUCTURAUX ET

PHYSIQUES DES SOLIDES

I.4.1 - CHANGEMENTS STRUCTURAUX

La structure réelle des matériaux est un facteur important pour leurs réactivités. L'effet du broyage peut se mesurer, par l'évolution de cette structure réelle, par rapport à la structure du solide parfait. Les imperfections induites par broyage sont nombreuses. Pour les réunir HEINICKE [16] utilise une classification géométrique. Elles peuvent se présenter ainsi :

- 1 - Imperfections non dimensionnelles. Ce sont les défauts ponctuels de type WAGNER, pour les solides non stoechiométriques et FRENKEL ou SCHOTTKY pour les solides stoechiométriques ;
- 2 - Imperfections unidimensionnelles correspondant essentiellement à des dislocations ;
- 3 - Imperfections bidimensionnelles. La surface des solides et les joints de grains sont considérés comme les défauts à deux dimensions les plus importants ;
- 4 - Imperfections tridimensionnelles. Dans cette subdivision, il est possible de réunir des imperfections cristallines très différentes telles que :
 - a) l'amorphisation, qui se traduit au niveau des nouvelles surfaces du solide, par un arrangement spatial, non périodique, de la maille élémentaire ;

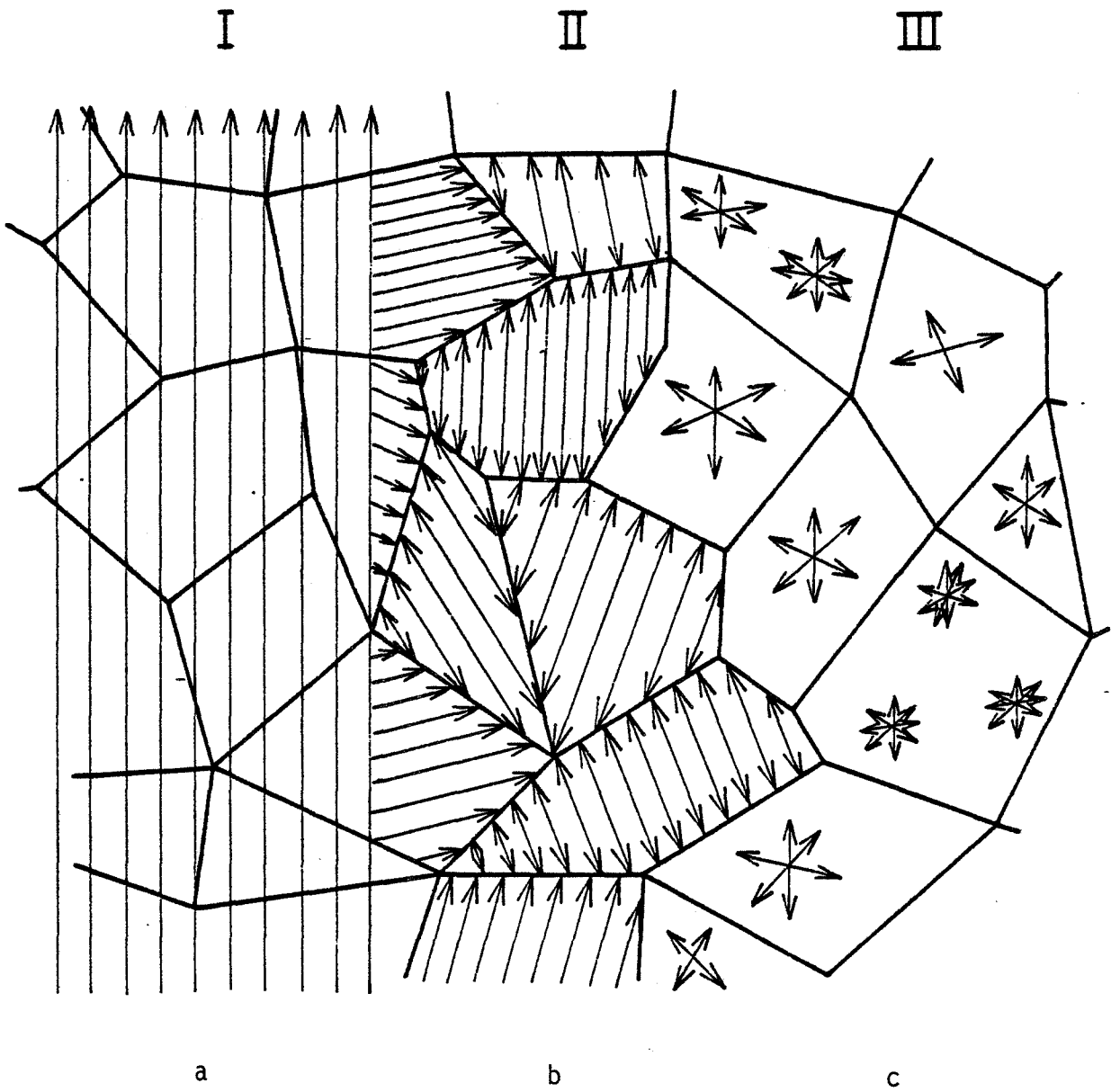


Figure 1.3 : Schématisation des 3 types de contraintes.

- b) la taille des cristallites. Celles-ci sont des monodomains dans lesquels, la périodicité du réseau est conservée. L'ensemble de ces cristallites, désorientées les unes par rapport aux autres, forme un grain ;
- c) les contraintes. Les défauts structuraux entraînent des distorsions, qui provoquent des contraintes dans leur entourage. Ces contraintes internes peuvent être séparées en trois ordres :
- * les contraintes du premier ordre, figure I.3a, s'étendent de façon homogène sur un ensemble de cristallites. Elles provoquent une déformation élastique macroscopique du réseau, qui se manifeste par une variation de la distance interréticulaire, et un déplacement du pic de diffraction des rayons X ;
 - * les contraintes du second ordre ne sont homogènes que pour chaque monodomaine, figure I.3b. Elles provoquent également une variation de la distance interréticulaire, mais autour d'une position moyenne, et donc ne jouent pas un rôle sur la position du pic de diffraction des rayons X, mais sur sa largeur. Elles servent à définir les microdistorsions d'un solide ;
 - * les contraintes du troisième ordre ne sont pas homogènes. Elles n'ont une influence que sur quelques distances interatomiques et sont provoquées par les impuretés, figure I.3c.

I.4.2 - CHANGEMENTS PHYSIQUES

Dans ce paragraphe, nous retrouvons certains des aspects induits par la rupture fragile, c'est-à-dire : déformation plastique, élastique, et température.

Par contre, d'autres phénomènes physiques sont moins connus et font depuis quelques années l'objet de nombreuses recherches. Ce sont principalement des phénomènes de :

- 1 - **triboluminescence** : ce terme rassemble tous les phénomènes lumineux produits lors de la friction, la fracture ou la compression des matériaux par broyage, sans intervention d'un champ électrique ou de lumière extérieurs ;
- 2 - **triboémission** : cette émission d'électrons ou de particules chargées est provoquée lors du broyage, ou après celui-ci par activation thermique. C'est ce dernier type d'émission que nous étudierons dans le prochain chapitre ;
- 3 - **charges électriques** : elles sont liées parfois à la formation de lacunes, et aux mouvements de dislocations dans les alcalins. Elles peuvent aussi apparaître par effet piezo-électrique, par frottement des grains les uns sur les autres, ou par cassures de liaisons, lors de l'ouverture de nouvelles surfaces.

Au cours de cet exposé sur le broyage, nous avons abordé les aspects essentiels de cette technique qui semblaient le plus en relation avec les recherches poursuivies au laboratoire.

Examinons maintenant le protocole opératoire employé, lors des traitements, ainsi que les appareillages utilisés.

I.5 - P R O T O C O L E O P E R A T O I R E

Les matériaux utilisés pour cette étude sont le fluorure de lithium, l'alumine et la silice.

Le fluorure de lithium synthétisé par MERCK ne contient pas de phases étrangères décelables, par diffraction des rayons X. Sa surface spécifique BET est de $0,25 \text{ m}^2/\text{g}$. Sa répartition granulométrique est large, toutes les particules sont inférieures à $80 \mu\text{m}$, avec un pourcentage maximum entre 10 et $20 \mu\text{m}$.

L'alumine préparée par Aluminium Pechiney (LS20), a été obtenue par le procédé BAYER. La diffraction des rayons X montre qu'il s'agit d'une alumine α . Celle-ci a une surface spécifique de $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Sa répartition granulométrique est étroite, toutes les particules ont un diamètre équivalent inférieur à $20 \mu\text{m}$, avec un pourcentage maximum vers $1 \mu\text{m}$.

La silice obtenue par PROLABO est issue d'un gel. La taille des particules est trop faible, pour être mesurée par granulométrie laser.

Les essais de broyage sont réalisés avec trois broyeurs différents :

- * le vibrobroyeur (AUREC) est un appareil à masse vibrante, comportant une jarre et un cylindre. L'ensemble décrit un mouvement complexe d'oscillation. Le broyage est obtenu par percussion et frottement du corps vibrant sur la paroi de la jarre. Cet appareil se situe dans la catégorie des broyeurs à écrasement ;
- * le broyeur planétaire (FRITSCH) est constitué d'un disque tournant, porteur de trois jarres animées d'un mouvement de rotation autour de leur axe propre. Les constructeurs ont déterminé le rapport des deux vitesses de rotation, de telle sorte que l'effet du broyage soit similaire à celui des



broyeurs à boulets. Le traitement s'effectue par friction et par choc, celui-ci paraissant être l'effet prépondérant ;

- * le broyeur dangoumau (PROLABO), pour lequel la matière à traiter est enfermée en présence de billes, dans un pot étanche animé d'un mouvement rapide de va et vient vertical. Nous n'avons utilisé qu'une seule bille de 32 g pour les essais, de façon à obtenir un broyeur dont l'effet prépondérant est la percussion.

Le protocole opératoire est identique pour les trois appareils. La masse de matière initiale est de 10 g. Le broyage est interrompu après 2 min, 5 min et 10 min, puis toutes les 10 min, afin de faire un prélèvement, de disperser la poudre et de refroidir l'ensemble. La durée maximale du traitement est de 60 min pour tous les broyeurs.

L'analyse texturale est réalisée par :

- * mesure de la surface spécifique. Celle-ci est obtenue par la méthode B.E.T. avec un appareil "Micromeritics 2100E". Le gaz adsorbé employé est l'azote ;
- * contrôle de la répartition granulométrique. Il est obtenu au moyen d'un granulomètre "MALVERN 2200/3300". Son domaine d'investigation est compris entre 1 et 1800 μm et son principe est le suivant : une suspension de grains de la poudre à étudier diffracte un rayonnement cohérent et monochromatique de lumière, provenant d'un laser à gaz hélium-néon. La diffraction des rayons lumineux par un grain est inversement proportionnelle au diamètre du grain.

I.6 - C O N C L U S I O N

Dans ce chapitre, nous avons montré sommairement quelques aspects du broyage, et notamment la complexité des phénomènes provoqués par les traitements mécaniques.

Bien que de multiples recherches aient été entreprises durant les dernières décennies, de nombreux aspects de la comminution restent à approfondir.

C'est dans ce but, que nous avons mis en oeuvre quelques techniques nouvelles dans ce domaine et plus particulièrement la triboémission exoélectronique.

~~~~~



# *Chapitre 2*



EMISSION EXOELECTRONIQUE THERMOSTIMULEE

TRIBOEMISSION

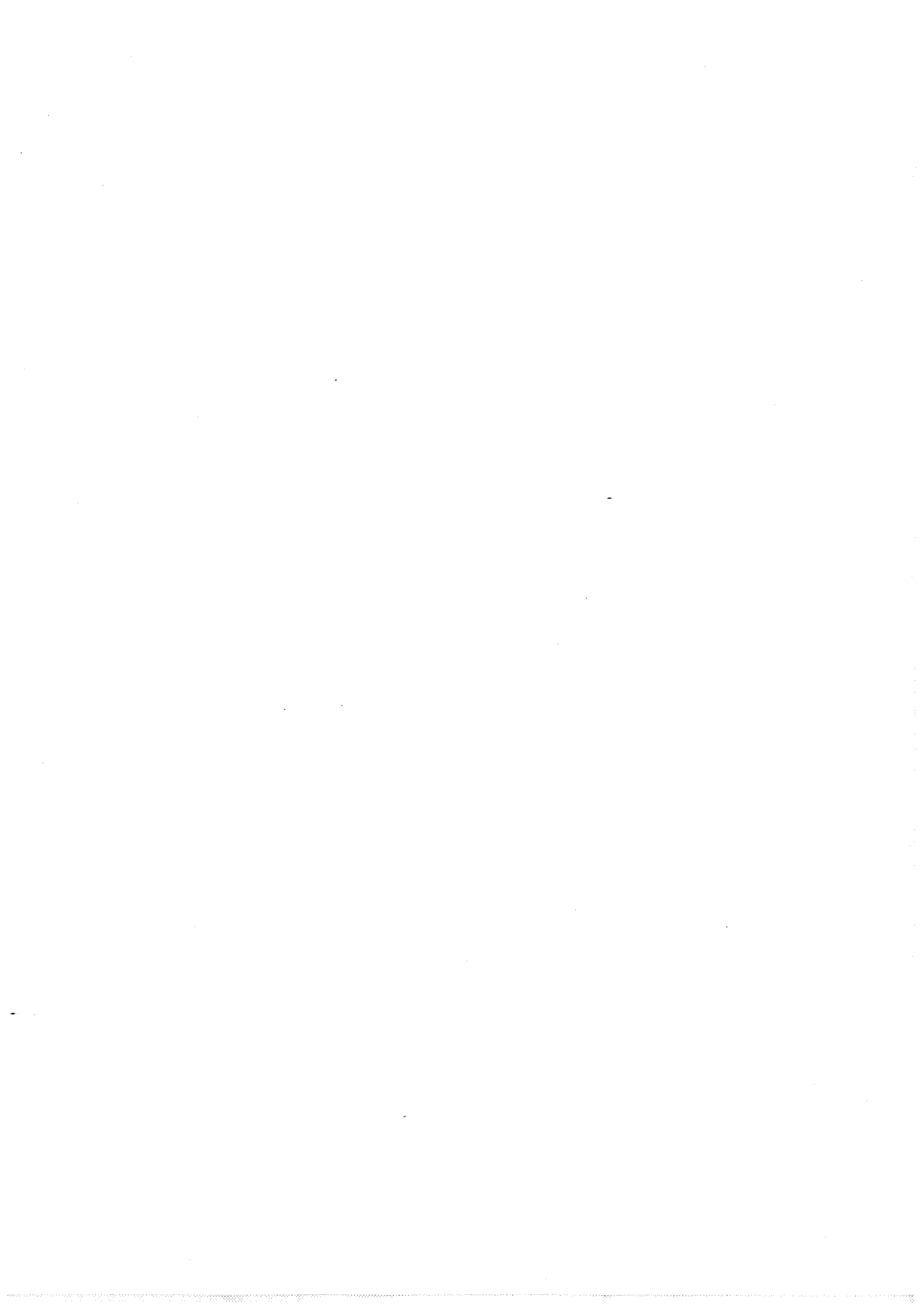
## II.1 - TECHNIQUE

### II.1.1 - HISTORIQUE

Les premiers travaux sur l'émission exoélectronique sont assez récents. Mc LENNAN [17] présenta le premier mémoire sur ce sujet en 1902. GEIGER en 1930, puis CHRISTOF en 1935 [18] effectuèrent les premières approches sur l'émission exoélectronique par l'étude du comportement anormal de leurs compteurs "neufs". Pendant longtemps elle sera interprétée en tant que "radioactivité induite".

Ce n'est qu'en 1949 que KRAMER [19, 20], reprenant d'anciens travaux sur les métaux, découvrit que les électrons émis n'étaient pas issus des surfaces métalliques, mais des couches d'oxydes superficielles. Il est à l'origine du nom, émission exoélectronique et à la base de toutes les études faites depuis lors.





## II.1.2 - RAPPELS THEORIQUES

Un solide réel n'est jamais parfait et possède toujours des défauts intrinsèques ou extrinsèques. Pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs, l'apparition de niveaux énergétiques métastables dans la bande interdite, permettra dans certains cas l'émission d'électrons de faible énergie. Cette émission peut être spontanée et suivre immédiatement l'excitation, par exemple lors du broyage. Elle peut être également stimulée optiquement ou thermiquement. Au cours de cette étude nous ne prendrons en compte que l'émission d'exoélectrons stimulés thermiquement. Le terme d'émission exoélectronique thermostimulée désigne en fait deux types d'émissions de natures différentes.

Nous appellerons Tribo Emission (T.E.), l'émission due aux diverses sollicitations que le matériau a pu subir au cours de son passé (contraintes géologiques, mode de synthèse, irradiation naturelle, stimulation mécanique, etc ...). Cette émission, non renouvelable, se produit sans irradiation préalable.

Nous appellerons Emission Exoélectronique Thermo-Stimulée (E.E.T.S.) l'émission d'exoélectrons qui ne peut avoir lieu que si le matériau a été irradié avant chauffage. L'irradiation peut être réalisée soit par une onde électromagnétique (ultra-violet, rayons X, rayons  $\gamma$ , ...) soit par des particules chargées ( $\alpha$ ,  $\beta$ , protons, ions, ...). Le signal est renouvelable après chaque irradiation.

Il est souvent délicat d'identifier expérimentalement la nature du défaut responsable de l'émission d'exoélectrons. En effet, il n'existe aucune théorie générale reliant tous les phénomènes observés en E.E.T.S. Cependant deux hypothèses sont actuellement admises :

- \* partant de la théorie des bandes énergétiques, on suppose que la libération d'exoélectrons est consécutive à des transferts électroniques depuis des centres pièges. Cette hypothèse conduit à :



- un modèle thermoionique découlant de la théorie de la thermoluminescence [21, 22] ;
  - un modèle de charge d'espace développé par FITTING [23] ;
  - et un modèle d'émission à partir de la surface du solide [24, 25] ;
- \* KRYLOVA [26, 27], suggère que l'émission d'exoélectrons est liée à un processus de recombinaison chimique à la surface du solide.

De ces théories, découlent deux interprétations différentes : -

- \* les pièges peuvent être situés en volume [28, 29]. Cependant la très faible énergie des exoélectrons (quelques électrons-volts) implique une profondeur du volume exoémetteur, limitée à quelques centaines d'angstroems [30, 31] ;
- \* les pièges peuvent être situés à l'interface solide - gaz et l'émission d'exoélectrons est liée à la désorption des gaz [32, 33, 34].

### II.1.3 - DOMAINES D'APPLICATION DE L'E.E.T.S.

Les applications de ce phénomène sont multiples :

- \* la plus importante est la dosimétrie des rayonnements [35, 36, 37], elle emploie les matériaux suivants : LiF, CaSO<sub>4</sub>, BeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ...
- \* les autres applications sont : la géologie [38], la datation archéologique [39], la chimie physique [40], la médecine [41]. Elles utilisent des matériaux tels que : CaF<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, BaTiO<sub>3</sub>, ZnO, KCl, KBr, SiO<sub>2</sub>, ...



## II.2 - R E S U L T A T S   E X P E R I M E N T A U X

---

L'appareil que nous employons au laboratoire a été mis au point par PETEL [42] puis HUGO [40].

Au cours de nos essais, nous avons utilisé le protocole opératoire suivant. La poudre est déposée sur une coupelle, puis placée sous le compteur d'exoelectrons. Le dépôt est réalisé différemment selon le matériau à étudier. Pour certains solides, par exemple l'alumine, la poudre est mise en suspension dans de l'acétone puis déposée, à l'aide d'une pipette, sur une coupelle en inox. Pour d'autres solides, tels que le fluorure de lithium, dont le comportement mécanique est médiocre, la méthode préconisée par HUGO [40], est employée. La poudre, après mise en suspension dans de l'acétone, est déposée par induction sur un fritté en inox. Une partie de cette poudre, insérée dans la porosité du fritté, assure une liaison mécanique satisfaisante, après évaporation du solvant.

Dans le cas de l'E.E.T.S., les pastilles sont irradiées par deux sources de :  $^{90}\text{Sr}$  +  $^{90}\text{Y}$  caractérisées par des atomes dont les noyaux possèdent un excès de neutrons. A chaque désintégration un proton est formé aux dépens d'un neutron. L'énergie résultante est partagée sous forme d'énergie cinétique de deux particules, un électron  $\beta^-$  qui emporte la charge négative et un neutrino qui emporte la quantité de mouvement [43]. La source la plus faible est située à 5 mm de l'échantillon lors de l'irradiation et son activité est de 0,35 mCu. La deuxième source est située à 24 mm et son activité est de 4,5 mCu.

Pour nous permettre de quantifier, de façon simple, les problèmes liés à la reproductibilité des calculs de surface et de position du pic en température, nous avons effectué un calcul d'incertitude sur ces deux mesures.



Nous nous sommes basés sur le calcul de l'écart type  $\sigma$  par la formule des résidus :

$$\sigma = \left[ \frac{1}{N - 1} \sum_{I=1}^N | X (I) - \bar{X} |^2 \right]^{1/2}$$

Avec : N = nombre total de points ;

$$X = \text{moyenne des points} = \frac{1}{N} \sum_{I=1}^N X (I).$$

Comme au cours de cette étude nous avons des signaux d'amplitudes très différentes, nous avons calculé le pourcentage que représente l'erreur par rapport à la mesure.

Par exemple, si la variable est la surface S du pic nous aurons :

$$\Delta S\% = \frac{\sigma_S}{S} \times 100 \%$$

$\sigma_S$  = écart type sur la surface.



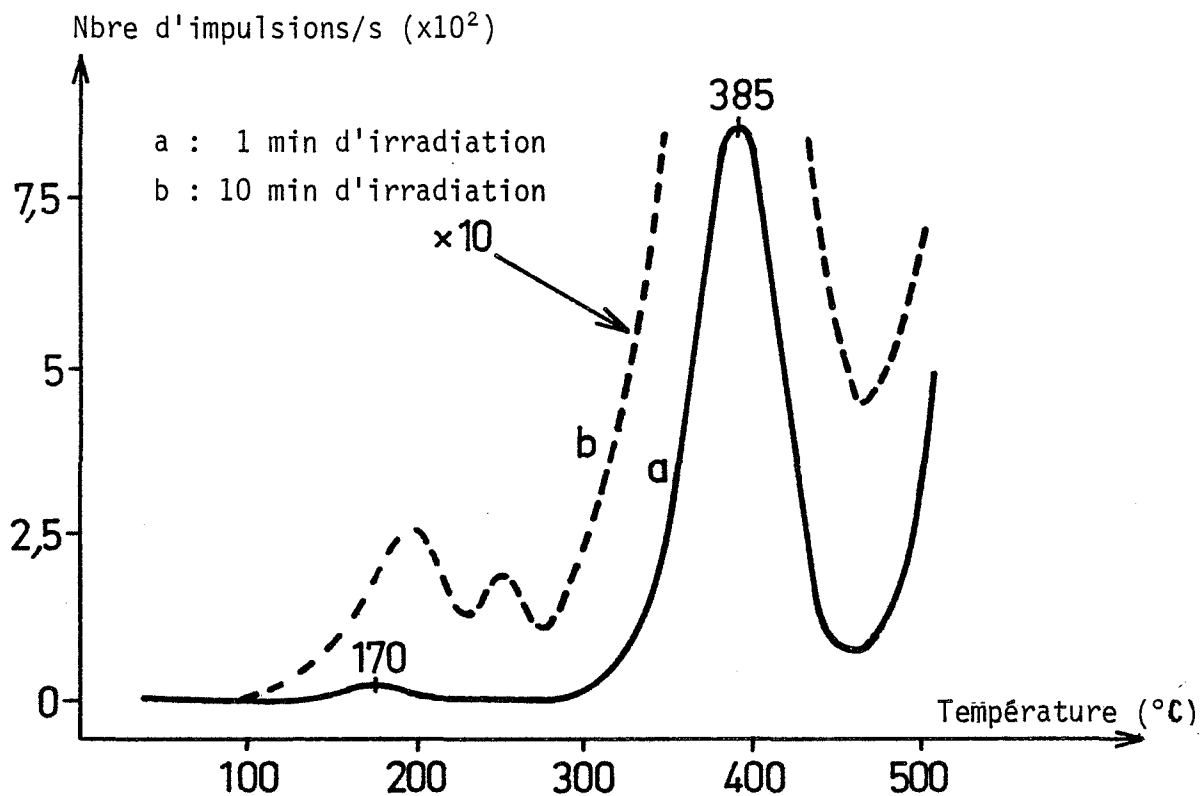


Figure II.1 : Exemple de courbes d'E.E.T.S. (LiF vibrobroyé 10 min).

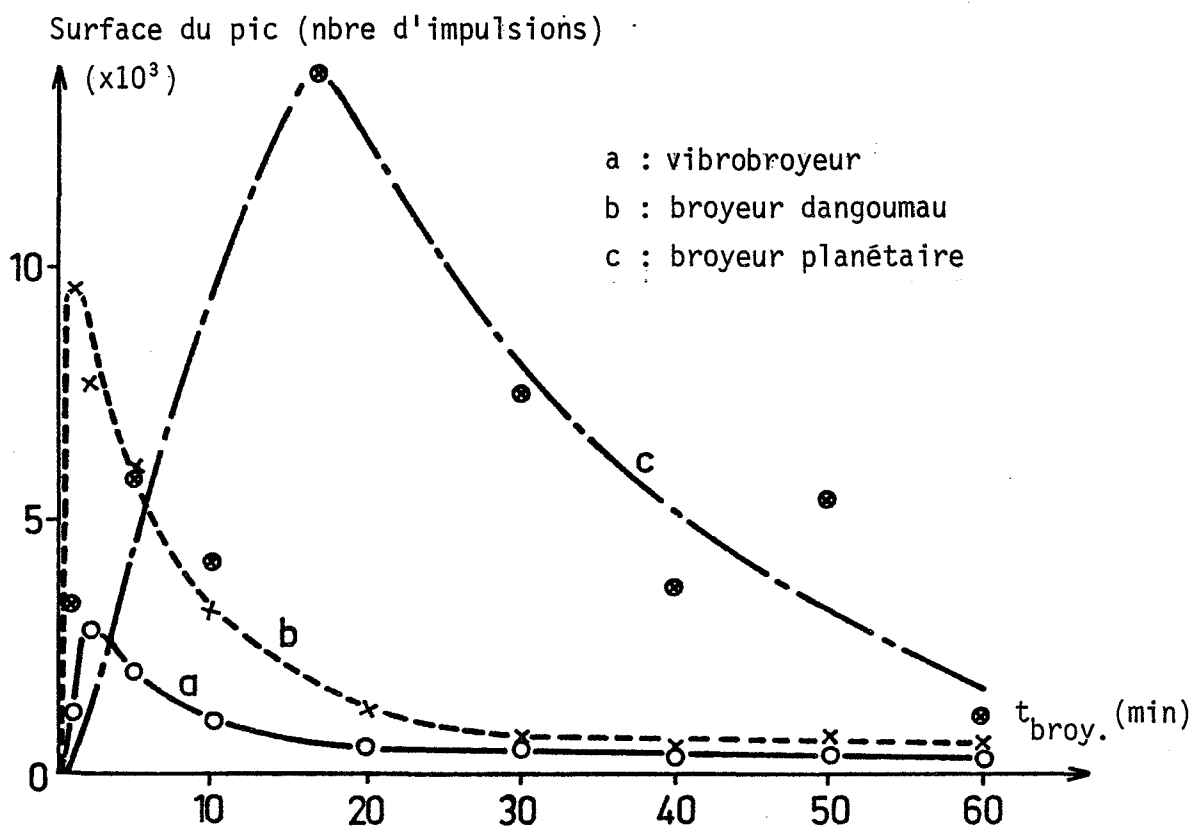


Figure II.2 : Evolution de la surface du pic d'E.E.T.S. à  $170^{\circ}\text{C}$  du LiF en fonction de la durée du broyage.

## II.2.1 - LE FLUORURE DE LITHIUM

### II.2.1.1 - Emission exoélectronique thermostimulée

Les échantillons sont irradiés pendant une minute avec la source de plus faible activité. La vitesse de montée en température est de un degré Celsius par minute et la température maximale est de 600°C. Les échantillons ont été préalablement chauffés à cette température pour éliminer la triboémission. Nous présentons sur la figure II.1a un exemple de thermogramme.

Le produit initial, non broyé, ne présente pas de signal.

Avec le **vibro broyeur**, dès la première minute de traitement, deux pics apparaissent. Un premier pic, dont le maximum  $T_{M1}$  se situe à une température de 170°C. La précision sur la mesure de  $T_{M1}$ ,  $\Delta T_{M1}$  est de 4,7 %. En raison de la faible intensité de ce signal, il est difficile de suivre son évolution avec la durée du broyage (figure II.2a). Par contre, le second pic situé à  $T_{M2} = 385^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_{M2} = 2,8 \%$ ) présente une évolution similaire à celle observée lors de précédents travaux [44]. La surface du pic augmente, avant dix minutes de broyage, jusqu'à  $48 \times 10^3$  impulsions, puis le signal décroît continûment jusqu'à soixante minutes de traitement (figure II.3) pour atteindre une valeur de  $4 \times 10^3$  coups.

Pour le **broyeur dangoumau**, seul le premier pic existe à une température  $T_{M1}$  de 170°C ( $\Delta T_{M1} = 3 \%$ ). Son évolution est monotone décroissante en fonction de la durée de la comminution (figure II.2b).

Comme précédemment, le **broyeur planétaire**, ne fait apparaître qu'un seul pic à  $T_{M1} = 178^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_{M1} = 4,5 \%$ ). Sa surface semble avoir un maximum pour une durée de comminution de vingt minutes (figure II.2c).

La courbe représentée figure II.1a ne possède que deux pics, l'un situé à 170°C, l'autre à 385°C, or dans la littérature, les auteurs

| Température<br>TM(°C)<br>Auteurs | $\Sigma_2$ | $\Sigma_1$ | D <sub>1</sub> | D <sub>2</sub> | F, R, M |
|----------------------------------|------------|------------|----------------|----------------|---------|
| HOLZAPFEL                        | 115        | 135        | 190            | 220            | 320     |
| HERBAUT                          |            | 130        | 160            | 260            | 340     |
| MITRIKOV                         | 110        |            |                | 270            |         |
| KÄÄMBE                           |            | 140        | 205            | 257            |         |
| NOS TRAVAUX                      |            | 170        |                |                | 385     |

Tableau II.1 : Températures des pics obtenus par différents auteurs avec le fluorure de lithium.

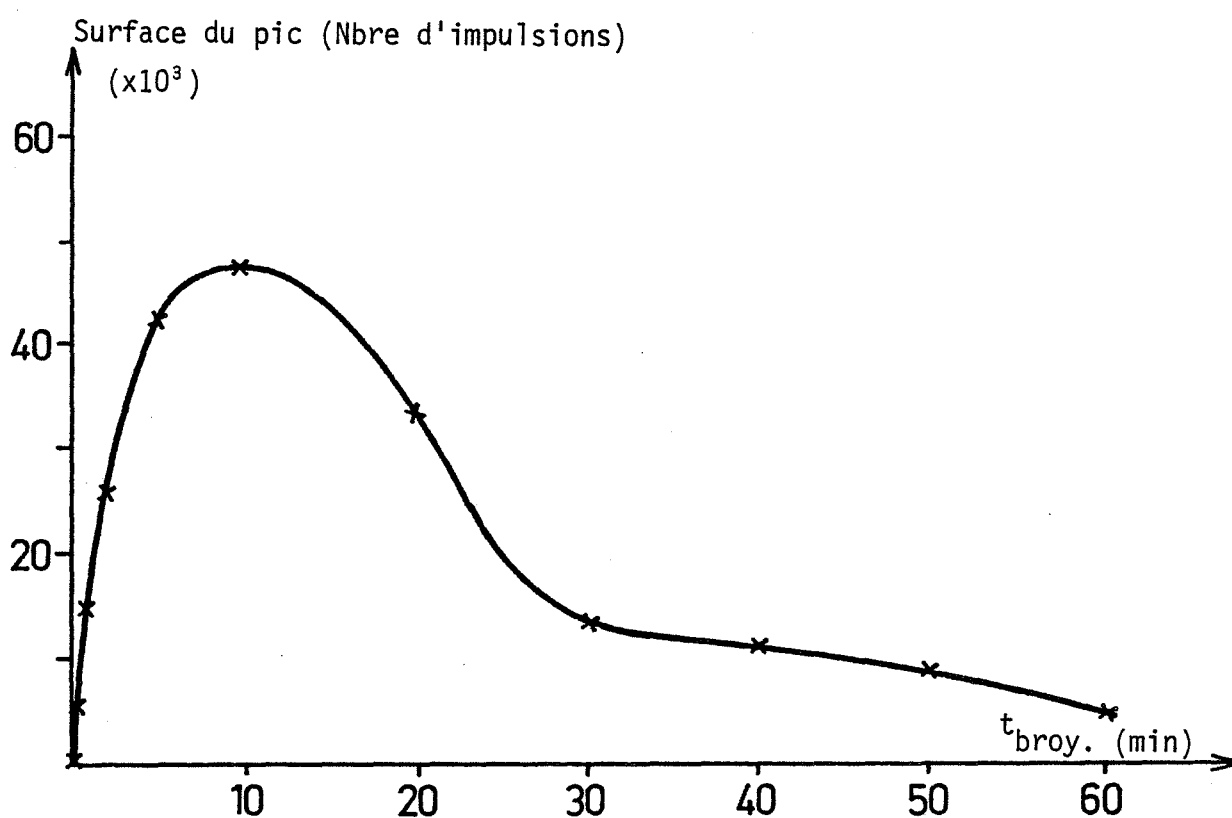


Figure II.3 : Evolution de la surface du pic d'E.E.T.S. à 385°C du LiF en fonction de la durée du vibrobroyage.

signalent un nombre de pics plus important [37, 42, 45, 46]. Ils montrent en effet, l'existence de deux pics  $\Sigma_1$  et  $\Sigma_2$ , respectivement à 135 et 115°C, attribuée à la présence de pièges à la surface. Deux autres pics  $D_1$  et  $D_2$  à 190 et 220°C, non expliqués, sont également signalés. Enfin, le pic le plus important, utilisé en dosimétrie, correspond à l'ensemble des centres colorés F, R, M, il se situe vers une température de 320°C. Quelques résultats de la littérature sont recensés dans le tableau II.1.

L'examen de ce tableau permet de résumer les conclusions suivantes :

- \* le pic F obtenu, est déplacé de 40 à 60°C vers les hautes températures, par rapport aux données de la littérature. Ce décalage peut être attribué à une augmentation de la conductivité électronique obtenue par l'addition d'une fine poudre de graphite, aux échantillons, par certains auteurs. Pour ne pas introduire de paramètre supplémentaire, même si la sortie des électrons est plus délicate à observer, nous ne travaillerons que sur des produits exempts de graphite ;
- \* nous n'avons obtenu, au cours de nos essais, que deux pics au lieu des cinq signalés dans la littérature. L'absence des trois pics  $\Sigma_2$ ,  $D_1$  et  $D_2$  peut s'expliquer de manières différentes :
  - par le mode de synthèse de nos échantillons, les défauts révélés par ces trois pics n'existeraient pas ;
  - par une modification, lors du broyage, de la répartition des distributions électroniques du solide, qui favoriserait la disparition immédiate de ces défauts ;
  - par une irradiation insuffisante.

En ce qui concerne ce dernier point, nous avons augmenté la durée d'irradiation jusqu'à dix minutes ce qui doit permettre d'amplifier le signal sauf si les pièges sont déjà saturés après une minute d'irradiation.

| Température<br>TM (°C)<br>Broyeurs | $\Sigma_1$  | D <sub>2</sub> | F, R, M     |
|------------------------------------|-------------|----------------|-------------|
| Aurec                              | 190 (3,5 %) | 275 (4 %)      | 405 (2,5 %) |
| Dangoumau                          | 185 (5,2 %) | 260 (4 %)      | 395 (1,3 %) |
| Planétaire                         | 185 (4,4 %) | 270 (4,6 %)    | 395 (3,8 %) |

Tableau II.2 : Températures des pics obtenus avec les différents broyeurs pour une irradiation de 10 min.

Ces expériences ont conduit aux résultats suivants présentés sur la figure II.1b et dans le tableau II.2.

Aucun des échantillons observés ne présentent les pics  $\Sigma_2$  et  $D_1$ . Par contre il y a apparition du pic  $D_2$  et augmentation de l'intensité des signaux des pics  $\Sigma_1$  et F. Nous pouvons ainsi supposer que les défauts caractérisés par les pics  $\Sigma_2$  et  $D_1$ , n'existent pas dans notre solide de par son mode de synthèse. En effet, ce n'est pas le broyage qui provoque la disparition des pics puisqu'ils n'existent pas sur le produit non broyé, irradié pendant 10 minutes.

Comme nous obtenons une augmentation de l'intensité des pics, nous avons pensé pouvoir opérer avec une durée d'irradiation de dix minutes pour étudier l'évolution des signaux en fonction du broyage. Malheureusement, les pics ont souvent des intensités variables pour un même échantillon. Or KRYLOVA [47] suppose que les molécules adsorbées et les transformations physico-chimiques de surface jouent un rôle prépondérant sur les pics E.E.T.S.

Nos résultats ne sont pas reproductibles car nous ne pouvons pas contrôler ces paramètres au cours du broyage. Ces observations nous ont ainsi amené à ne tenir compte que de la première série d'essais réalisée sur un solide faiblement irradié.

\*

\* \*

De l'ensemble de nos résultats nous pouvons déduire que :

- \* l'E.E.T.S. met en évidence, dans notre cas, trois types de défauts  $\Sigma_1$ ,  $D_2$  et les centres colorés F, R, M ;
- \* pour pouvoir exploiter les pics  $\Sigma_1$  et  $D_2$ , il est nécessaire de connaître et de contrôler le rôle des gaz adsorbés au cours du broyage ;

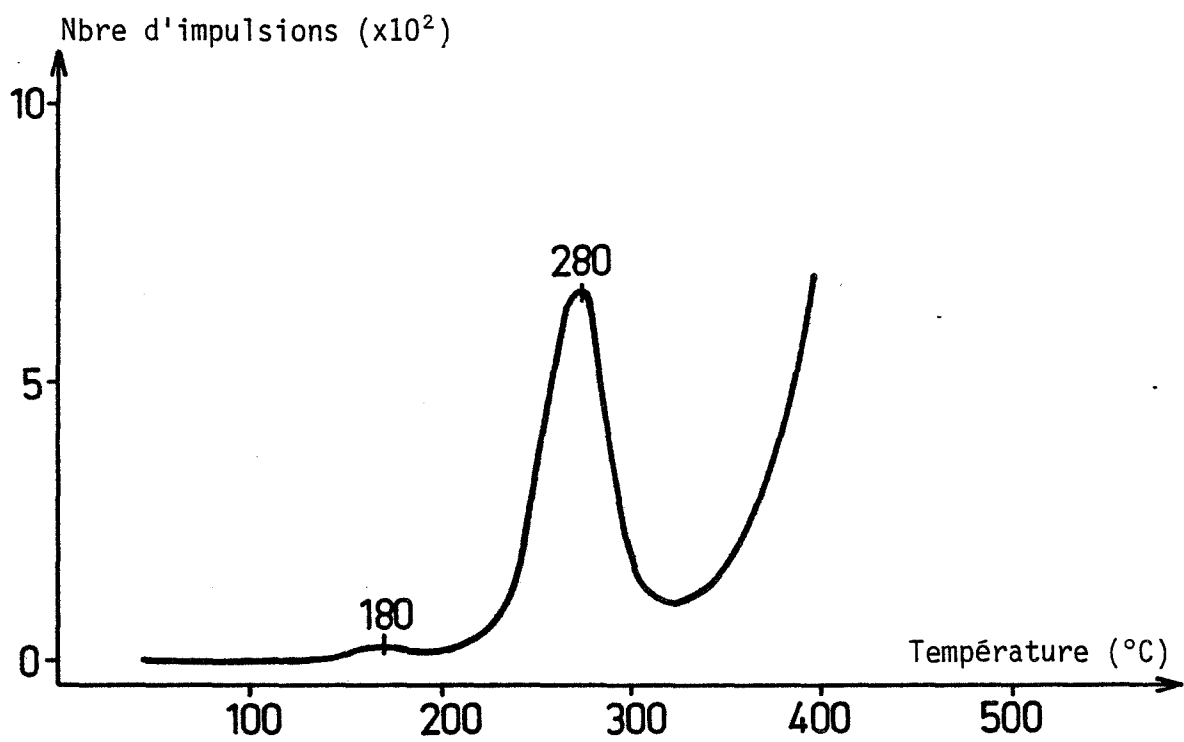


Figure II.4 : Exemple de courbe de triboémission (LiF broyé planétaire 10 min).

\* le pic principal haute température à 400°C, utilisé en dosimétrie, a une surface stable pour une même durée de broyage, alors qu'elle varie avec la durée du traitement et l'efficacité du broyeur. L'évolution de ce pic avec la durée de la comminution montre la superposition de deux phénomènes, l'un créateur de défauts, l'autre provoquant leur disparition. Dans l'état actuel d'avancement de nos travaux nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cette évolution.

Par contre une étude permettant de corrélérer la variation de l'E.E.T.S. avec la réactivité du solide broyé, en contrôlant les phénomènes d'adsorption, pourrait apporter de nouvelles connaissances sur la perturbation de la surface des solides broyés.

#### II.2.1.2 - Triboémission

La figure II.4 donne un exemple de thermogramme d'un échantillon traité au broyeur planétaire, celui-ci étant le seul à mettre en évidence les deux pics de triboémission.

La reproductibilité de la mesure de l'aire du pic, du solide non broyé, étant médiocre, nous avons fait une moyenne sur dix échantillons. Nous obtenons ainsi une valeur de  $40 \times 10^3$  impulsions avec une incertitude de  $\Delta S$  de 46 %. Le sommet du pic se situe à  $T_M = 277^\circ\text{C}$ , la précision de la mesure  $\Delta T_M$  est satisfaisante,  $\Delta T_M = 3,2 \%$ .

Une incertitude  $\Delta S$  de 46 % est trop importante, nous avons donc sélectionné sept lots de fluorure de lithium de même provenance que l'échantillon précédemment cité. Nous pourrions ainsi déterminer si cette importante incertitude est liée à certains paramètres de synthèse du solide.



|       | Surface du pic<br>(Nbre d'impulsions) | $\Delta S$ (%) |
|-------|---------------------------------------|----------------|
| Lot 1 | 26 000                                | 40             |
| 2     | 39 000                                | 31             |
| 3     | 34 000                                | 59             |
| 4     | 30 000                                | 23             |
| 5     | 42 000                                | 26             |
| 6     | 31 000                                | 19             |
| 7     | 25 000                                | 40             |

Tableau II.3 : Moyenne sur quatre échantillons de la surface du pic de triboémission pour 7 lots de fluorure de lithium non broyé.

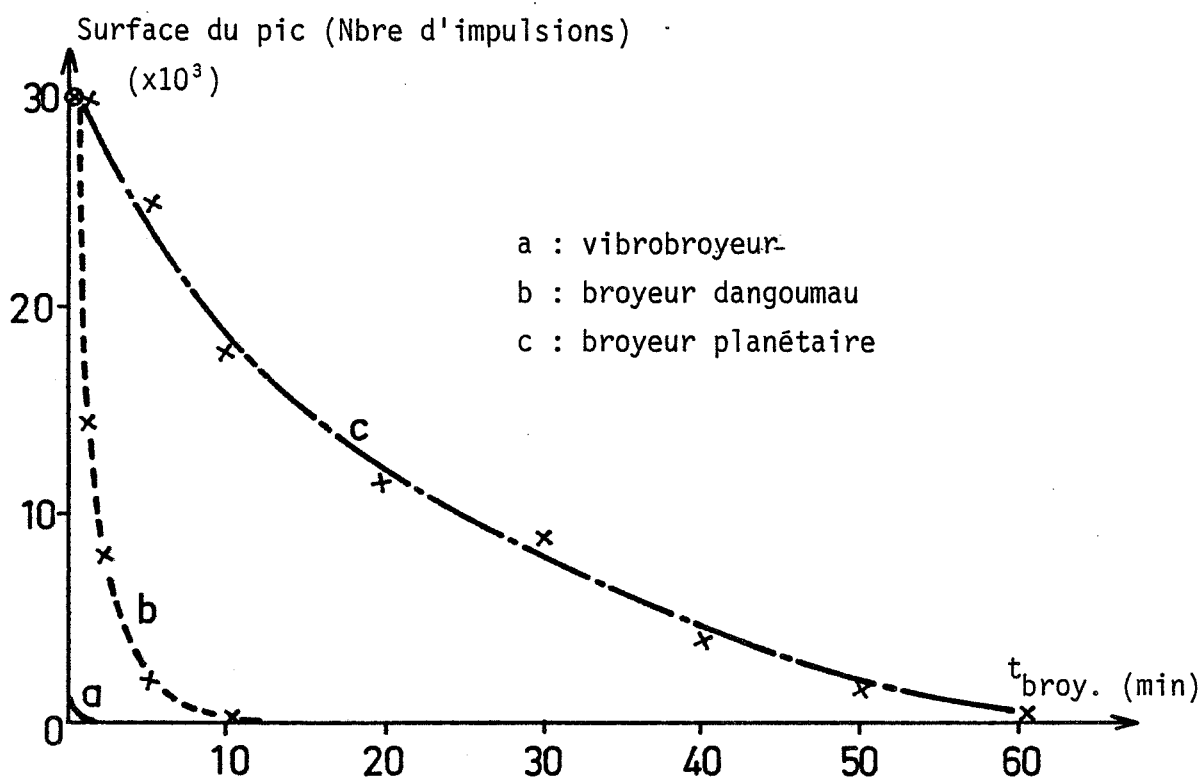


Figure II.5 : Evolution de la surface du pic de triboémission du LiF en fonction de la durée du broyage.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.3. Ce tableau permet de constater que le signal est peu reproductible pour un même lot ( $\Delta S$  de 20 à 60 %) ainsi que pour l'ensemble des lots ( $25 \times 10^3$  à  $42 \times 10^3$  impulsions).

Il nous est donc impossible de choisir un lot préférentiellement à un autre. Les essais sur les produits broyés nous montrent que le problème de reproductibilité, sera moins important pour ces produits, la comminution favorisant l'homogénéisation de la poudre. Cependant, pour tracer une évolution du signal en fonction de la durée du broyage, il nous faut un ordre de grandeur de l'intensité initiale. Pour l'obtenir nous avons calculé la moyenne de l'ensemble de tous les essais effectués sur la poudre non broyée. Nous obtenons ainsi une valeur de  $30 \times 10^3$  impulsions avec une incertitude  $\Delta S$  de 30 %. La température au maximum du pic est de  $280^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 2,5 \%$ ).

Lorsque le broyage est réalisé avec le **vibro broyeur**, le signal T.E. diminue très rapidement à  $3 \times 10^3$  impulsions en dix à vingt secondes. Il disparaît complètement après une minute de traitement, figure II.5a. Le maximum du pic  $T_M$  se situe à une température de  $280^\circ\text{C}$  ( $\Delta T = 3,3 \%$ ).

Avec le **broyeur dangoumau**, moins efficace, le signal décroît rapidement à partir d'une minute, puis s'annule au bout de dix minutes de broyage, figure II.5b. Il n'y a pas d'évolution de  $T_M$  avec la durée de la comminution,  $T_M = 270^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_M = 2,4 \%$ ).

Avec le **broyeur planétaire**, nous observons une évolution similaire mais avec une disparition après soixante minutes de traitement, figure II.5c. Ce broyeur révèle également un pic de surface très faible de l'ordre de  $0,7 \times 10^3$  impulsions et dont la température  $T_M$  se situe à  $180^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_M = 3,5 \%$ ). Ce pic disparaît après quarante minutes de broyage. Son intensité étant très faible nous n'avons pas fait de mesures quantitatives sur ce pic.



\*

\* \*

La triboémission met ainsi en évidence deux types de défauts dans le fluorure de lithium. Le premier est caractérisé par un pic d'intensité très faible à une température de 180°C, révélé par le broyeur planétaire. Le second, par un pic plus important situé entre 270 et 280°C.

Contrairement aux résultats obtenus par HOLZAPFEL [48], nous n'avons pas décelé de variations caractéristiques de la température des maximums des pics, soit en fonction de l'efficacité du broyeur, soit en fonction de la durée du broyage.

Suivant l'appareil utilisé, la surface du pic principal décroît plus ou moins rapidement avec la durée du broyage. Cette décroissance est d'autant plus rapide que le broyeur est efficace.

Ces résultats nous amènent à envisager deux possibilités :

- 1 - les défauts triboémissifs existent dans l'ensemble du solide ;
- 2 - les défauts sont essentiellement en surface.

Suivant ces deux cas, plusieurs explications différentes peuvent être apportées.

#### 1 - Défauts de surface et de volume :

- \* la triboémission peut être provoquée, soit lors du broyage par l'ouverture de surfaces [49], soit lors de l'excitation thermique par apport d'énergie [50]. Les deux phénomènes peuvent évidemment coexister.



Les contraintes résiduelles du solide, libérées thermiquement, donnent naissance au signal de triboémission. Le broyage, responsable de la cassure des particules et donc de la libération d'une partie de leur énergie, provoque la diminution du signal ;

- \* certains auteurs [51] relient la déformation du cristal et le déplacement des niveaux pièges dans la bande interdite. En effet, au cours du broyage, une modification du réseau cristallin peut entraîner une augmentation en énergie des niveaux pièges et un abaissement de la bande de conduction. Pendant leur rapprochement, l'électron pourrait transiter plus facilement par la bande de conduction pour être soit éliminé, soit repiéagé. Si la probabilité de repiéage est très faible par rapport à la probabilité d'élimination, cette modification énergétique peut entraîner une disparition de plus en plus importante des défauts préexistants au cours du traitement. On observera ainsi, une diminution du signal triboémissif lors de l'excitation thermique.

## 2 - Défauts de surface :

- \* cette décroissance du signal peut s'expliquer également par l'apparition de nouvelles surfaces non triboémissives. Ainsi, le broyage provoque une diminution du rapport surfaces exoémissives sur surfaces inactives [40] ;
- \* le broyage, entraînant une diminution de la taille des particules, peut favoriser la disparition de certains défauts par diffusion. En supposant que la vitesse de diffusion soit constante et que la distance entre le coeur du grain et sa surface diminue, la quantité de défauts libérés lors du traitement ne peut qu'augmenter.

Pour mieux appréhender les mécanismes du broyage, nous proposons dans le prochain paragraphe d'entreprendre une étude analogue sur l'alu-

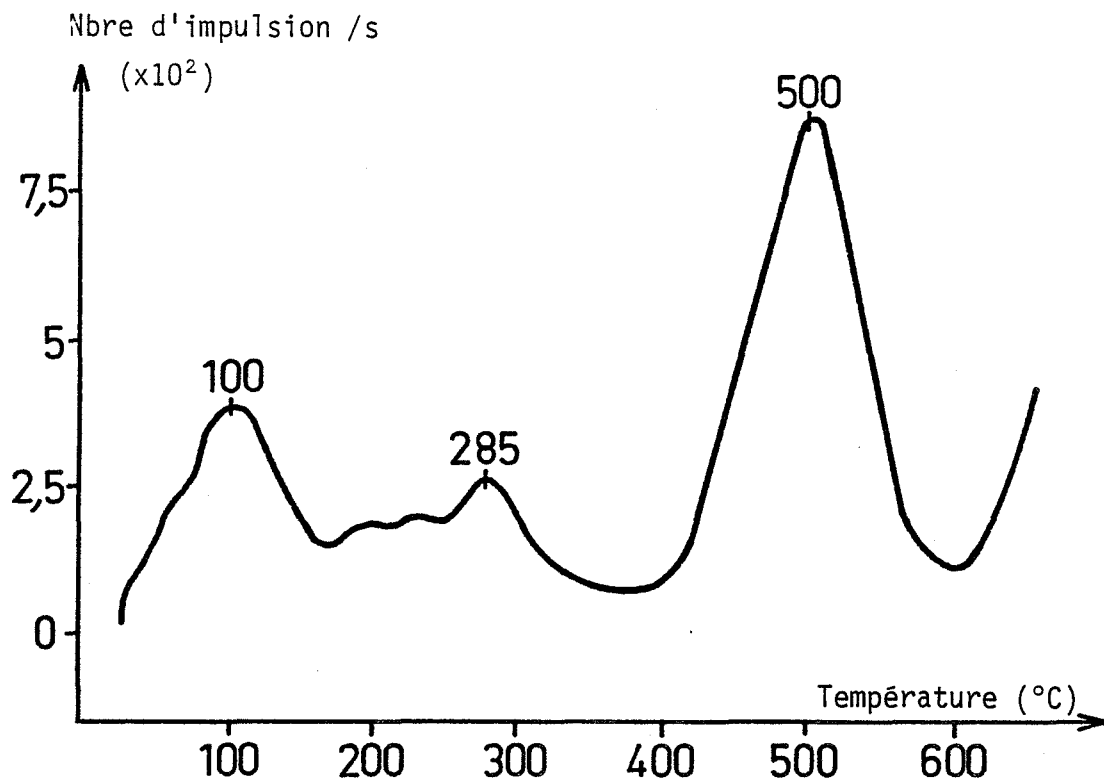


Figure II.6 : Exemple de courbe d'E.E.T.S. (Alumine non broyée).

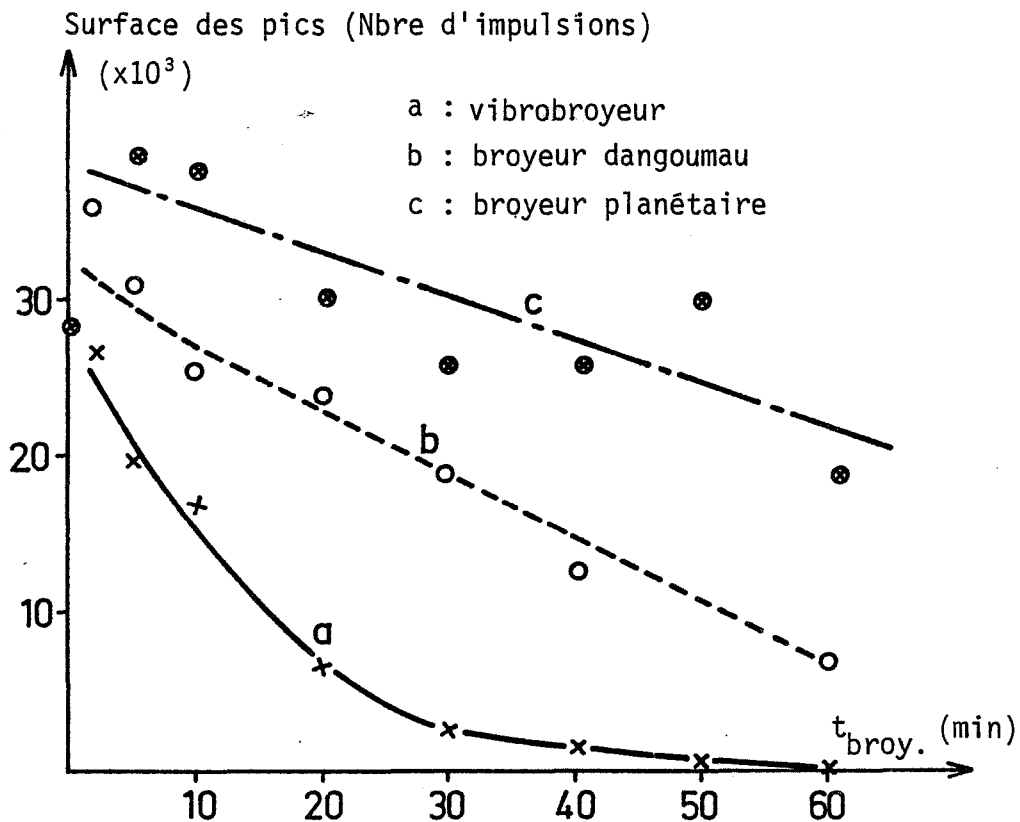


Figure II.7 : Evolution de la surface des pic E.E.T.S. de l' $Al_2O_3$  en fonction de la durée du broyage.

mine. Ce matériau est particulièrement intéressant compte tenu de ses propriétés mécaniques différentes de celles du fluorure de lithium.

## II.2.2 - L'ALUMINE

### II.2.2.1 - Emission Electronique Thermostimulée

Après irradiation d'une minute avec la source ayant la plus grande activité, l'alumine est chauffée jusqu'à 700°C avec une vitesse de montée en température de un degré Celsius par minute. Comme pour le fluorure de lithium, les échantillons sont préalablement portés à cette température afin de supprimer la triboémission.

La figure II.6 représente le thermogramme du produit avant broyage qui comporte trois pics. Afin d'obtenir une mesure représentative de la surface et de la température maximale des pics, nous avons effectué une moyenne sur vingt mesures. Nous obtenons ainsi un premier pic à  $T_{M1} = 100^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_{M1} = 4,8 \%$ ) de  $S_1 = 4,7 \times 10^3$  impulsions ( $\Delta S_1 = 30 \%$ ) et un second pic à  $T_{M2} = 285^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_{M2} = 2,5 \%$ ) avec une surface  $S_2$  de  $6,6 \times 10^3$  impulsions ( $\Delta S_2 = 7,5 \%$ ). Le troisième, plus important, a une surface de  $S_3 = 17 \times 10^3$  impulsions ( $\Delta S_3 = 17 \%$ ) et sa température de sortie est de  $T_{M3} = 500^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_{M3} = 2 \%$ ).

Quelque soit le type de broyeur utilisé, la durée du traitement mécanique n'a pas d'influence sur la température du maximum de ces pics et l'évolution de leur surface est similaire.

Nous avons reporté sur la figure II.7 la variation de la surface totale des trois pics. Le nombre de défauts décroît continûment avec la durée de la comminution, nous remarquons simplement une décroissance plus nette pour le solide traité avec le vibrobroyeur.



| Diamètre équivalent $\phi$ du pore le plus gros ( $\mu\text{m}$ ) | Surface des pics E.E.T.S. (Nombre d'impulsions) |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| $\phi > 40$                                                       | 23 000                                          |
| $20 < \phi < 40$                                                  | 11 500                                          |
| $\phi < 20$                                                       | 7 500                                           |

Tableau II.4 : Evolution du signal E.E.T.S. en fonction du diamètre des particules.

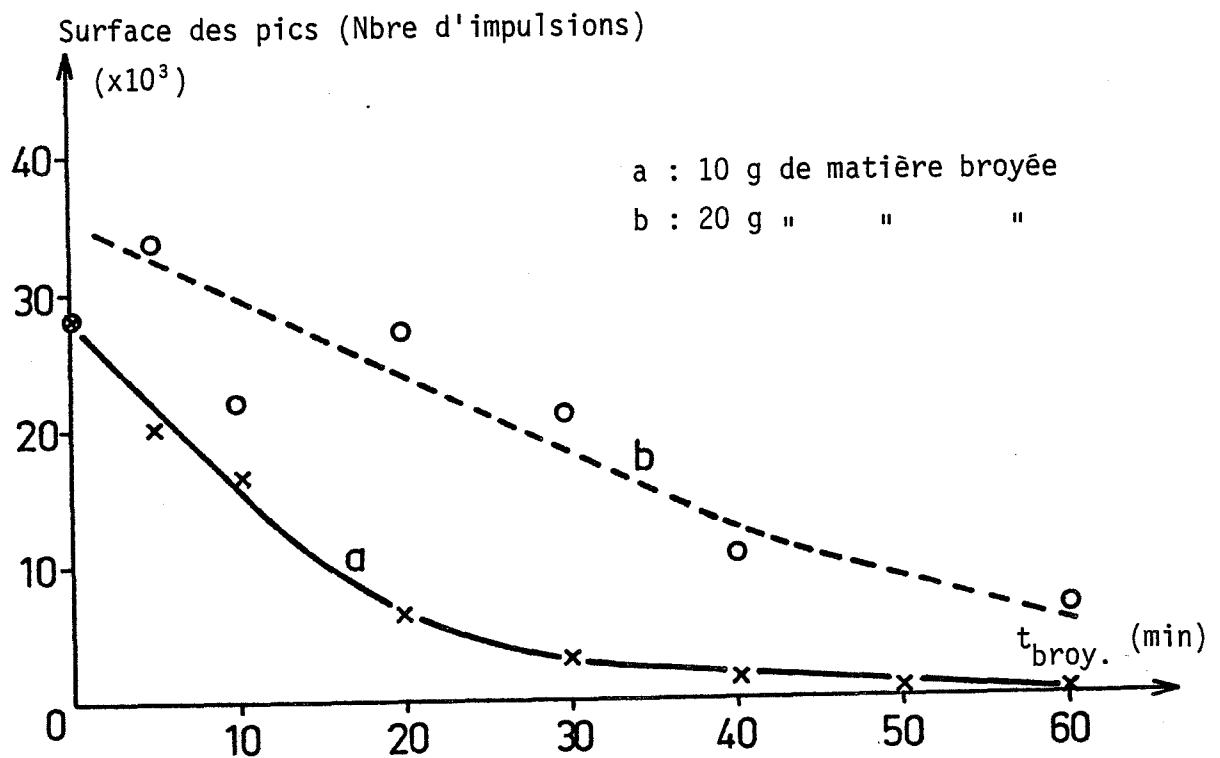


Figure II.8 : Evolution de la surface des pics E.E.T.S. de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  vibro-broyée en fonction de la durée du broyage.

La surface et le volume exoémissifs sont indépendants du rayon de la particule [40]. Cependant, des essais granulométriques, sur le produit non broyé, montrent que le signal est plus intense avec des gros grains qu'avec des petits. Les particules étant très fines nous n'avons pu réaliser une séparation granulométrique par tamisage. Nous avons donc utilisé deux verres frittés de porosité respectivement comprise entre 40 et 90  $\mu\text{m}$  puis 20 et 40  $\mu\text{m}$ . L'alumine est mise en suspension dans l'acétone puis séparée par aspiration.

Le tableau II.4 rassemble les résultats.

La diminution de la taille des particules implique donc une décroissance du signal. Cette évolution n'est pas provoquée par la diminution de la surface ou du volume exoémissifs, mais par la destabilisation des défauts dans les grains les plus fins. Cette diminution des défauts est d'autant plus rapide que le broyeur est efficace.

Il est important de souligner la difficulté d'évaluer quantitativement l'efficacité d'un broyeur. Pour ce faire, nous avons fait varier sur chaque type d'appareil (vibro broyeur et broyeur planétaire) un paramètre déterminant dans le rendement du broyeur.

Pour le vibrobroyeur, le seul paramètre accessible est la quantité de matière introduite dans la jarre (10 g au lieu de 20 g) [52] figure II.8. Dans le cas du broyeur planétaire, nous avons augmenté la vitesse de rotation des jarres en maintenant la masse introduite constante, figure II.9.

Dans les deux cas, une augmentation de l'efficacité du broyage (donc une diminution de la taille des particules) provoque une diminution du signal E.E.T.S..

Un autre facteur intéressant est le vieillissement des solides broyés, en effet, celui-ci joue un rôle sur l'intensité des signaux E.E.T.S.. Ce phénomène, que certains auteurs désignent sous le terme

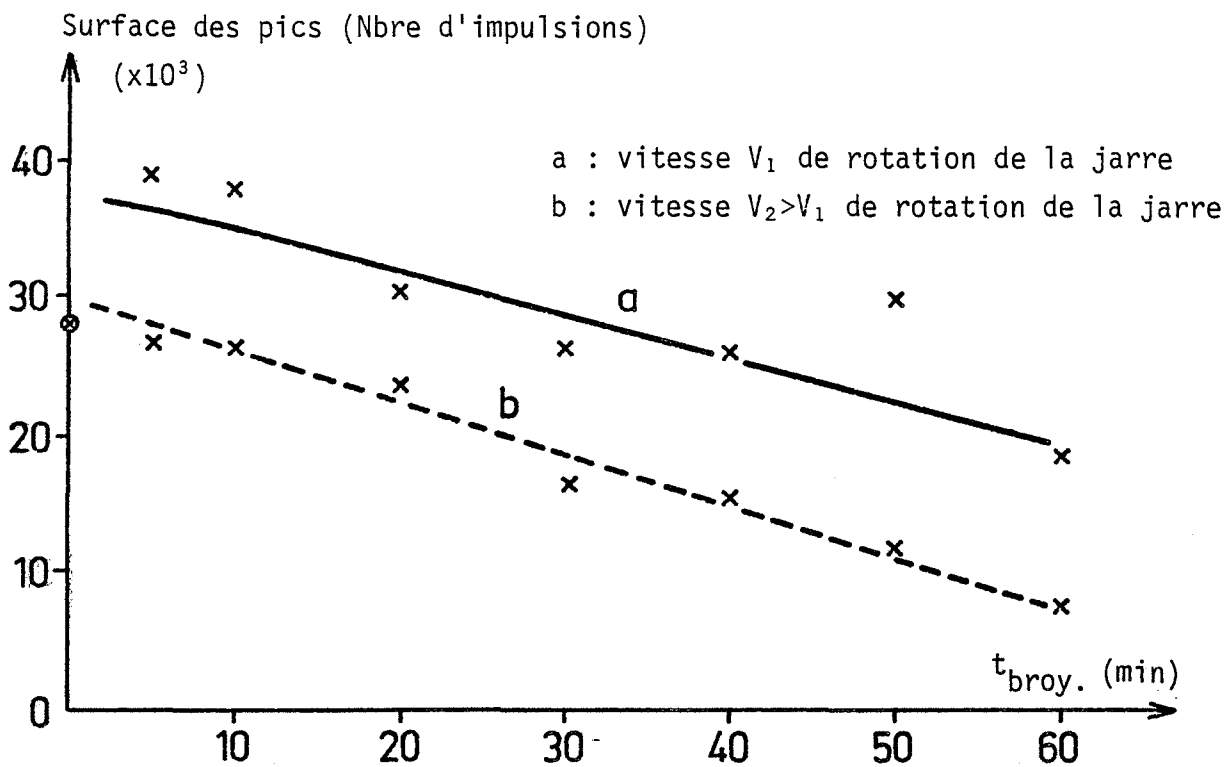


Figure II.9 : Evolution de la surface des pics E.E.T.S. de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  traitée avec le broyeur planétaire en fonction de la durée du broyage.

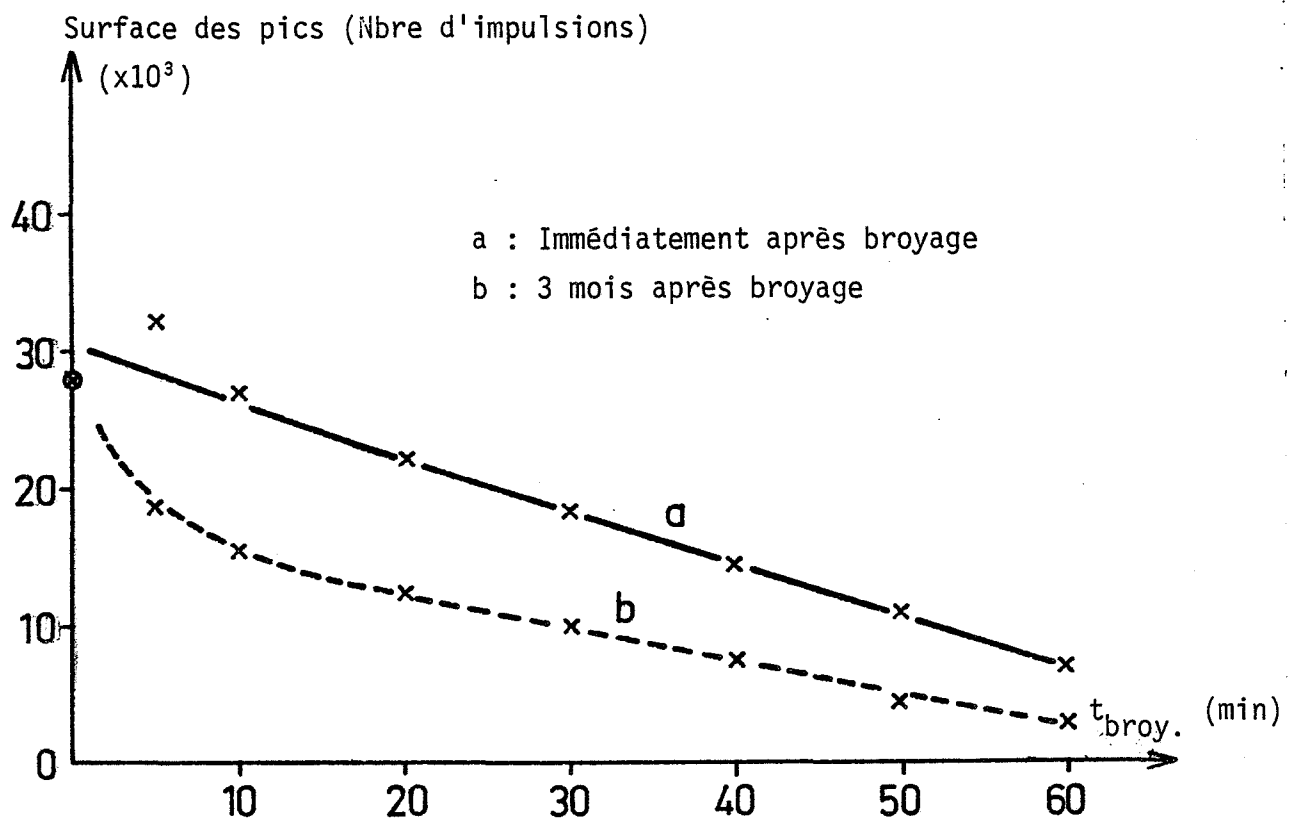


Figure II.10 : Evolution de la surface des pics E.E.T.S. de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  traitée avec le broyeur dangoumau en fonction de la durée du broyage.

"cicatrisation", débute par une migration des défauts volumiques vers la surface où ils disparaissent avec une cinétique plus ou moins rapide en fonction, entre autres, des conditions de température et de pression de vapeur d'eau. La figure II.10 donne un exemple de vieillissement du solide environ trois mois après broyage dangoumau (courbe b). La comparaison des deux courbes (a) et (b) montre un vieillissement plus important pour les fines particules.

\*  
\* \*

L'ensemble de ces résultats nous permet de déduire que :

- \* l'E.E.T.S. met en évidence trois types de défauts dans l'alumine LS 20 ;
- \* le nombre de défauts exoémissifs décroît avec la taille des particules ;
- \* les défauts sont d'autant plus stables que le diamètre des particules est important ;
- \* contrairement au fluorure de lithium, dont le broyage pouvait, aux courtes échéances, augmenter le nombre des défauts, le pouvoir exoémissif de l'alumine diminue continûment avec la durée du broyage.

#### II.2.2.2 - Triboémission

Pour le produit initial, il existe, le plus souvent, deux pics. Le premier est un épaulement du second situé à  $T_{M1} = 465^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_{M1} = 2,3 \%$ ). La surface totale du signal S, obtenue en faisant la moyenne sur vingt mesures est égale à  $610 \times 10^3$  impulsions ( $\Delta S = 17 \%$ ). La reproductibilité du signal est meilleure que celle du fluorure de lithium.

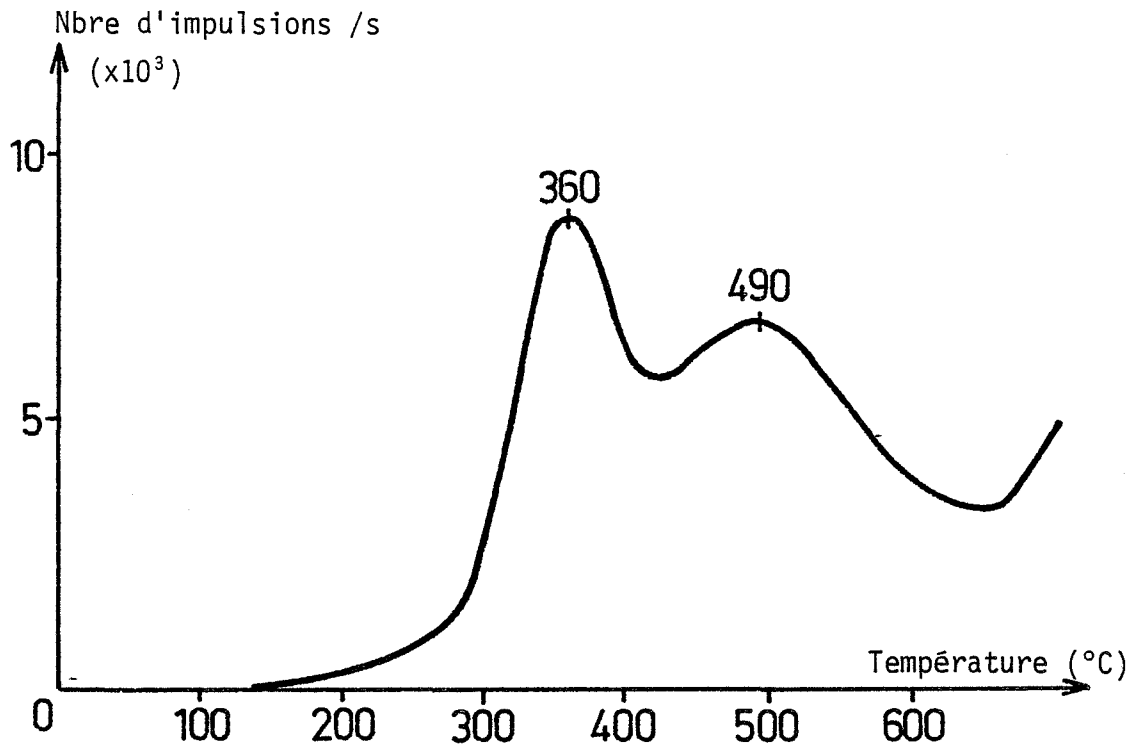


Figure II.11 : Exemple de courbe de triboémission (Alumine vibrobroyée 2 min).

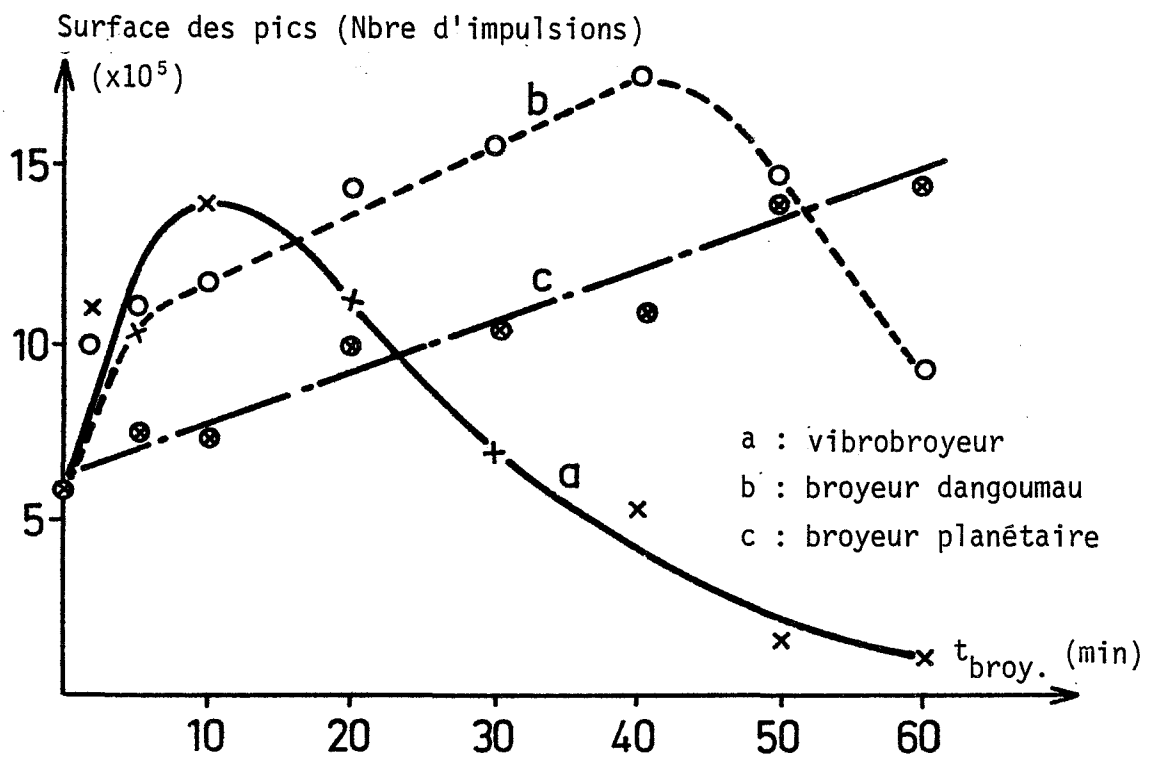


Figure II.12 : Evolution de la surface des pics de triboémission de l' $Al_2O_3$  en fonction de la durée du broyage.

La figure II.11 représente le thermogramme de triboémission d'un échantillon traité au vibrobroyeur.

Dans le cas du **vibrobroyeur**, l'intensité du signal augmente fortement jusqu'à dix minutes de traitement ( $1400 \times 10^3$  impulsions), puis décroît continûment pour atteindre une valeur de  $17 \times 10^3$  coups après soixante minutes. Il n'y a pas d'évolution de la position des pics en cours de broyage. Le premier se situe à  $T_{M1} = 360^\circ\text{C}$  avec  $\Delta T_{M1} = 1,9 \%$ , le second à  $T_{M2} = 490^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_{M2} = 4,6 \%$ ), figure II.12a.

L'allure de la courbe est identique avec le **broyeur dangoumau**. L'intensité du signal passe par un maximum après quarante minutes de comminution ( $1750 \times 10^3$  impulsions). La température des sommets des pics ne change pas avec la durée du traitement. Le premier pic se situe à  $T_{M1} = 365^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_{M1} = 2,3 \%$ ), le second à  $T_{M2} = 470^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_{M2} = 4,3 \%$ ), figure II.12b.

Par contre, avec le **broyeur planétaire**, il y a augmentation constante de l'intensité du signal jusqu'à soixante minutes de broyage. La température des maximums des pics est à  $T_{M1} = 365^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_{M1} = 2,7 \%$ ) et  $T_{M2} = 455^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_{M2} = 2,2 \%$ ), figure II.12c.

La poudre d'alumine est déposée sur une coupelle en inox alors que le fluorure de lithium était déposé sur un fritté en inox. Afin de comparer les résultats obtenus précédemment avec ceux du fluorure de lithium, nous avons effectué quelques essais avec de l'alumine déposée sur fritté. Les résultats obtenus sont difficilement exploitables, en effet, dans ce cas, nous observons une diminution notable du signal de l'alumine (environ 50 %) ainsi qu'une large dispersion des résultats. Il nous est donc impossible de confronter les mesures réalisées sur les deux solides, seule l'évolution des signaux peut être prise en compte. En conclusion, les dépôts sur frittés, obligatoires dans certains cas, comme le fluorure de lithium, entraînent une mauvaise reproductibilité des mesures.

| Broyeurs      | T <sub>M1</sub> (°C) ; ΔT <sub>M1</sub> (%) | T <sub>M2</sub> (°C) ; ΔT <sub>M2</sub> (%) |
|---------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Vibro broyeur | 360 ; 1,9                                   | 490 ; 4,6                                   |
| Dangoumau     | 365 ; 2,3                                   | 470 ; 4,3                                   |
| Planétaire    | 365 ; 2,7                                   | 455 ; 2,2                                   |

Tableau II.5 : Températures des pics de triboémission en fonction du broyeur.

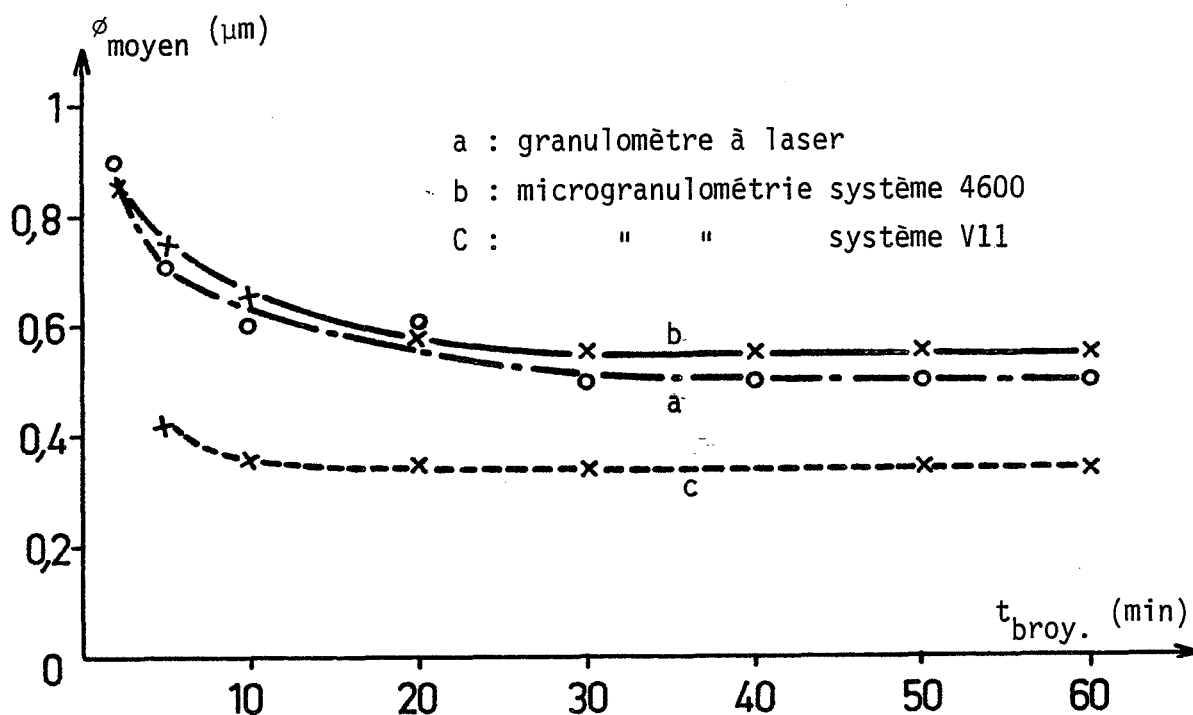


Figure II.13 : Evolution de la dimension moyenne des particules d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la durée du vibrobroyage.

L'examen des courbes de triboémission de l'alumine montre une évolution distincte des deux pics mais difficilement quantifiable en fonction du type de broyeur ou de la durée du broyage.

Le tableau II.5 révèle cependant un déplacement du deuxième pic avec le broyeur alors que le premier reste fixe. Dans la suite de l'étude nous ne tiendrons compte que de l'intensité totale des deux pics.

L'allure des courbes représentées sur la figure II.12 nous ramène à la même hypothèse que celle émise précédemment pour l'E.E.T.S.. La triboémission est-elle fonction de la taille des particules ? La forme des courbes paraît être fonction de l'efficacité du broyeur. Avec le vibrobroyeur et le broyeur dangoumau nous atteignons une taille "critique" des particules à partir de laquelle les défauts disparaissent spontanément.

Dans le cas du broyeur planétaire, moins efficace que les appareils précédents nous n'avons pas atteint ce diamètre après soixante minutes de broyage.

Les dimensions des particules mesurées par le granulomètre à laser Malvern sont voisines de 1  $\mu\text{m}$  avec les broyeurs planétaire et dangoumau. Les résultats obtenus sur la poudre vibrobroyée sont reportés sur la figure II.13 - courbe a. Il faut signaler que nous sommes à la limite inférieure de détection de l'appareil, il est donc difficile d'argumenter sur de tels résultats.

La poudre étant très fine nous avons utilisé des microgranulomètres. Les analyses ont été effectuées par VIZCAINO. La poudre est traitée au vibrobroyeur, dispersée dans une solution d'hexamétaphosphate de sodium à 5 g/l et désagrégée trois minutes dans une cuve à ultrasons. Les appareils employés sont respectivement le système 4600 (courbe b) et le système V11 (courbe c) de Malvern. Ces deux appareils fonctionnent sur le même principe : les fines particules se déplacent sous l'influence du mouvement brownien avec une vitesse proportionnelle à leur taille et à leur forme.



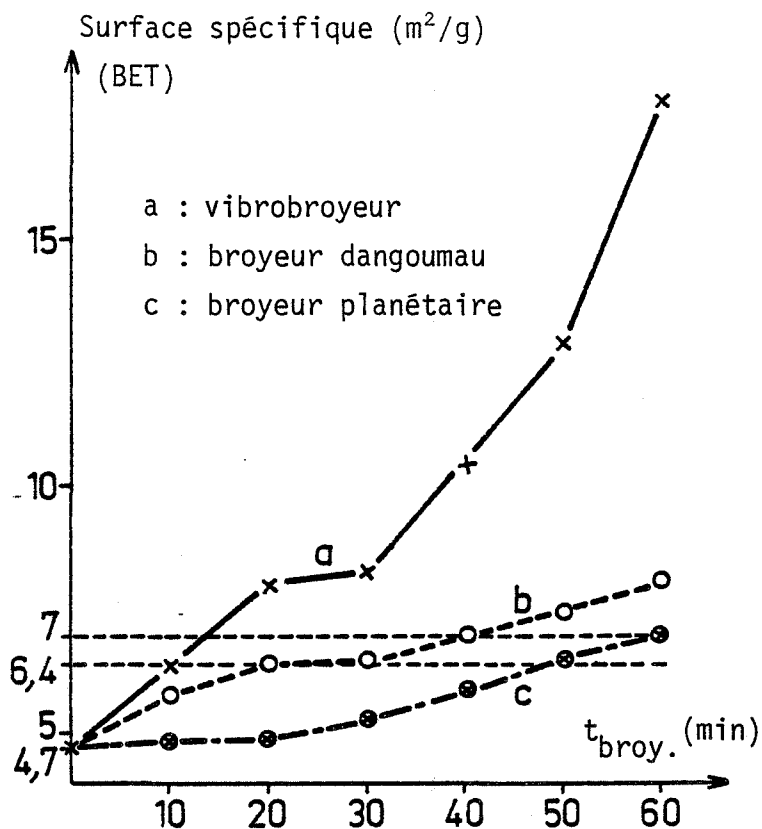


Figure II.14 : Evolution de la surface spécifique BET de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  en fonction de la durée du broyage.

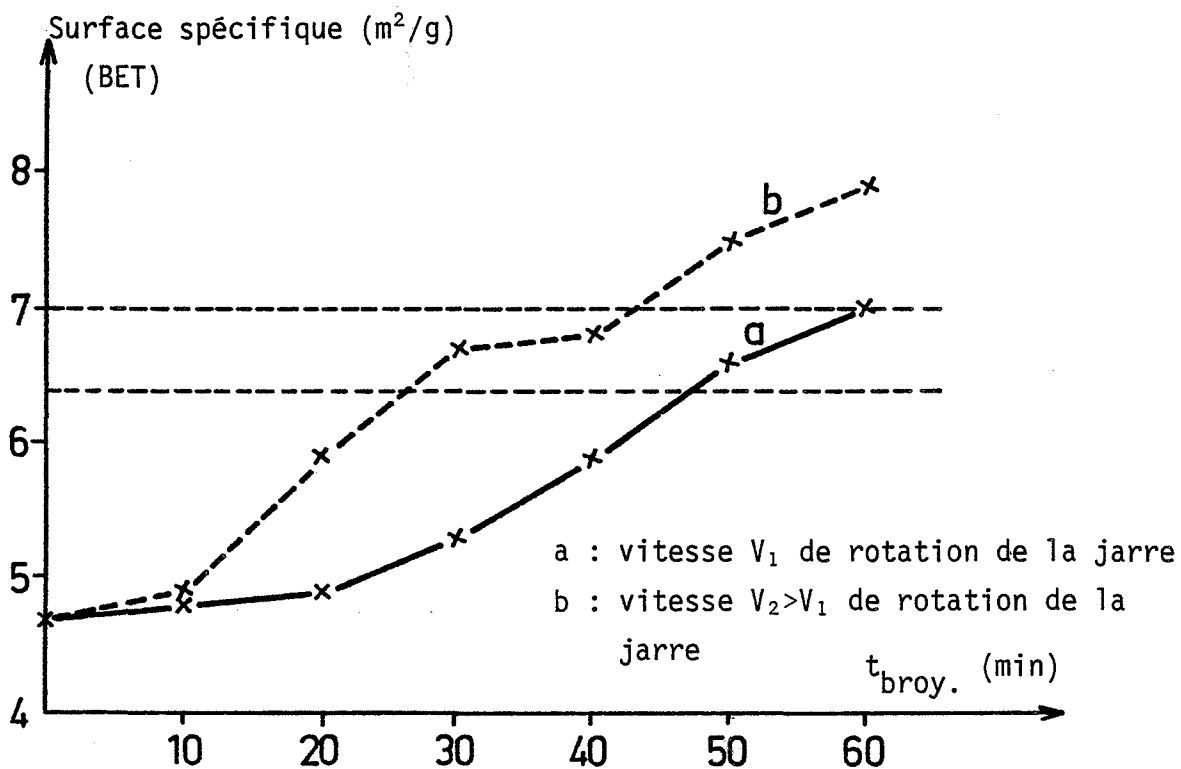


Figure II.15 : Evolution de la surface spécifique BET de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  traitée avec le broyeur planétaire en fonction de la durée du broyage.

Les résultats doivent être pris avec circonspection sachant que pour les deux microgranulomètres nous avons deux mesures en absolu différentes. De plus, les résultats obtenus avec le système 4600, courbe b, se superposent à ceux effectués avec le granulomètre, courbe a. Ce dernier, dans notre cas précis, ayant donné des résultats sans signification physique réelle, seules les données obtenues avec le système V11, courbe c, peuvent être prises en considération, bien que l'évolution de la taille des particules nous paraissent critiquable.

Etant donné les difficultés rencontrées pour obtenir un résultat fiable en microgranulométrie, nous avons été amenés à mesurer la surface spécifique de nos poudres. Nous tiendrons compte évidemment des hypothèses couramment admises reliant la surface B.E.T. au diamètre des particules, figure II.14.

Nous constatons que les valeurs maximales du signal de triboémission correspondent à des surfaces spécifiques égales à  $6,4 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les produits vibrobroyés ( $t_B = 10 \text{ min}$ ) et  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les produits fragmentés au broyeur dangoumau ( $t_B = 40 \text{ min}$ ). Ainsi, quand la surface spécifique est comprise dans l'intervalle  $6,4 - 7 \text{ m}^2/\text{g}$ , le signal triboémissif est maximal.

Lors du broyage planétaire, nous constatons que la surface spécifique ne dépasse pas cette plage. Compte tenu de notre protocole opératoire de broyage, nous n'avons pas pu fragmenter notre produit au delà de soixante minutes avec le broyeur planétaire, pour vérifier que le signal passe par un maximum. Pour contrôler cette hypothèse, nous avons augmenté l'efficacité de notre broyeur en augmentant sa vitesse. Nous constatons sur les figures II.15 et II.16 que l'aire spécifique dépasse le seuil de  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  et que le signal de triboémission est ainsi maximal pour des valeurs de surfaces spécifiques comprises dans l'intervalle précédemment cité ( $t_B = 30 \text{ et } 40 \text{ min}$ ).

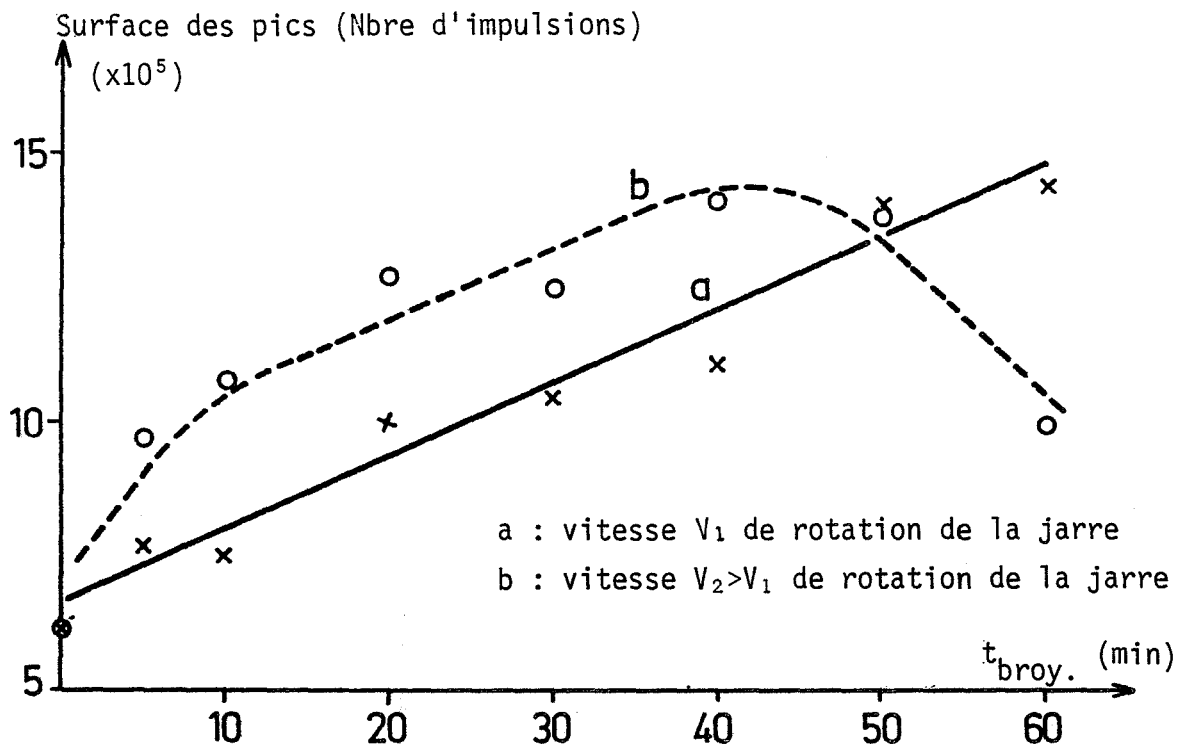


Figure II.16 : Evolution de la surface des pics de triboémission de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  traitée avec le broyeur planétaire en fonction de la durée du broyage.

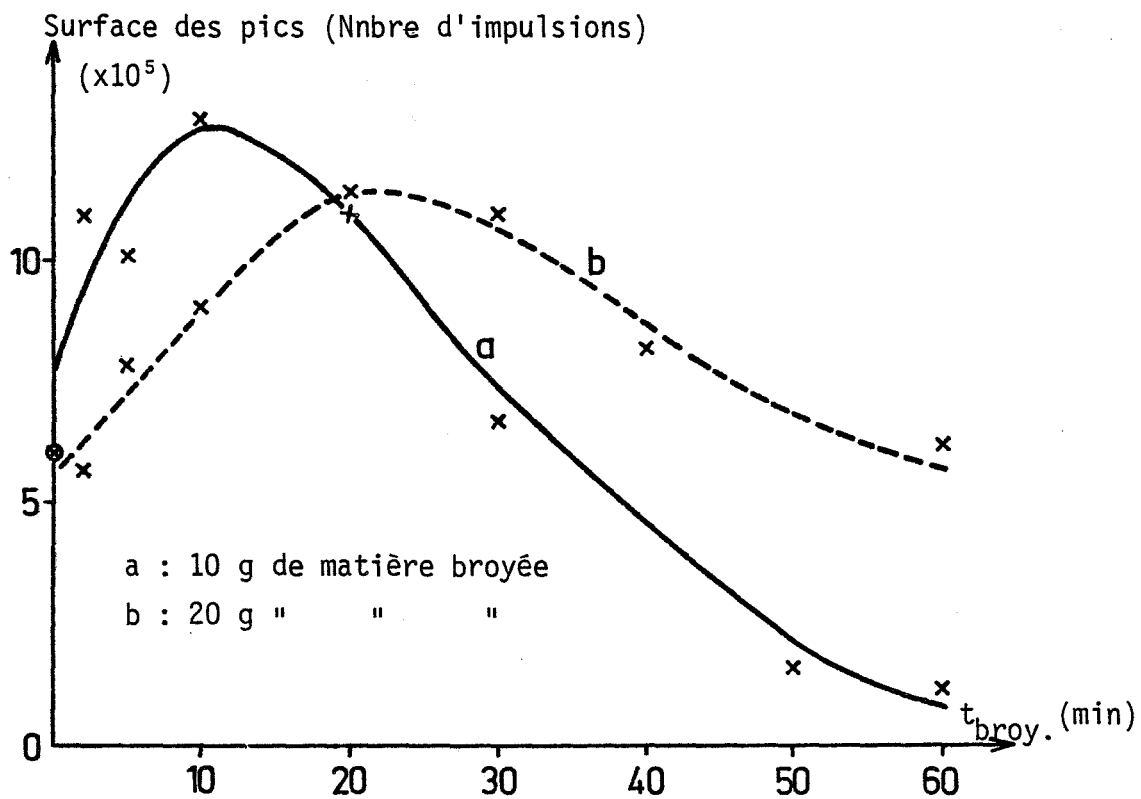


Figure II.17 : Evolution de la surface des pics de triboémission de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  vibrobroyée en fonction de la durée du broyage.

Ces essais mettent en évidence :

- \* l'existence d'une taille "critique" à partir de laquelle l'intensité du signal de triboémission diminue avec la durée du broyage ;
- \* la relation entre la taille "critique" et l'efficacité du broyeur comme le montre la figure II.17. Une augmentation de la quantité de matière dans la jarre du vibrobroyeur provoque un déplacement du maximum de l'intensité du signal triboémis-sif vers des durées de broyage plus longues. Nous avons noté précédemment sur la figure II.16, un déplacement du maximum vers les plus faibles durées de broyage avec l'augmentation de l'efficacité du broyeur planétaire.

La position du maximum du signal de triboémission, en fonction de la durée du broyage, permet de classer l'efficacité des broyeurs, indépendamment de leur mode d'action.

Nous terminerons cette étude sur l'efficacité des broyeurs avec la variation de la position des pics de triboémission en fonction de la température. Les produits traités au broyeur planétaire, avec une plus grande vitesse, ont des pics à  $T_{M1} = 370^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_{M1} = 2,2 \%$ ) et  $T_{M2} = 470^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_{M2} = 2,6 \%$ ). La comparaison de ces valeurs avec celles du tableau II.5, met en évidence la stabilité du premier pic et le déplacement du second, vers les hautes températures, en fonction de l'efficacité du broyage.

Dans le cas du vieillissement, la figure II.18, montre l'évolution du signal triboémis-sif de l'alumine traitée avec le broyeur dangou-mau. Il se traduit par une diminution de l'intensité du signal, au bout de 85 jours, égale à environ 45 % de l'intensité initiale.

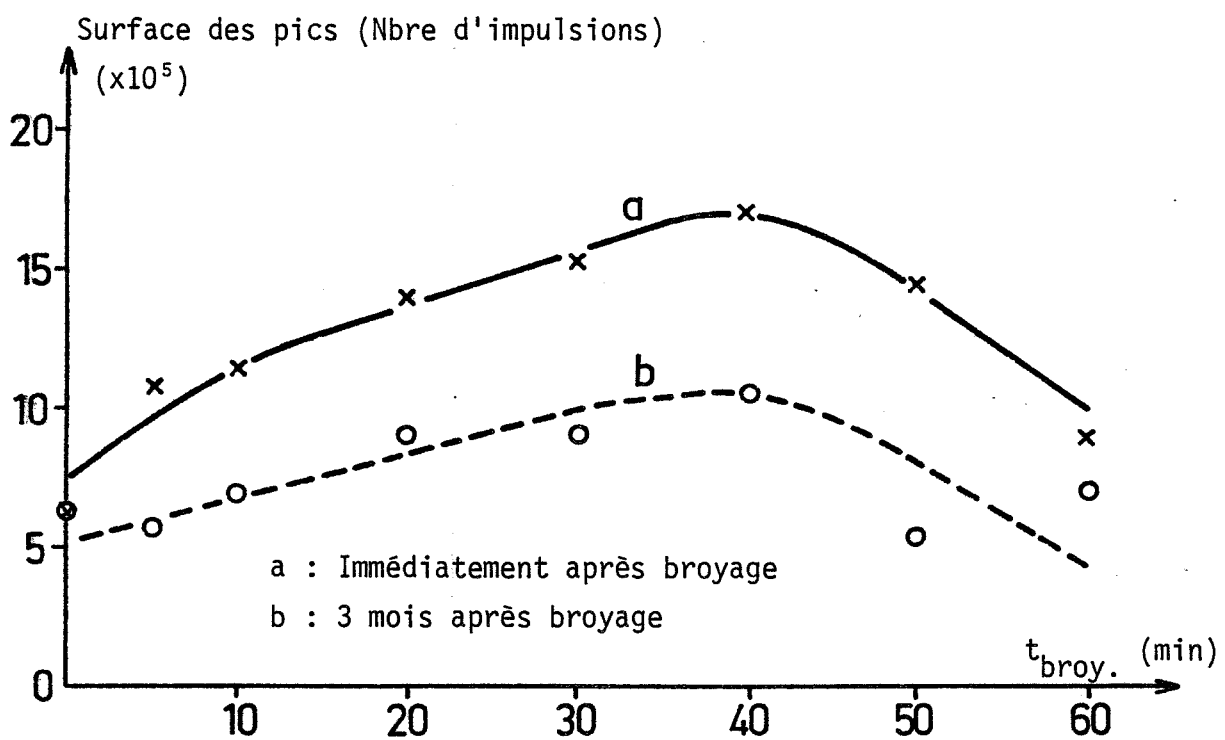


Figure II.18 : Evolution de la surface des pics de triboémission de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  traitée avec le broyeur dangoumau en fonction de la durée du broyage.

\*

\* \*

Nous pouvons donc déduire de cette étude que :

- \* la triboémission met en évidence deux types de défauts dans l'alumine ;
- \* la durée du broyage ne modifie pas la position du maximum des pics. Par contre, si l'efficacité du broyeur n'a pas d'influence sur le premier pic, elle modifie la température du deuxième. Plus le broyeur est efficace, plus il faut fournir de l'énergie pour sortir les électrons ;
- \* la courbe de triboémission passe par un maximum pour une taille "critique" des particules. Pour expliciter cette dernière constatation nous pouvons émettre deux hypothèses :
  - la première est liée à l'aspect cinétique de diffusion des défauts. En effet, les contraintes emmagasinées par le broyage, peuvent augmenter dans le grain jusqu'à une concentration maximum. Il y a ainsi une augmentation des défauts de volume dans des particules de plus en plus fines. A un instant donné, différent pour chaque broyeur, le diamètre du grain atteint une certaine valeur à partir de laquelle, la cinétique de disparition des défauts de volume l'emporte sur la cinétique de création due au broyage ;
  - la seconde hypothèse est basée sur l'aspect mécanique du broyage. Le passage par un maximum du signal triboémissif au cours de la fragmentation pourrait faire appel à deux systèmes d'ouverture de surface différents. Un premier type mettant à jour des surfaces émissives alors que le second système ne ferait apparaître que des surfaces qui ne le sont pas ;
- \* il y a création de défauts triboémissifs lors du broyage, phénomène que nous n'avons pas observé avec le fluorure de lithium. Pour mettre en évidence cette création de défauts

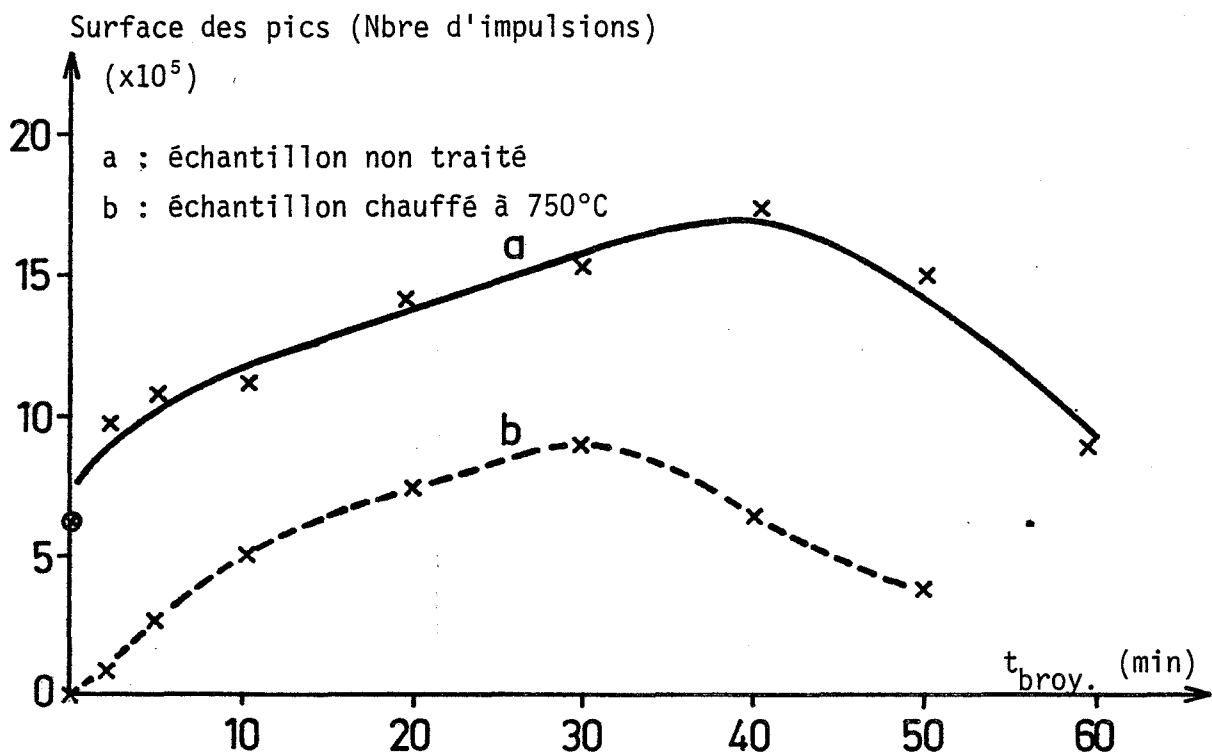


Figure II.19 : Evolution de la surface des pics de triboémission de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  traitée avec le broyeur dangoumau en fonction de la durée du broyage.

lors de la fragmentation, nous avons préalablement chauffé à 750°C la poudre initiale, en deux cycles de trois heures, pour éliminer complètement la triboémission. La comminution est réalisée avec le broyeur dangoumau dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment. Les résultats de cette expérience, reportés sur la figure II.19, montrent qu'il y a effectivement création de défauts dans les premiers instants du broyage ;

- \* le vieillissement provoque une diminution importante de l'intensité du signal (45 %) au bout de trois mois. Les défauts triboémissifs de l'alumine sont de surface, ou de volume, ces derniers diffusant vers la surface avec le temps.

Ces deux études sur le fluorure de lithium et l'alumine nous ont montré que la forme des courbes de triboémission dépendait des propriétés mécaniques des solides.

Nous proposons dans le prochain paragraphe de conforter cette hypothèse par l'étude du comportement de la silice, matériau mécaniquement semblable à l'alumine, lors de la comminution.

### II.2.3 - LA SILICE

#### II.2.3.1 - Emission exoélectronique thermostimulée

La silice ayant un signal exoémissif insuffisant, nous n'avons pas pu faire une étude complète sur ce solide. Les intensités des signaux sont rassemblées dans le tableau II.6.



| Produit                                           | Température<br>du 1er pic (°C) | Surface<br>(Nbre d'impulsions) | Température<br>du 2ème pic (°C) | Surface<br>(Nbre d'impulsions) |
|---------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| Silice E600<br>SIFRACO<br>(Cristallisée)          | 220                            | 400                            | —                               | —                              |
| Silice A10<br>ILLINOIS MINERALS<br>(Cristallisée) | 210                            | 250                            | —                               | —                              |
| Silice Toshiba<br>(Cristallisée)                  | 230                            | 350                            | 360                             | 350                            |
| Silice Prolabo<br>(Cristallisée)                  | 220                            | 800                            | —                               | —                              |
| Silice A200<br>DEGUSSA<br>(Amorphe)               | 220                            | 300                            | —                               | —                              |

Tableau II.6 : Températures et surfaces des pics E.E.T.S. de différents lots de silice non broyée.

Il est intéressant de signaler que la silice A200, amorphe, est légèrement exoémissive, ce qui est assez rare pour un solide au réseau cristallin désorganisé.

La silice Prolabo, étant le composé le plus exoémissif, nous l'avons choisi pour étudier l'influence du broyage sur le signal E.E.T.S.. Nous nous limiterons à l'étude du vibrobroyeur et du broyeur dangoumau.

Malgré une irradiation de quinze minutes pour les échantillons vibrobroyés, nous n'avons pas pu observer une évolution significative du signal avec la durée du broyage. La température  $T_{M1}$  du maximum des pics se situe à  $215^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_{M1} = 1,9 \%$ )

L'intensité du signal de la silice traitée au broyeur dangoumau est légèrement supérieure. Malheureusement nous n'avons pas pu, comme précédemment, mettre en évidence une variation caractéristique du signal E.E.T.S.. La température  $T_{M1}$  du maximum du pic se situe à  $220^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_{M1} = 2,8 \%$ ).

\*

\* \*

Cette absence de signal exoémissif, dans la silice, peut avoir deux origines :

- \* lors de la synthèse du matériau, le nombre de défauts crée est minime ;
- \* le diamètre des particules est trop faible pour permettre une stabilisation du défaut.

Les résultats de l'E.E.T.S., n'étant pas exploitables, nous allons étudier la triboémission de la silice.

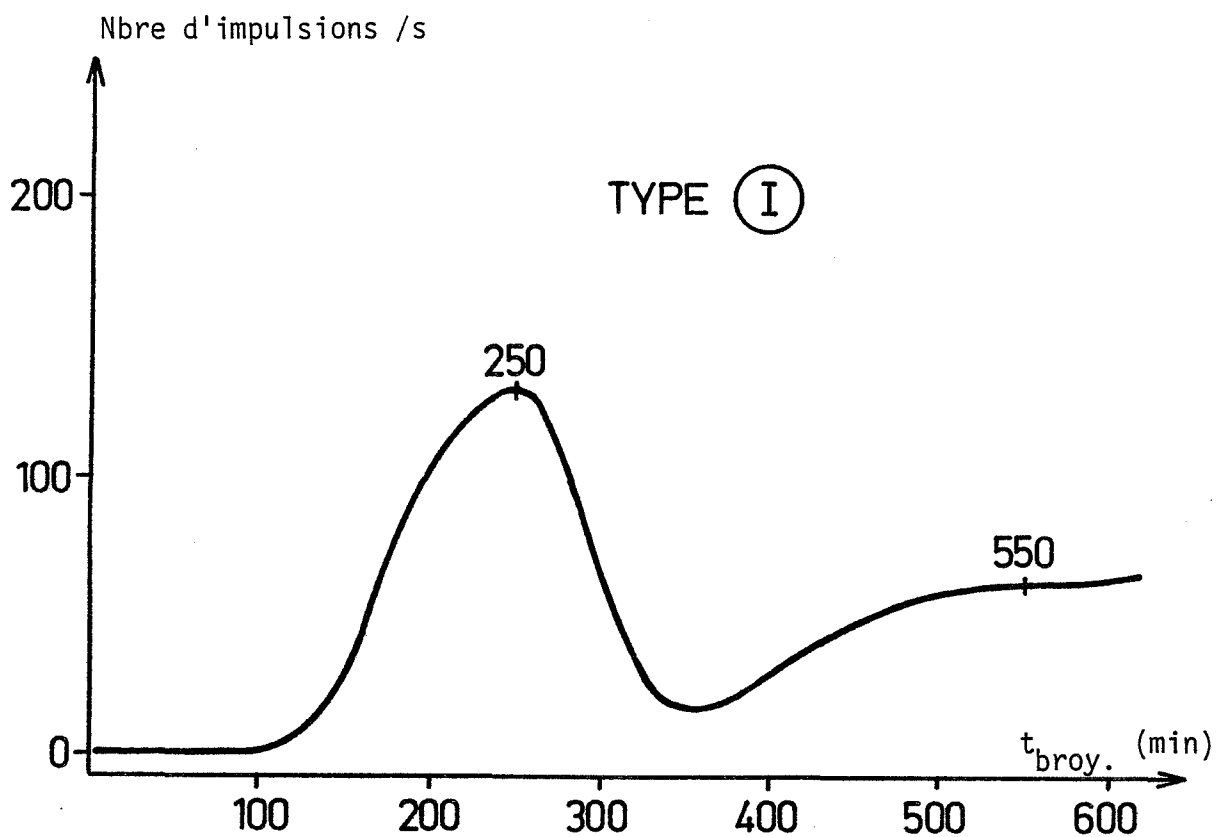


Figure II.20 : Exemple de courbe de triboémission (silice non broyée de type I).

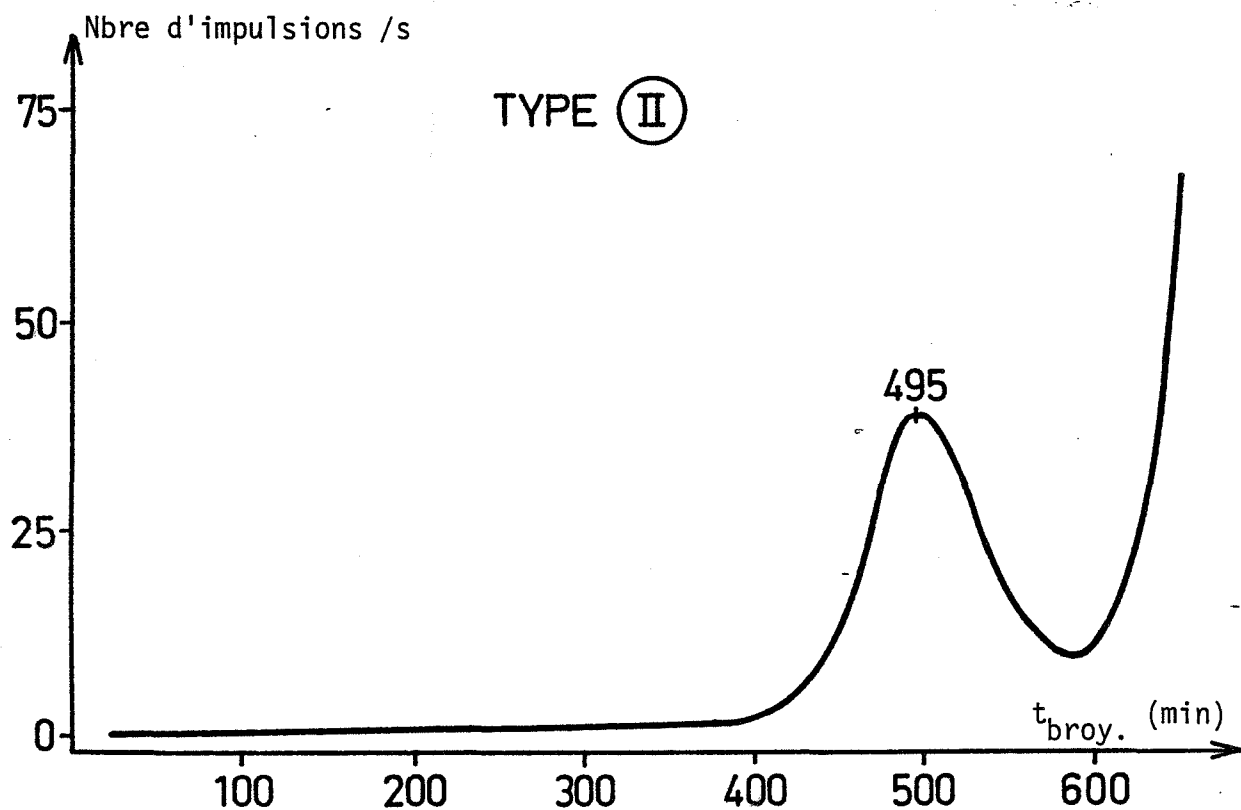


Figure II.21 : Exemple de courbe de triboémission (Silice non broyée de type II).

### II.2.3.2 - Triboémission

Les échantillons peuvent être répartis en deux catégories suivant le signal triboémissif observé :

- \* les silices donnant un pic vers 250°C que nous appellerons de type I (figure II.20) ;
- \* les silices ayant un signal vers 490°C que nous appellerons de type II (figure II.21).

Ce classement est résumé dans le tableau II.7.

#### **Remarque :**

Les silices amorphes A200 de Dégussa et Séosil 175 MP de Rhône Poulenc, ne donnent pas de signal de triboémission.

Pour cette étude nous continuerons à utiliser la silice Prolabo de type I. Il existe sans doute un autre défaut dans cette silice, défaut situé vers 550°C. Cependant, dans notre cas particulier, la température de sortie du pic est trop élevée et celui-ci se confond avec le bruit de fond thermoionique.

Dès la première minute de broyage au **vibro broyeur**, nous constatons une nette augmentation de l'intensité du signal de  $4 \times 10^3$  à  $18 \times 10^3$  impulsions. Le nombre de défauts décroît ensuite régulièrement pour atteindre une valeur de  $1,5 \times 10^3$  impulsions après soixante minutes de comminution, figure II.22 - courbe a. Au cours du traitement pour des durées de broyage de deux, trente et cinquante minutes, nous observons un pic très faible vers 460 à 500°C.

L'intensité des signaux exoémissifs de la silice traitée au **broyeur dangoumau** se comporte comme celle de l'alumine broyée dans les

| Produit        | Température du pic (°C) | Surface (Nbre d'impulsions) | Type |
|----------------|-------------------------|-----------------------------|------|
| Silice E600    | 245                     | 7 000                       | I    |
| Silice Prolabo | 250                     | 4 000                       | I    |
| Silice A10     | 490                     | 1 000                       | II   |
| Silice Toshiba | 485                     | 10 000                      | II   |

Tableau II.7 : Classement des silices suivant l'allure de leur signal triboémissif.

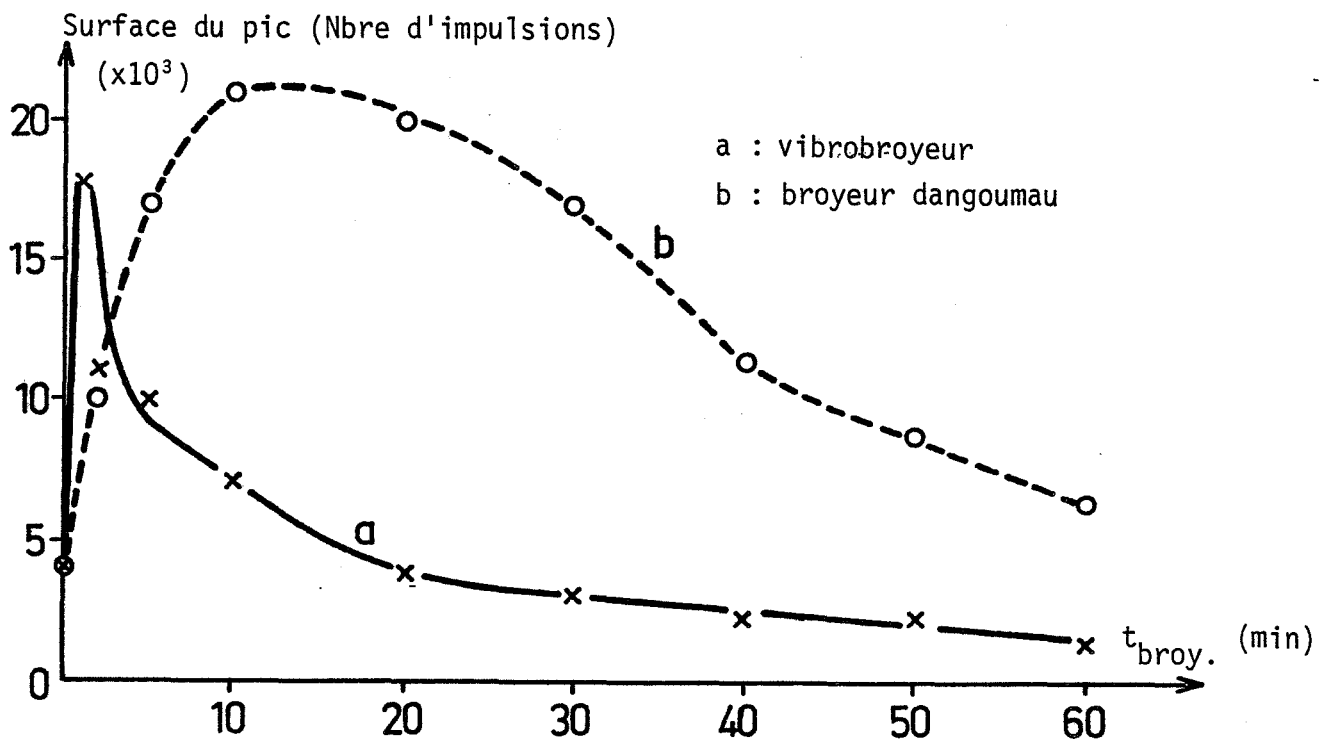


Figure II.22 : Evolution de la surface des pics de triboémission de  $SiO_2$  en fonction de la durée du broyage.

mêmes conditions. En effet, le signal augmente jusqu'à dix à vingt minutes de broyage, puis décroît régulièrement pour des temps de traitement supérieurs, figure II.22 - courbe b.

La silice Prolabo est le seul exemple que nous ayons où apparaît une évolution caractéristique de la température du maximum du pic en fonction de la durée du broyage.

|                         |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temps de broyage (min)  | 2   | 5   | 10  | 20  | 30  | 40  | 50  | 60  |
| Température du pic (°C) | 250 | 235 | 205 | 200 | 200 | 200 | 200 | 195 |

Avec ce broyeur, nous retrouvons parfois, au cours du broyage, un pic faible à  $T_{M2} = 520^{\circ}\text{C}$  ( $\Delta T_{M2} = 2,8 \%$ ).

\*

\* \*

L'analyse des résultats obtenus sur ce solide apporte quelques informations supplémentaires sur le phénomène de triboémission :

- \* nous obtenons ainsi pour la silice un comportement similaire à celui de l'alumine, ces matériaux ayant des comportements mécaniques semblables ;
- \* la silice est un matériau plus tendre que l'alumine, dureté 7 et 9 respectivement, pour l'échelle de MOHS [53]. Nous avons montré, dans le paragraphe précédent, que le maximum du signal de triboémission se déplaçait vers les temps de broyage plus courts avec l'augmentation de l'efficacité du broyeur. Les conditions expérimentales étant les mêmes, il est donc logique d'obtenir un maximum de signal triboémissif, pour la silice, à des durées de broyage inférieures à celles de l'alumine.



### II.3 - C O N C L U S I O N

---

---

L'étude de l'émission d'exoélectrons, après irradiation, de solides broyés, nous a permis d'observer les phénomènes suivants :

- \* la nature des défauts contenus dans le solide est déterminée lors de sa synthèse ;
- \* l'allure de la courbe donnant l'intensité du signal exoémissif en fonction de la durée du broyage dépend de la nature du matériau. Pour un solide comme le fluorure de lithium, elle possède un maximum, dans le cas de l'alumine, elle est monotone décroissante ;
- \* le nombre de défauts accumulés dans le solide dépend de la granulométrie des particules. Lorsqu'elles sont submicroniques les défauts disparaissent rapidement ;
- \* les défauts de surface, "basse température", semblent liés à la nature des gaz adsorbés à l'interface solide - gaz dans le cas du fluorure de lithium. Ils peuvent, dans certaines conditions, influencer la sortie des défauts de volume, "haute température".

Ces observations ne sont pas suffisantes pour comprendre en E.E.T.S. le rôle fondamental des gaz adsorbés sur le solide et pour expliquer l'évolution des courbes avec la durée du broyage.

Pour apporter de nouvelles données dans ce domaine, il est nécessaire de réaliser une étude plus complète du broyage, par le contrôle de l'atmosphère au cours du traitement. Un suivi, par thermodésorption, de la nature et de la quantité des gaz adsorbés sur le solide, permettrait d'améliorer la connaissance des défauts de surface.

Dans le cas de l'émission d'exoélectrons, sans irradiation préalable du solide (Triboémission), les résultats obtenus nous ont amené à émettre certaines hypothèses :





- \* le signal triboémissif est lié essentiellement à l'aspect mécanique du broyage ;
- \* dans le cas du fluorure de lithium, le signal est décroissant avec la durée de la comminution. La diminution de la taille des particules peut favoriser un relâchement des contraintes ou une cinétique de disparition des défauts ou plus simplement diminuer le rapport de la surface triboémissive par la surface totale ;
- \* avec l'alumine et la silice, le signal possède un maximum en fonction du broyage, pour une taille "critique" du solide. Nous obtenons ainsi deux phénomènes antagonistes lors de la comminution, l'un créateur de défauts, l'autre favorisant leur départ. Considérons que les contraintes sont emmagasinées dans le volume de la particule. Elles peuvent augmenter dans le solide jusqu'à un certain taux de saturation obtenu lorsque les grains atteignent la taille "critique", puis disparaître par diffusion dans des particules de plus en plus fines. Si l'on suppose, au contraire, que les contraintes sont en surface, elles peuvent être liées dans un premier temps à l'ouverture de surfaces triboémissives puis dans un deuxième temps à l'apparition de nouvelles surfaces non émettrices.

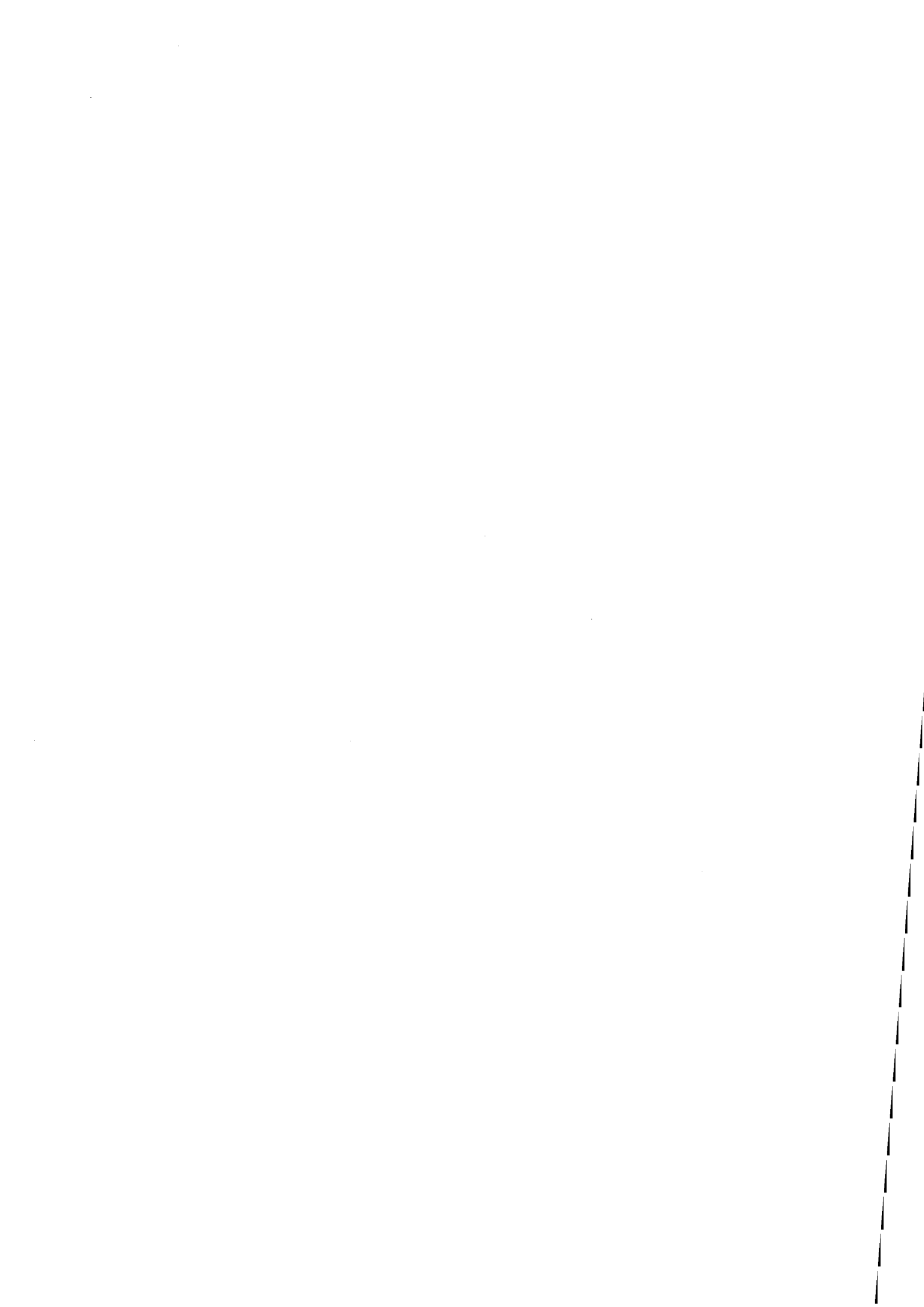
Cette étude nous a permis, dans le cadre de la triboémission, de mettre en évidence l'importance des contraintes, de la taille des particules et des systèmes de cassure des matériaux, lors de la comminution.

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier l'élargissement des raies de diffraction des rayons X, au cours du broyage. Cet élargissement étant lié à la diminution des domaines de diffraction cohérents et à l'augmentation des microcontraintes dans le solide nous obtiendrons une meilleure approche des phénomènes responsables du signal de triboémission.





# *Chapitre 3*



ELARGISSEMENT DES RAIES DE  
DIFFRACTION DES RAYONS X

III.1 - TECHNIQUE

II.1.1 - RAPPELS THEORIQUES

Les atomes d'un cristal parfait sont groupés en motifs aux noeuds d'un réseau élémentaire, défini par les vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . L'ensemble de ce cristal est représenté par la fonction  $T(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  à partir d'un noeud origine. Il est possible ainsi de grouper les noeuds du réseau en plans parallèles et équidistants. L'ensemble forme une famille de plans réticulaires séparés entre eux par un intervalle appelé distance interréticulaire. A chaque famille de plans réticulaires est associé un ensemble de directions de réflexions sélectives. Or, il existe entre les directions et les écartements de ces familles de plans, des relations qui traduisent la structure du réseau cristallin. La notion purement géométrique de "réseau réciproque" a été créée pour faire apparaître ce nombre infini de directions possibles, sous une forme plus simple.

Soient  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  les vecteurs de base de ce réseau. Le vecteur  $\vec{a}^*$ , par exemple, est normal à la famille des plans parallèles à



$\vec{b}$  et  $\vec{c}$ , sa longueur est inverse de la distance interréticulaire de ces plans. Nous obtenons en notation vectorielle, les trois égalités suivantes :

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = 1 \ ; \ \vec{a}^* \cdot \vec{b} = 0 \ \text{et} \ \vec{a}^* \cdot \vec{c} = 0$$

La construction est la même pour  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$ . A chaque réseau du cristal (réseau direct) est associé un réseau réciproque. Tout vecteur de ce réseau  $r_{hkl}^* = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  est normal au plan (hkl) du réseau direct et sa longueur est inverse de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ . Le réseau réciproque est donc représenté par une fonction réseau  $T^*$  ( $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$ ),  $T^*$  étant la transformée de Fourier de T. Dans le cas d'un cristal infini la fonction T est constituée d'une infinité de pics de Dirac, il en est de même de la fonction  $T^*$ .

Si nous considérons un faisceau de rayons X, supposé être une onde plane parfaitement monochromatique, de longueur d'onde  $\lambda$ , l'onde diffractée dans une direction donnée est la résultante des ondes diffractées par chaque atome. Si toutes les ondes sont en phase sur une famille de plans réticulaires, la condition de BRAGG est respectée [54] et nous obtenons :

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

III.1

$d_{hkl}$  = distance séparant les plans (hkl) d'une même famille.

$\theta$  = angle entre la famille des plans (hkl) et le rayonnement incident.

$n$  = nombre harmonique.

La fonction de répartition de l'intensité diffractée aux noeuds réciproques sera une fonction de Dirac si [55] :





- 1°/ le dispositif expérimental est parfait ;
- 2°/ les dimensions du cristal sont infinies par rapport à la distance entre les centres diffusants ;
- 3°/ la répartition des centres est parfaitement périodique.

Lorsque l'une de ces conditions n'est pas satisfaite, la fonction de distribution n'est plus un pic de Dirac.

Or, notre étude nous oblige à travailler avec des solides réels et bien sûr, avec un appareillage qui n'est pas "parfait". En aucun cas nous ne pouvons obtenir un pic de Dirac et tout écart par rapport aux conditions idéales se traduira par un élargissement de la fonction de distribution de l'intensité diffractée.

Les trois conditions d'obtention du pic de Dirac, nous montrent que l'élargissement d'un pic de diffraction est la résultante :

- \* d'un effet d'appareillage ;
- \* d'un effet de la taille des domaines cohérents de diffraction et des microdistorsions réticulaires.

Notre étude consistera tout d'abord à séparer l'élargissement dû à l'effet d'appareillage de celui provoqué par les imperfections cristallines de l'échantillon. Nous essaierons ensuite de déduire à partir du profil vrai ainsi obtenu, l'effet de la taille des domaines cohérents de diffraction de celui des distorsions réticulaires.

#### **III.1.1.1 - Correction de l'effet d'appareillage**

Pour ceci nous allons rechercher une relation mathématique permettant de séparer les deux composantes du pic enregistré.

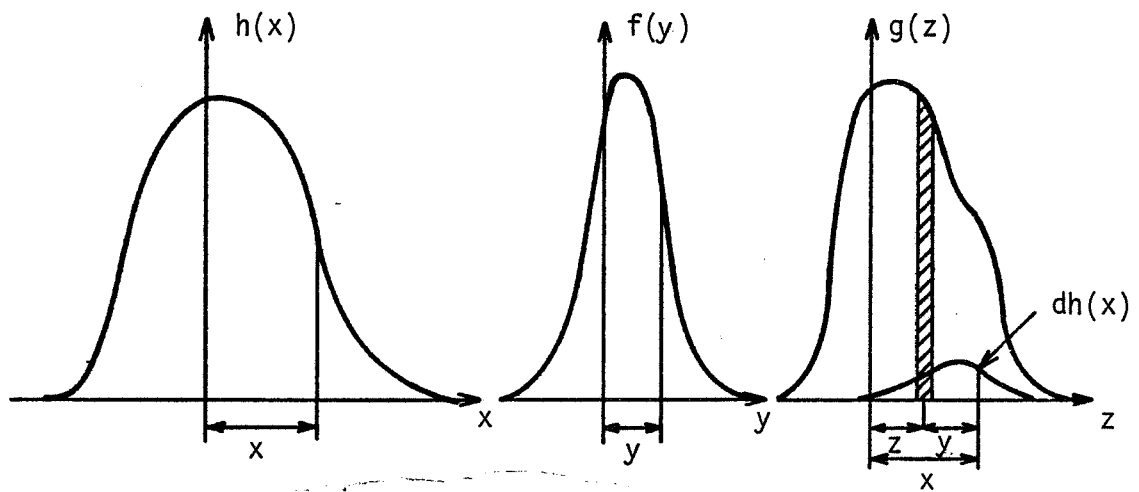


Figure III.1 : Représentation des courbes  $h(x)$ ,  $f(y)$ ,  $g(z)$ , telles que  
 -  $h = g * f$ .

Dans la suite de cette étude nous utiliserons les notations suivantes :

- h(x)** : distribution de l'intensité diffractée par l'échantillon analysé, cette distribution est influencée par tous les effets d'élargissement ;
- g(z)** : distribution de l'intensité diffractée par l'échantillon standard, elle n'est élargie que par les aberrations instrumentales ;
- f(y)** : distribution de l'intensité diffractée réellement par l'échantillon. Elle serait obtenue directement si notre appareillage était "idéal". Son élargissement n'est provoqué que par les effets dus à la taille des cristallites et aux microdistorsions.

Ces trois courbes peuvent être représentées de façon schématique par la figure III.1.

La fonction  $f(y)$  n'est pas représentée à l'origine du fait qu'il peut y avoir un déplacement du pic accompagnant l'élargissement dû aux tailles des cristallites.

La relation entre les trois courbes est obtenue en considérant la surface hachurée  $g(z) dz$  de la courbe  $g(z)$ . Si nous ajoutons un élargissement dû aux tailles et contraintes, la surface  $g(z) dz$  est étalée par la fonction  $f(y)$  et à une distance  $y$ , l'ordonnée est la contribution  $dh(x)$  à la position  $x = z + y$  de la courbe  $h(x)$ . Comme les ordonnées des deux courbes sont proportionnelles aux surfaces des pics :

$$\frac{dh(x)}{f(y)} = \frac{g(z) dz}{A}$$

A = surface de la courbe  $f(y)$



$$\Rightarrow d h(x) = \frac{1}{A} g(z) f(x - z) dz$$

avec  $y = x - z$

$$\Rightarrow h(x) = \frac{1}{A} \int_{-\infty}^{+\infty} g(z) f(x - z) dz \quad \text{III.2}$$

En accord avec JONES [56] le profil  $h(x)$  enregistré est la convolution du profil de diffraction pur  $f(x)$  et du standard  $g(x)$ . Cette convolution peut s'exprimer plus succinctement par :

|                      |       |
|----------------------|-------|
| $h(x) = g(x) * f(x)$ | III.3 |
|----------------------|-------|

Nous obtenons ainsi une formulation mathématique mettant en évidence les élargissements dus à l'appareillage et aux tailles et microdistorsions.

La distribution réelle de l'intensité diffractée issue des imperfections du cristal  $f(x)$  sera déduite de la déconvolution des fonctions  $h(x)$  et  $g(x)$ .

Il nous faut maintenant obtenir cette fonction standard  $g(x)$ , pour cela nous avons deux façons différentes de procéder suivant les conditions expérimentales :

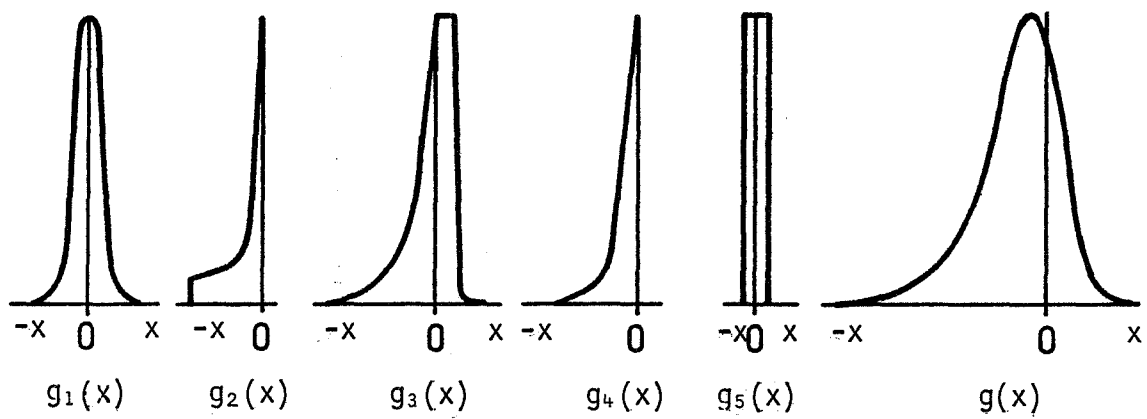


Figure III.2 : Représentation des fonctions instrumentales entrant dans la composition de la fonction standard  $g(x)$ .

- 1 - soit par le calcul de toutes les fonctions instrumentales élémentaires prises séparément puis associées en une fonction instrumentale globale  $g(x)$  ;
- 2 - soit par l'enregistrement des pics de diffraction d'un produit standard. Celui-ci sera un matériau ne possédant aucune contrainte et des tailles de cristallites suffisamment importantes pour qu'il n'y ait pas d'élargissement dû à ces deux paramètres. Dans ce cas, l'élargissement des pics observés ne sera provoqué que par les aberrations instrumentales.

Bien que nous ayons choisi la deuxième solution, c'est-à-dire la plus simple, l'examen des diverses fonctions instrumentales élémentaires peut être intéressant dans le but de minimiser ces paramètres.

1 - la fonction  $g(x)$  est le résultat de la convolution entre les diverses aberrations géométriques dues au diffractomètre et à l'échantillon. Ces fonctions instrumentales sont pour la plupart asymétriques et dépendent de l'angle de diffraction.

$$g(x) = g_1(x) * g_2(x) * g_3(x) * g_4(x) * g_5(x) \quad \text{III.4}$$

La figure III.2 rassemble les courbes représentatives des fonctions suivantes :

$g_1(x)$  : fonction caractéristique du profil du faisceau projeté sur l'échantillon. Elle peut être représentée approximativement par une gaussienne :

$$g_1(x) = \exp(-k_1^2 x^2)$$





**$g_2(x)$**  : cette aberration est due à la planéité de la surface de l'échantillon. Elle provient des déplacements variables des différentes parties de la surface de l'échantillon par rapport au cercle de focalisation auquel il est tangent. L'équation représentative de la courbe est supposée être de la forme :

$$g_2(x) = |x|^{-1/2}$$

Nous pouvons voir, figure III.2, que  $g_2(x)$  provoque le déplacement du profil de raie vers les faibles valeurs angulaires. Par rapport aux autres effets, celui-ci est très faible sauf pour les petits angles de Bragg.

**$g_3(x)$**  : courbe provoquée par la divergence axiale. Cette distorsion est la plus importante pour les très petites valeurs angulaires. Elle diminue avec l'augmentation de l'angle pour s'annuler vers  $90^\circ$  ( $2\theta$ ). Par un calcul simplifié la fonction est supposée être de la forme :

$$g_3(x) = (2x \cotg \theta)^{-1/2}$$

Au dessous de la valeur  $90^\circ$  ( $2\theta$ ), le profil de la raie de diffraction est déplacé vers les petits angles ce qui provoque une dissymétrie supplémentaire de  $g(x)$ .

**$g_4(x)$**  : cette fonction donne la transformation du profil de diffraction due à l'absorption de l'échantillon. Cette fonction prend naissance lors de la pénétration, par le faisceau, de l'échantillon ayant un coefficient linéaire d'absorption  $\mu$ . Lorsque l'épaisseur  $t$  de l'échantillon satisfait la condition :

$$t \gg \frac{3,2}{\mu} \cdot \frac{\rho}{\rho'} \cdot \sin \theta$$



La fonction d'absorption est la suivante :

$$g_4(x) = \exp(k_4 x)$$

$\rho$  = densité des grains composant la poudre.

$\rho'$  = densité de la poudre y compris les interstices.

$\mu$  = coefficient linéaire d'absorption.

L'influence de cette fonction asymétrique est plus importante sur les échantillons épais avec de faibles coefficients linéaires d'absorption des rayons X.

**$g_5(x)$**  : fonction due aux fentes réceptrices. C'est un rectangle de largeur  $\omega$  égale à l'angle solide formé par la fente réceptrice au centre du cercle goniométrique. Le choix de la largeur de cette fente doit dépendre :

- \* du rapport entre le fond continu et le maximum du pic de diffraction,
- \* de la précision de la mesure,
- \* et du pouvoir de résolution [57].

L'ensemble de ces aberrations géométriques introduit un élargissement de la distribution de l'intensité diffractée du standard et parfois dans certains cas une dissymétrie du profil.

2 - La deuxième solution (expérimentale), à partir d'un produit standard, nous a semblé plus proche de la réalité et surtout plus simple de mise en oeuvre. Elle possède l'avantage d'être facilement exploitable sur n'importe quel diffractomètre. En effet, avec la première méthode, il est très difficile de tenir compte de toutes les fonctions élémentaires et celles-ci sont différentes pour chaque appareil.



Cette dernière solution, nécessite un recuit de la même phase que le produit étudié, dans le but d'éliminer, par chauffage, les imperfections cristallines. Ce matériau standard, doit être très bien cristallisé et sans distorsion. Son profil vrai sera ainsi une fonction de Bragg. L'utilisation, comme produit standard, de la même phase que le matériau étudié permet d'éliminer les aberrations dues aux différences de transparence et de réfraction.

A l'aide d'un cliché de diffraction des rayons X de ce solide, nous obtenons la fonction  $g(x)$ , caractéristique de chaque raie du spectre et élargie uniquement par les aberrations instrumentales.

La facilité de manipulation, pour obtenir un standard, permet de faire une analyse de celui-ci après chaque nouveau réglage de l'appareil de diffraction. Nous pouvons ainsi tenir compte des éventuelles modifications du profil standard provenant de ces réglages.

Nous avons montré ainsi comment obtenir une expression mathématique, permettant de séparer les effets instrumentaux des effets structuraux du matériau et une analyse expérimentale convenable de la fonction  $g(x)$ .

Nous allons maintenant examiner les différentes possibilités permettant de procéder à la déconvolution du profil  $h(x)$  par le profil  $g(x)$ .

Il existe deux types de méthodes permettant cette déconvolution, les méthodes tenant compte du profil entier des courbes  $h(x)$ ,  $f(x)$  et  $g(x)$  et celles faisant intervenir directement les largeurs des profils de la raie de diffraction.



1 - Les méthodes du premier type sont les suivantes :

\* la méthode reposant sur l'analyse des séries de Fourier par STOKES (1948) [58]. SHULL en 1946 [59] a été le premier à proposer cette méthode, mais lors de son étude, il n'utilisait que la fonction cosinus intégral, ce qui restreignait son application aux fonctions symétriques. En utilisant la forme exponentielle des transformées de Fourier, STOKES a permis d'étendre cette méthode aux pics dissymétriques. Le principe est le suivant : la convolution des fonctions  $f(x)$  et  $g(x)$  est équivalente à la multiplication des coefficients de Fourier complexes, des fonctions respectives. La déconvolution est donc accomplie par :

$$F(n) = H(n) / G(n) \quad \text{III.5}$$

où  $F(n)$ ,  $G(n)$  et  $H(n)$  sont les coefficients de Fourier normalisés ( $F(0) = G(0) = H(0) = 1$ ) des profils  $f$ ,  $g$  et  $h$ ,  $n$  est le nombre harmonique.

De plus :

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(n) \exp(-2i\pi xn) \, dn \quad \text{III.6}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(n)}{G(n)} \exp(-2i\pi xn) \, dn \quad \text{III.7}$$

En accord avec STOKES, les intégrales sont remplacées par les sommes correspondantes et les limites  $x$  de la fonction sont changées de  $\pm \infty$  à  $\pm 1/2 x_m$ .  $1/2 x_m$  étant la valeur pour laquelle le pic atteint la valeur du fond continu.





$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_x \frac{1}{x_m} \frac{H(n)}{G(n)} \exp(-2i\pi x n / x_m) \Delta n$$

En pratique, les facteurs constants  $\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$ ,  $\frac{1}{x_m}$  et  $\Delta n$  peuvent être éliminés du calcul, puisqu'ils n'affectent que la hauteur du pic et non sa forme.

Donc :

$$f(x) = \sum_x \frac{H(n)}{G(n)} \exp(-2i\pi x n / x_m) \quad \text{III.7}$$

Pour lequel :

$$H(n) = \sum_x h(n) \exp(2i\pi x n / x_m)$$

et 
$$G(n) = \sum_x g(n) \exp(2i\pi x n / x_m)$$

or : 
$$\exp(iz) = \cos z + i \sin z$$

d'où : 
$$H(n) = \sum_x h(n) \cos(2\pi x n / x_m) + i \sum_x h(n) \sin(2\pi x n / x_m)$$

et 
$$G(n) = \sum_x g(n) \cos(2\pi x n / x_m) + i \sum_x g(n) \sin(2\pi x n / x_m)$$

Ceci peut être représenté par :

$$H(n) = H_r(n) + i H_i(n)$$

et 
$$G(n) = G_r(n) + i G_i(n)$$



D'où :

$$F(n) = \frac{H(n)}{G(n)} = \frac{H_r(n) + i H_i(n)}{G_r(n) + i G_i(n)} = \frac{(H_r(n) + i H_i(n)) (G_r(n) - i G_i(n))}{G_r(n)^2 + G_i(n)^2}$$

Or :  $F(n) = F_r(n) + i F_i(n)$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} F_r(n) = \frac{H_r(n) G_r(n) + H_i(n) G_i(n)}{G_r(n)^2 + G_i(n)^2} \\ F_i(n) = \frac{H_i(n) G_r(n) - H_r(n) G_i(n)}{G_r(n)^2 + G_i(n)^2} \end{array} \right. \quad \text{III.8}$$

En prenant l'équation III.7 :

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_x F(n) \exp(-2i\pi x n / x_m) \\ &= \sum_x (F_r(n) + i F_i(n)) [\cos(2\pi x n / x_m) - i \sin(2\pi x n / x_m)] \\ &= \sum_x \underbrace{F_r(n) \cos(2\pi x n / x_m)}_A + \sum_x \underbrace{F_i(n) \sin(2\pi x n / x_m)}_B \\ &\quad - i \sum_x \underbrace{F_r(n) \sin(2\pi x n / x_m)}_C + i \sum_x \underbrace{F_i(n) \cos(2\pi x n / x_m)}_D \quad \text{III.9} \end{aligned}$$

Mais  $F(-x)$  est la conjuguée complexe de  $F(x)$  et donc  $F_r(-x) = F_r(x)$  et  $F_i(-x) = -F_i(x)$ . Comme la sommation s'effectue sur toutes les valeurs positives et négatives de  $x$  les termes C et D de l'équation III.9 sont nuls, et  $f(x)$  devient :

$$f(x) = \sum_x F_r(n) \cos(2\pi x n / x_m) + \sum_x F_i(n) \sin(2\pi x n / x_m) \quad \text{III.10}$$



L'équation III.8 permet de calculer  $F_r(n)$  et  $F_i(n)$  par la connaissance de  $H_r(n)$ ,  $H_i(n)$ ,  $G_r(n)$  et  $G_i(n)$ .

Sachant que :

$$H_r(n) = \frac{1}{x_m} \sum_{-1/2x_m}^{+1/2x_m} h(x) \cos (2\pi x n / x_m)$$

$$H_i(n) = \frac{1}{x_m} \sum_{-1/2x_m}^{+1/2x_m} h(x) \sin (2\pi x n / x_m)$$

$$G_r(n) = \frac{1}{x_m} \sum_{-1/2x_m}^{+1/2x_m} g(x) \cos (2\pi x n / x_m)$$

$$G_i(n) = \frac{1}{x_m} \sum_{-1/2x_m}^{+1/2x_m} g(x) \sin (2\pi x n / x_m)$$

L'équation III.10 permet de calculer la fonction  $f(x)$  en tout point de l'intervalle d'existence  $x_m$ .

La déconvolution par les séries de Fourier s'accompagne de plusieurs restrictions :

- CROCHE et GATINEAU [60] montrent de façon empirique que la déconvolution ne peut être appliquée que si les rapports des largeurs des profils  $h(x)$  et  $g(x)$  sont compris entre les valeurs 2 et 6. Au-dessous de 2 toute procédure de déconvolution devient trop imprécise et au-dessus de 6, elle ne semble plus avoir d'effets sauf celui d'augmenter les fluctuations statistiques. Ces auteurs préconisent le choix de conditions expérimentales où le rapport des largeurs est le plus proche possible de 6 ;



- il n'y a pas toujours de solution pour chaque profil  $h(x)$ . De faibles variations sur la fonction expérimentale  $h(x)$ , peuvent entraîner des modifications importantes sur le profil vrai  $f(x)$  du solide (solutions instables), [61, 62].

\*\* une deuxième méthode, proposée par ERGUN en 1968 [63], remplace la déconvolution par des convolutions successives, dont la mise en application sur calculateur est aisée et très rapide.

En partant de l'équation III.3 :

$$h = f * g$$

il définit un incrément  $u_n$  tel que :

$$u_n = h - (f_n * g)$$

l'itération se termine pour :

$$f_{n+1} = f_n + u_n = f_n + h - (f_n * g)$$

ERGUN a choisi  $f_0 = h$  comme valeur initiale de  $f$  et  $S = \sum |u(x)|$  comme critère de convergence. Le calcul des produits de convolution a été fait à l'aide de la formule de SIMPSON.

Cette méthode s'accompagne également de quelques restrictions:

- l'étude mathématique de la convergence de ce procédé itératif n'a pas été faite ;
- les profils  $f(x)$  obtenus avec cette méthode manquent de régularité en général, certaines déformations apparaissent même sur les sommets des profils [64] ;





- les deux fonctions  $h$  et  $f * g$  sont compatibles si la convergence a lieu après un nombre raisonnable d'itérations. Il peut cependant arriver qu'il n'y ait pas de convergence après de nombreux cycles, les fonctions  $h$  et  $g$  sont alors incompatibles et la fonction  $g$  invalide. Il n'y a donc pas de solution.

\*\*\* La troisième méthode est celle de LOUËR-WEIGEL-LOUBOUTIN, (L.W.L.), [65, 66].

L'équation singulière III.2, est remplacée par l'équation fonctionnelle :

$$h(x) = \int_{x-a}^{x+a} f(y) g(x-y) dy \quad \text{III.11}$$

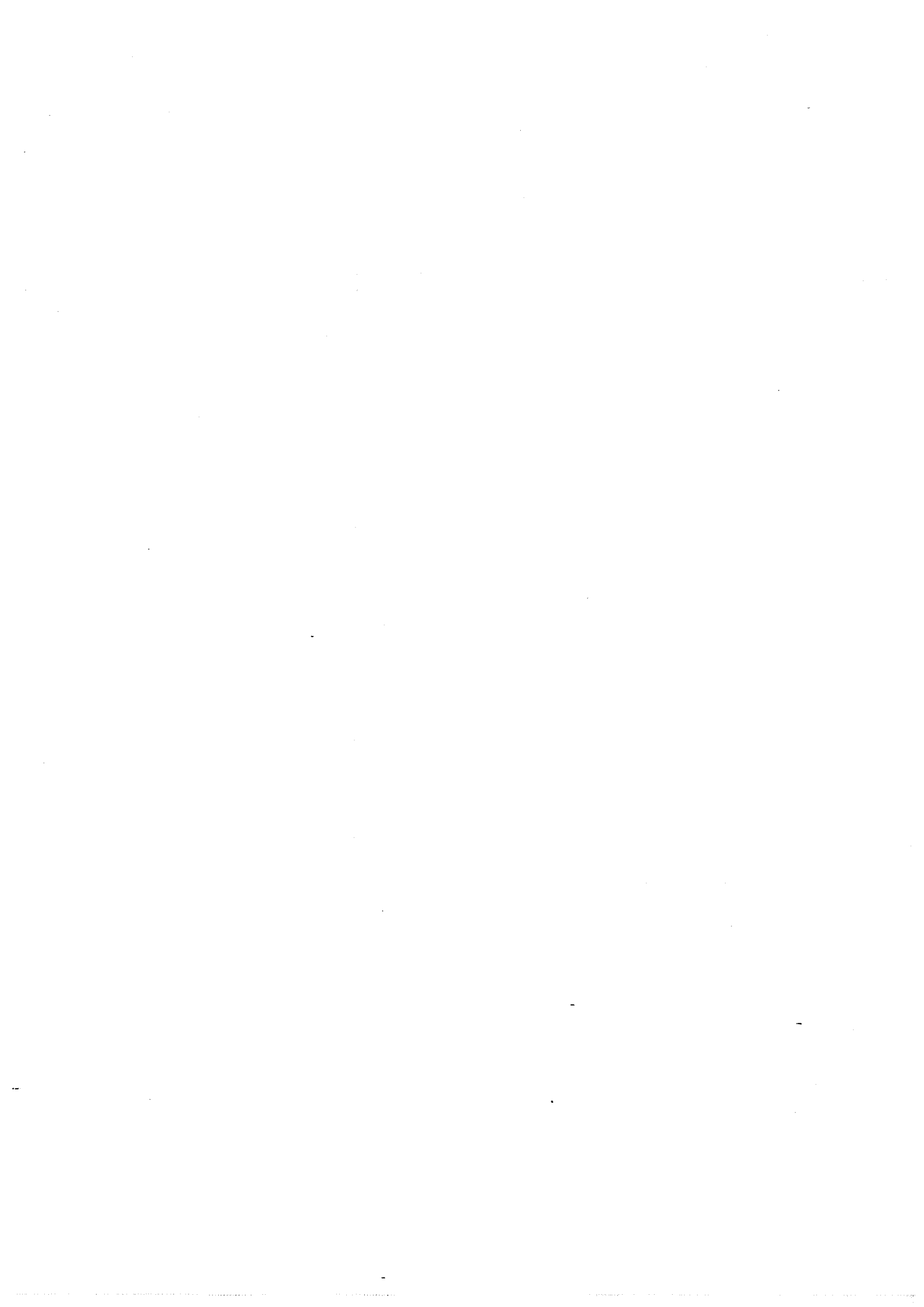
La fonction  $h$  dépendant linéairement de  $f$ , on peut écrire :

$$h = A f$$

où :  $A$  est un opérateur linéaire instable qui dépend de  $g$ .  
L'équation III.11 est obtenue en faisant l'hypothèse que la fonction  $g(x-y)$  de l'équation III.2 est nulle pour  $x - y < -a$  et  $x - y > +a$ , c'est-à-dire pour  $y < x - a$  et  $y > x + a$

Elle peut être ainsi approchée par une formule de quadrature, par exemple celle de SIMPSON. Elle permet de remplacer l'équation par le système d'équations linéaires suivant :

$$h(x_j) = \frac{\theta}{3} \left[ f(x_j - a) g(a) + 4 f(x_j - a + \theta) g(a - \theta) \right. \\ \left. + 2 f(x_j - a + 2\theta) g(a - 2\theta) + \dots + f(x_j + a) g(-a) \right]$$



où  $\theta$  est le pas d'interpolation choisi :  $\theta = x_{i+1} - x_i$ .  
 Ce système linéaire définit une matrice rectangulaire  $A'$  de coefficients  $\alpha_{ij}$ , telle que :

$$A' F = H \quad \text{III.12}$$

$F$  est le vecteur colonne de composantes  $f_j = f(x_j)$   
 $H$  est le vecteur colonne de composantes  $h_j = h(x_j)$   
 $A'$  matrice relative à l'opérateur  $A$  pour une formule de quadrature donnée.

Ce système a une infinité de solutions mais parmi toutes ces solutions, il en existe une et une seule qui minimise une forme quadratique, définie, positive, donnée. LOUER utilise les deux formules suivantes :

$$\sum_{j=1}^n f_j^2 \quad \text{III.13}$$

$$\text{et } C_1 \sum_{j=1}^{n-1} |f_{j+1} - f_j|^2 + C_2 \sum_{j=1}^n f_j^2 \quad \text{III.14}$$

$C_1$  et  $C_2$  sont des constantes positives.

La solution  $f^*$  qui minimise l'expression III.13 est approchée par :

$${}^t A' A' f^* + \epsilon I f^* = {}^t A' h$$

celle qui minimise l'expression III.14 est approchée par :

$${}^t A' A' f^* + \epsilon M f^* = {}^t A' h$$

${}^t A'$  est la matrice transposée de  $A'$

$I$  est la matrice unité

$M$  est la matrice carrée suivante :

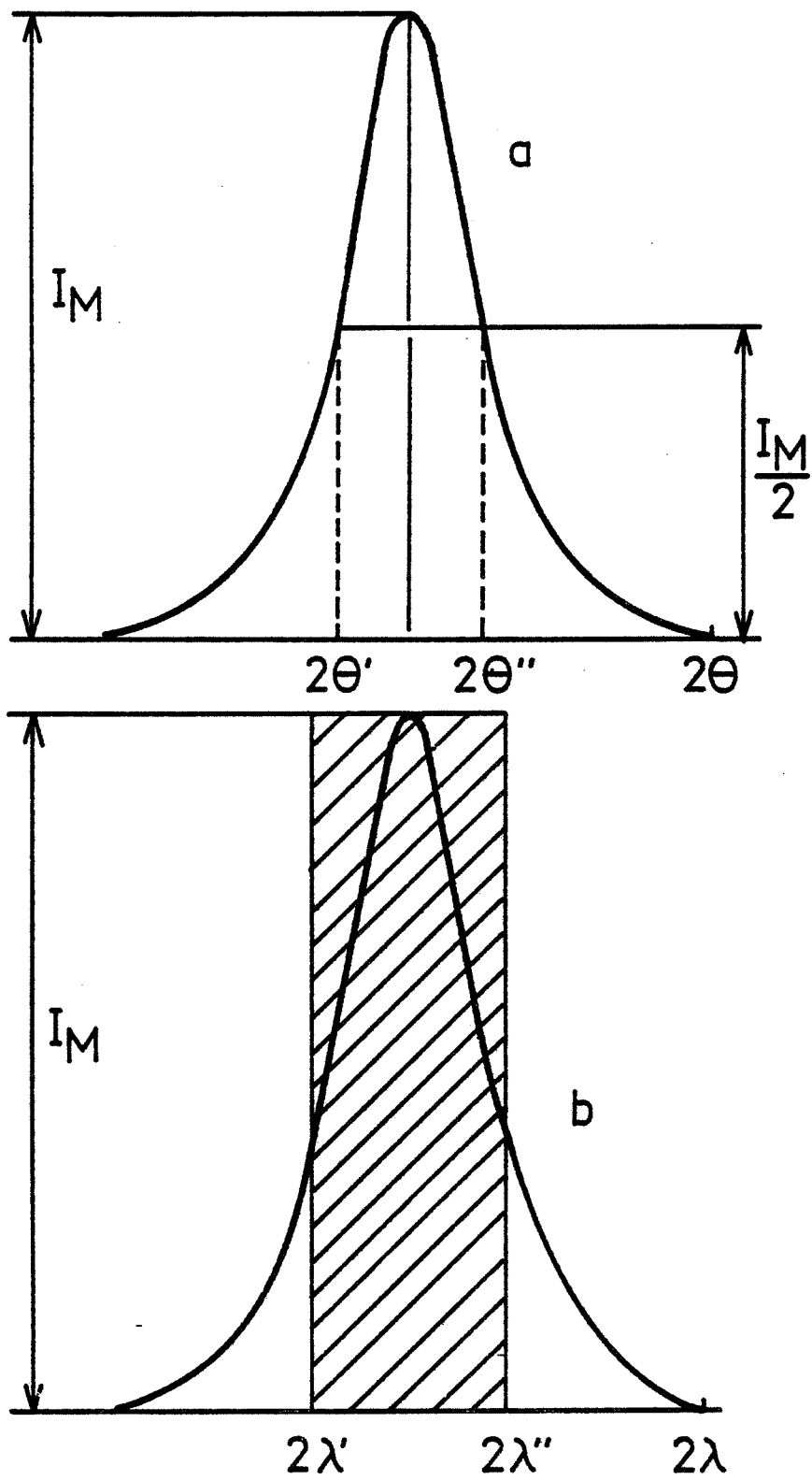


Figure III.3 : Définition des largeurs à mi-hauteur (a) et intégrale (b)





\* la **largeur intégrale**  $\beta$ . C'est la surface totale du pic, sans le fond continu, divisée par la hauteur maximale,  $I_M$ , du pic.

$$\beta = \frac{1}{I_M} \int I(2\lambda) d(2\lambda) \quad \text{III.16}$$

Cette largeur intégrale est la largeur d'un rectangle (partie hachurée, fig. III.3b) ayant la même surface que le pic et comme hauteur, la hauteur maximale du pic :

$$\beta = 2\lambda'' - 2\lambda'$$

\* la **variance**  $\sigma$ . Cette largeur définie dans l'intervalle  $\pm x_m$  s'exprime de la façon suivante [14] :

$$\sigma_{2\theta}(x_m) = \frac{\int_{-x_m}^{+x_m} I(2\theta) (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 d(2\theta)}{\int_{-\infty}^{+\infty} I(2\theta) d(2\theta)} \quad \text{III.17}$$

Elle est définie comme le carré de la déviation standard :  $\sigma_{2\theta} = \langle (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 \rangle$ . Elle est ainsi directement reliée à l'abscisse du centroïde  $\langle 2\theta \rangle$  de la courbe :

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

Dans la suite de cette étude nous désignerons par :

- \*  $2\omega^f$ ,  $\beta^f$  et  $\sigma^f$  les largeurs de la courbe réelle  $f(x)$  uniquement élargie par les imperfections cristallines du matériau ;
- \*  $2\omega^g$ ,  $\beta^g$  et  $\sigma^g$  les largeurs de la courbe standard  $g(x)$  uniquement élargie par les aberrations instrumentales ;
- \*  $2\omega^h$ ,  $\beta^h$  et  $\sigma^h$  les largeurs de la courbe expérimentale  $h(x)$ .





Toutes les méthodes utilisant les largeurs  $2\omega$  et  $\beta$  sont fondées sur des hypothèses concernant la forme des profils de diffraction  $h(x)$ ,  $g(x)$  et  $f(x)$  avec toutes les restrictions qui en découlent.

Ces méthodes ne donnent que des valeurs relatives, mais elles permettent d'obtenir rapidement et simplement des résultats avec une bonne précision relative.

Les deux hypothèses de base sur la forme des profils de diffraction des rayons X sont : le pic est de forme gaussienne :

$$I(x) = I_p(x) \exp(-k^2 x^2) \quad \text{III.18}$$

ou de la forme d'une courbe de Cauchy :

$$I(x) = I_p(x) / (1 + k^2 x^2) \quad \text{III.19}$$

L'application de l'équation III.2, donne pour les pics  $h(x)$ ,  $g(x)$  et  $f(x)$  considérés de forme gaussienne, les relations entre les largeurs intégrale (III.20) et à mi-hauteur (III.21) :

$$(\beta_G^h)^2 = (\beta_G^g)^2 + (\beta_G^f)^2 \quad \text{III.20}$$

$$\text{et } (2\omega_G^h)^2 = (2\omega_G^g)^2 + (2\omega_G^f)^2 \quad \text{III.21}$$

Si les pics sont supposés être de la forme Cauchy, les relations entre les largeurs sont :

$$\beta_C^h = \beta_C^g + \beta_C^f \quad \text{III.22}$$

$$\text{et } 2\omega_C^h = 2\omega_C^g + 2\omega_C^f \quad \text{III.23}$$



Si nous utilisons la variance comme méthode de déconvolution le problème est très simple également. En effet nous avons la relation suivante :

$$\sigma^h = \sigma^g + \sigma^f$$

Cependant WILSON [68] a montré que la courbe  $\sigma(x_m) = f(x_m)$  qui est théoriquement une droite, possédait une courbure. LANGFORD a étudié l'effet de la troncature des pics sur la variance [69]. Ces deux auteurs ont montré qu'il fallait tenir compte de ces deux paramètres et que la variance de la courbe expérimentale était approximativement la somme des variances des courbes  $g(x)$  et  $f(x)$ .

**Toutes ces méthodes de déconvolution permettent d'obtenir le profil réel du pic de diffraction uniquement élargi par les imperfections cristallines du solide.**

Actuellement, les méthodes les plus utilisées sont les méthodes fondées sur l'analyse des séries de Fourier et celles faisant appel aux largeurs des raies. Les premières méthodes permettent d'obtenir un résultat précis et font intervenir le profil entier de la raie. Les secondes ne donnent qu'une valeur relative du résultat, mais elles sont plus simples et plus rapides.

Nous avons ainsi montré comment aborder la première étape, consistant à séparer l'élargissement de la raie dû aux aberrations instrumentales, de celui provoqué par les imperfections cristallines.

Nous allons maintenant aborder la seconde étape qui permet de déduire du profil vrai  $f(x)$  obtenu précédemment, l'effet de taille des domaines cohérents de diffraction de l'effet dû aux distorsions réticulaires.



### III.1.1.2 - Séparation des effets de taille et de distorsion

Les dimensions du cristal doivent être infinies par rapport à la distance entre les centres diffusants pour que le pic de diffraction soit un pic de Dirac. En pratique, il suffit que les dimensions du volume du cristal diffractant soient supérieures à mille fois la longueur d'onde, soit quelques milliers d'angstroems [70].

Dans le cas où la taille du cristal est très faible, les raies de diffraction s'élargissent notablement. En effet, choisissons un cristal parallélépipédique de côté  $N_a \vec{a}$ ,  $N_b \vec{b}$  et  $N_c \vec{c}$ , l'intensité diffractée dans une direction quelconque  $\vec{s}$  du réseau réciproque sera [18] :

$$I = I_e f |A|^2 \quad \text{III.24}$$

$I_e$  = intensité diffusée par un électron

$f$  = facteur de diffusion

$|A|^2$  = fonction réciproque de l'intensité diffractée

$$|A|^2 = \frac{\sin^2 \pi N_a h}{\sin^2 \pi h} \times \frac{\sin^2 \pi N_b k}{\sin^2 \pi k} \times \frac{\sin^2 \pi N_c l}{\sin^2 \pi l}$$

Quand  $h$ ,  $k$ ,  $l$  sont des nombres entiers les conditions de réflexion sélective sont remplies et :

$$|A|^2 = N_a^2 N_b^2 N_c^2 = N^2$$

$N$  étant le nombre de mailles du cristal.

Nous obtenons ainsi un pic de Dirac.

Si les conditions sont proches de la réflexion sélective, c'est-à-dire si le vecteur  $\vec{s}$  a pour coordonnées  $h + \epsilon_a$ ,  $k + \epsilon_b$  et  $l + \epsilon_c$ ,  $h$ ,  $k$ ,  $l$  étant des entiers,  $|A|^2$  s'écrit :



$$|A|^2 = \frac{\sin^2 \pi N_a \epsilon_a}{\sin^2 \pi \epsilon_a} \times \frac{\sin^2 \pi N_b \epsilon_b}{\sin^2 \pi \epsilon_b} \times \frac{\sin^2 \pi N_c \epsilon_c}{\sin^2 \pi \epsilon_c} \quad \text{III.25}$$

Dans cette formule les termes  $h$ ,  $k$  et  $l$  ont disparu, ce qui implique que les variations de  $|A|^2$ , autour de tous les noeuds du réseau réciproque, sont identiques.

Afin que  $A$  ait une valeur appréciable, il faut que celles des trois termes  $N_a$ ,  $N_b$  et  $N_c$  soient importantes. Il faut donc que simultanément  $|\epsilon_a| < 1/N_a$ ,  $|\epsilon_b| < 1/N_b$  et  $|\epsilon_c| < 1/N_c$ . Dans l'espace réciproque, le volume où  $|A|^2$  est différent de zéro, entoure chaque noeud et a, suivant les trois axes, des dimensions de l'ordre de  $1/N_a$ ,  $1/N_b$  et  $1/N_c$ .

Si la taille du cristal diminue ( $N$  diminue), le domaine de diffraction s'agrandit ( $\epsilon$  augmente) en raison inverse de ses dimensions. Cet élargissement pourra être mis à profit pour déterminer la taille des domaines submicroniques.

Soit  $i(s_0)$  le profil de la raie de diffraction :

$$i(s_0) = \int_0^{+\infty} \frac{\sin^2(\pi M s_0)}{M(\pi s_0)^2} g(M) dM \quad \text{III.26}$$

Avec :  $M$  = épaisseur des cristallites au point considéré,

$$s_0 = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} - \frac{2 \sin \theta_0}{\lambda},$$

$\theta_0$  = angle de Bragg correspondant au plan réflecteur  $(hkl)$  du réseau infini, c'est-à-dire définissant le centre de la raie élargie.

$g(M)$  = fonction de répartition de l'ensemble des diamètres de toutes les cristallites





Cette fonction III.26 montre que la raie est symétrique et que, quelle que soit la forme des cristallites,  $i(s_0) = i(-s_0)$ , [72]. Ainsi, le profil traduisant l'effet de taille des domaines de diffraction cohérents pourra être représenté par une fonction symétrique.

La troisième et dernière condition pour que le pic de diffraction soit un pic de Dirac est que la répartition des centres diffusants dans le cristal soit parfaitement périodique. En effet, si par suite de tensions internes hétérogènes, les cristallites sont soit en compression, soit en tension élastique, les paramètres cristallins seront légèrement différents de la valeur moyenne du cristal en équilibre.

Si nous différencions la loi de Bragg III.1, nous obtenons :

$$\Delta\theta = - \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta \quad \text{III.27}$$

Cette équation nous montre qu'une modification  $\Delta d$  de la distance interréticulaire provoquée par des tensions, entrainera l'apparition d'une fonction de distribution de l'intensité diffractée, élargie de la valeur  $\Delta\theta$ .

Donc toute modification de l'ordre de répartition des atomes dans un cristal, qui provoque une variation locale de l'espacement interréticulaire, sans en affecter l'espacement moyen, provoque un élargissement du pic de diffraction, [2].

Ces deux causes d'élargissement des raies de diffraction des rayons X peuvent se définir de la façon suivante. Lorsque le matériau est sous forme pulvérulente, il est constitué de grains monocristallins ou d'un ensemble de domaines monocristallins (cristallites) légèrement désorientés les uns par rapport aux autres.



Lorsque les tailles des monodomains sont suffisamment faibles (inférieures à quelques milliers d'angstroems), il est possible d'observer un élargissement du pic de diffraction.

De plus, si ces domaines monocristallins ne sont pas parfaits, et qu'il existe des contraintes internes, au sein de la particule, provoquant un déplacement des atomes, la raie de diffraction sera élargie de façon plus importante.

Considérons maintenant une poudre présentant les deux phénomènes d'élargissement et examinons les principales méthodes permettant la séparation de ces deux effets.

Lors de la déconvolution, deux types de méthodes sont exploités. Le premier utilise le profil entier de la raie alors que le second ne fait intervenir que les largeurs de raies.

### 1 - Les méthodes du premier type sont au nombre de deux.

#### \* Méthode de WARREN-AVERBACH [73]

WARREN [74] a montré qu'en présence de distorsions réticulaires, la fonction de distribution de l'intensité diffractée dans la direction (001), a pour expression :

$$f(s) = \sum_{-\infty}^{+\infty} F(n,1) \exp 2i\pi ns \quad \text{III.28}$$

$n$  = nombre harmonique du coefficient de Fourier. Il est relié à la longueur  $L$  d'une colonne normale aux plans considérés par  $L = na_3$ ,  $a_3$  étant l'un des vecteurs de base du réseau direct.

$$s = \text{variable réciproque} = \frac{2 a_3 \sin\theta}{\lambda}$$



Soient : -  $A^D(n)$  le coefficient de Fourier de taille indépendant de l'ordre de la diffraction  $l$ .  
-  $A^E(n,l)$  le coefficient de Fourier de distorsion dépendant de l'ordre de diffraction.

Pour définir le coefficient de taille  $A^D(n)$ , WARREN considère que chaque cristallite est un ensemble de colonnes, constituées de mailles, perpendiculaires au plan considéré. D'où la relation :

$$A^D(n) = \frac{N(n)}{N_3} \quad \text{III.29}$$

Avec :  $N(n)$  = nombre moyen, par colonne, de paires de mailles séparées de  $n$  mailles.  
 $N_3$  = taille moyenne du domaine, en nombre de mailles, perpendiculairement aux plans réflecteurs.

Dans le cas de  $A^E(n,l)$  il considère que chaque colonne de mailles de longueur  $L$ , peut être déformée d'une valeur  $\Delta L$ . La distorsion pour chaque colonne de longueur  $L$  est :

$$\epsilon_L = \frac{\Delta L}{L} \quad \text{III.30}$$

On peut ainsi définir la racine carrée de la moyenne quadratique de la distorsion  $\epsilon_L$  :  $\langle \epsilon_L^2 \rangle^{1/2}$  ; en prenant en compte toutes les colonnes de longueur  $L$  des cristallites.

$$A^E(n,l) = \langle \cos 2\pi l n \epsilon(n) \rangle \quad \text{III.31}$$

$l$  = ordre de la diffraction étudiée



La séparation des effets de taille et de distorsion a été analysée par WARREN et AVERBACH. WARREN [75] montre que tout coefficient  $F(n,l)$  de l'équation III.28 peut s'écrire sous la forme du produit des coefficients  $A^D(n)$  (III.29) et  $A^\epsilon(n,l)$  (III.31) définis précédemment en accord avec le théorème de convolution.

Donc :

$$F(n,l) = A^D(n) \times A^\epsilon(n,l) \quad \text{III.32}$$

$$= \frac{N(n)}{N_3} \times \langle \cos 2\pi l n \epsilon(n) \rangle \quad \text{III.33}$$

Comme  $A^\epsilon(n,l)$  dépend de l'ordre de la diffraction et non  $A^D(n)$ , les effets de taille et de contrainte peuvent être séparés en prenant le logarithme népérien de l'expression III.33.

D'où :

$$\ln F(n,l) = \underbrace{\ln (N(n) / N_3)}_A + \underbrace{\ln \langle \cos 2\pi n l \epsilon(n) \rangle}_B \quad \text{III.34}$$

En prenant un développement en série du cosinus puis du logarithme nous obtenons :

$$\begin{aligned} \langle \cos 2\pi l n \epsilon(n) \rangle &= 1 - \frac{\langle (2\pi l n \epsilon(n))^2 \rangle}{2!} + R_4^{\text{COS}} \\ &\approx 1 - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \epsilon(n)^2 \rangle \end{aligned} \quad \text{III.35}$$

$$\begin{aligned} \text{et } \ln (1 - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \epsilon(n)^2 \rangle) &= - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \epsilon(n)^2 \rangle + R_4^{\ln} \\ &\approx - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \epsilon(n)^2 \rangle \end{aligned} \quad \text{III.36}$$



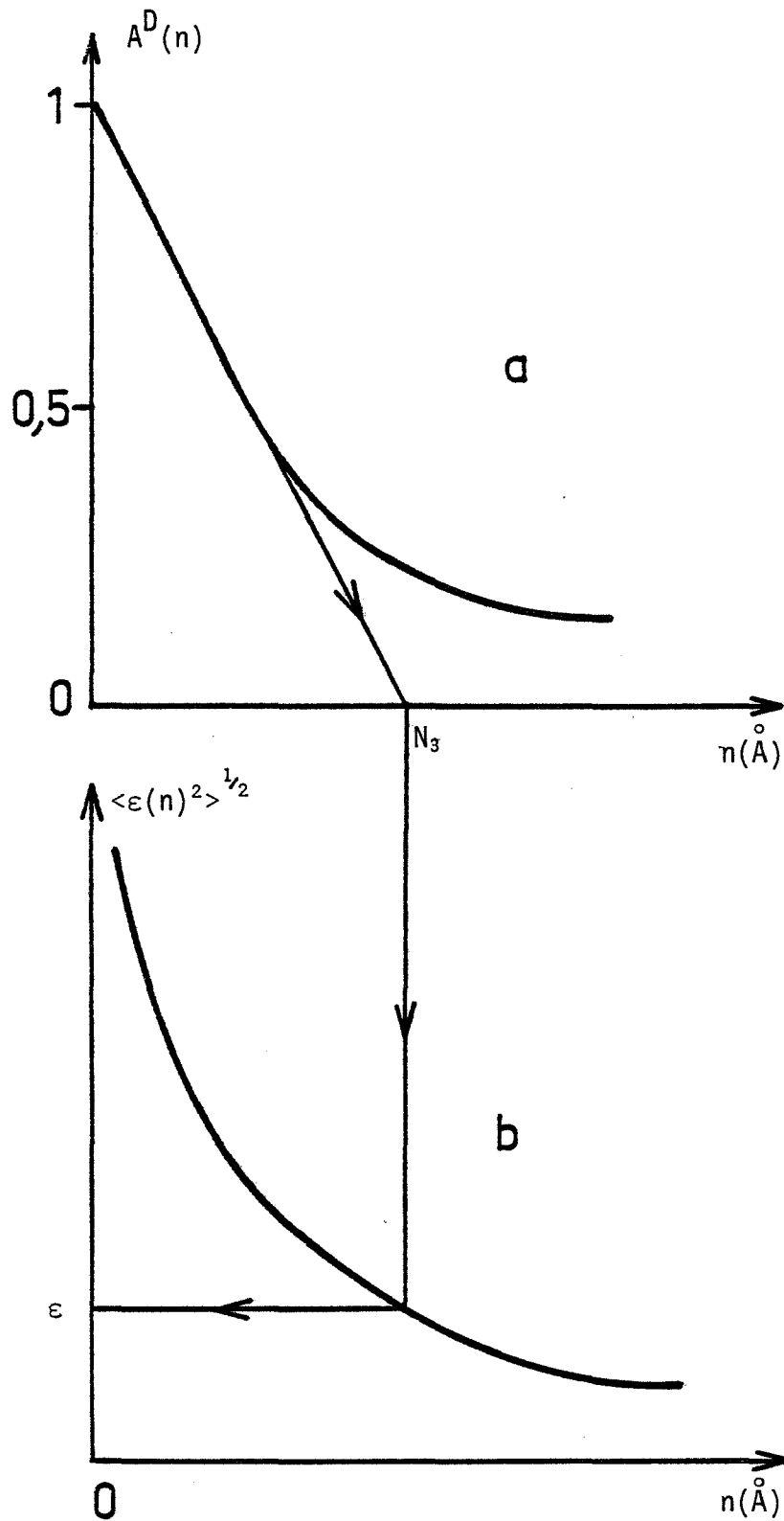


Figure III.4 : Séparation des effets de taille (a) et des effets de distorsion (b) par la méthode de WARREN-AVERBACH.

où  $R_4^{\cos}$  et  $R_4^{\ln}$  sont les restes des développements en séries. En pratique les termes d'un ordre supérieur à  $l^2$  sont négligés.

L'équation III.34 devient :

$$\ln F(n, l) = \ln [N(n) / N_3] - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \varepsilon(n)^2 \rangle \quad \text{III.37}$$

La connaissance de deux ordres de diffraction permet d'obtenir  $N(n) / N_3$  et  $\langle \varepsilon^2(n) \rangle$  de l'intersection et de la pente de la courbe  $\ln F(n, l)$  en fonction de  $l^2$ .

Les deux développements en série introduisent des erreurs (sous estimation du cosinus et surestimation du logarithme).

Pour diminuer les incertitudes, DELHEZ et MITTEMEIJER [76] ont proposé une substitution directe du cosinus défini en III.35 dans la formule III.33 qui devient alors :

$$\begin{aligned} F(n, l) &= \frac{N(n)}{N_3} (1 - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \varepsilon(n)^2 \rangle) \\ &= \frac{N(n)}{N_3} - \frac{N(n)}{N_3} 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \varepsilon(n)^2 \rangle \end{aligned} \quad \text{III.38}$$

Dans ce cas la séparation des effets des tailles et contraintes n'a pas lieu, mais la connaissance de deux harmoniques, permet de les séparer à partir de la courbe  $F(n, l) = f(l^2)$ . Nous obtenons ainsi deux courbes  $A^D(n) = f(n)$  et  $\langle \varepsilon(n)^2 \rangle^{1/2} = f(n)$ , figures III.4a et III.4b respectivement.

Les tailles des cristallites, dans une direction déterminée, sont données par l'intersection de la tangente à l'origine de la courbe  $A^D(n) = f(n)$ , avec l'axe des abscisses. En effet :



$$\left( \frac{dA^D(n)}{d(n)} \right)_{n \rightarrow 0} = - \frac{1}{N_3}$$

La taille des cristallites ainsi obtenue est reportée en abscisse de la courbe  $\langle \varepsilon(n)^2 \rangle^{1/2} = f(n)$ . L'intersection avec la courbe donne la contrainte.

Cette méthode de WARREN-AVERBACH modifiée DELHEZ-MITTEMEIJER est celle qui donne les résultats les plus précis en valeur absolue. Elle est également la plus employée.

Par contre, elle ne prend pas en compte les fautes d'empilement, ni les plans de maclage [77]. De plus son utilisation nécessite la connaissance de deux harmoniques. La deuxième n'est pas toujours accessible à la mesure à cause d'une intensité trop faible, de la présence de raies trop rapprochées ou d'un matériau très anisotrope. Pour résoudre ce problème, des méthodes à une raie ont été développées.

\* Les premières méthodes étaient approximatives et reposaient sur des hypothèses erronées [78, 79, 80]. C'est la raison pour laquelle GANGULEE [81] puis MIGNOT et RONDOT [82] ont mis au point une autre méthode approximative. En tenant compte de l'équation III.32 :

$$F(n, l) = A^D(n) \times A^E(n, l),$$

GANGULEE définit un coefficient  $A^D(n)$ , tel que :

$$A^D(n) = 1 - \frac{na_3}{D} \quad \text{III.39}$$



Avec :  $na_3$  = distance moyenne réelle des normales aux plans hkl.

D = valeur moyenne de la taille des particules.

Cette équation n'est valable que lorsque le nombre de cristallites, de dimensions inférieures à  $na_3$ , est très faible.

Il se rapproche du coefficient  $A^\epsilon(n)$ , comme WARREN, par l'équation III.35 :

$$A^\epsilon(n, l) \approx 1 - 2\pi^2 l^2 n^2 \langle \epsilon(n)^2 \rangle$$

D'où la formule :

$$\begin{aligned} F(n, l) &= \left( 1 - n \frac{a_3}{D} \right) \left( 1 - n^2 2\pi^2 l^2 \langle \epsilon(n)^2 \rangle \right) \\ &= ( 1 - n x ) ( 1 - n^2 y (n) ) \end{aligned} \quad \text{III.41}$$

Avec :  $x = \frac{a_3}{D}$

et :  $y(n) = 2\pi^2 l^2 \langle \epsilon(n)^2 \rangle$

L'équation III.41 peut être résolue en connaissant la variation de  $y(n)$  avec  $n$ .

GANGULEE a choisi après de nombreux essais, l'équation :

$$\langle \epsilon^2(n) \rangle = \frac{C}{n}$$

donc  $y(n) = 2\pi^2 l^2 \frac{C}{n}$

Il est possible, par la connaissance de deux coefficients de Fourier,  $F(n_1, l)$  et  $F(n_2, l)$  et de l'équation III.41, d'obtenir



des valeurs de  $D$  et de  $\langle \varepsilon^2 \rangle$ . Par contre pour chaque couple  $(n_1, n_2)$  les valeurs de  $D$  et  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  seront différentes.

MIGNOT et RONDOT ont éliminé cet inconvénient en remplaçant l'équation III.41 par un polynôme de la forme :

$$P(n) = a_0 + a_1 n + a_2 n^2$$

En effet :

$$\begin{aligned} F(n, l) &= (1 - nx) (1 - nKc) \\ &= 1 - n (Kc + x) + n^2 xKc \end{aligned}$$

L'approximation de  $F(n, l)$  par le polynôme  $P(n)$  est obtenue par la méthode des moindres carrés qui consiste à rendre minimum  $\sum_n [F(n, l) - P(n)]^2$ .

L'utilisation de "critères de sélection" conduit à un nombre restreint de solutions proches de celles issues de la méthode de WARREN et AVERBACH.

## 2 - Ensemble des principales méthodes ne faisant intervenir que les largeurs de raies.

\* WILSON [83] utilise le premier les propriétés d'additivité de la variance pour séparer les effets de taille et les effets dus aux microdistorsions.

Il obtient ainsi :

$$\sigma^f = \sigma^D + \sigma^\varepsilon \quad \text{III.42}$$

$\sigma^f$  = variance du profil déconvolué de l'effet d'appareillage

$\sigma^D$  = variance due à la taille des cristallites.

$\sigma^\varepsilon$  = variance due aux microdistorsions.





$$\text{Avec : } \sigma^D = \underbrace{\frac{K\lambda\Delta 2\theta}{2\pi^2 D \cos\theta}}_A - \underbrace{\frac{L\lambda^2}{4\pi^2 D^2 \cos^2\theta}}_B \quad \text{III.43}$$

$$\sigma^\varepsilon = 4 \operatorname{tg}^2 \theta \langle \varepsilon^2 \rangle.$$

- et : K = constante de SCHERRER.  
 L = constante définie par WILSON.  
 $\Delta 2\theta$  = domaine de définition du pic de diffraction.  
 D = taille des cristallites.  
 $\langle \varepsilon^2 \rangle$  = variance de la distribution de contraintes.

Le terme B de l'équation III.43 est souvent négligé, il reste donc :

$$\sigma^D = \frac{K\lambda\Delta 2\theta}{2\pi^2 D \cos\theta}$$

L'équation III.42 s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \sigma^f &= \frac{K\lambda\Delta 2\theta}{2\pi^2 \cos\theta} \times \frac{1}{D} + 4\operatorname{tg}^2\theta \times \langle \varepsilon^2 \rangle \\ &= f(4\operatorname{tg}^2\theta) \end{aligned}$$

En traçant  $\sigma^f$  en fonction de  $4\operatorname{tg}^2\theta$ , D est obtenu par l'ordonnée à l'origine et  $\langle \varepsilon^2 \rangle$  par la pente.

Nous pouvons remarquer que le terme  $\sigma^D$  représentant la taille des particules dépend de  $\Delta 2\theta$  : domaine de définition du pic de diffraction. Une mauvaise estimation de  $\Delta 2\theta$  donnera une valeur de D erronée. Le terme  $\sigma^\varepsilon$ , quant à lui, n'est pas affecté par la longueur du domaine.

Le phénomène a été expliqué par HALDER et WAGNER [84]. Les microdistorsions influent sur la partie centrale du profil de



diffraction alors que l'effet de taille de cristallites a un rôle important sur les extrémités de raies. Ainsi, plus les tailles de cristallites diminuent, plus les extrémités de pic s'étendent d'où une plus grande incertitude sur la mesure de  $\Delta 2\theta$  et donc de D.

$\sigma^E$ , ne dépendant pas de  $\Delta 2\theta$ , la méthode de la variance est essentiellement une méthode de calcul des microcontraintes.

\* Les premières études sur l'évolution des largeurs de raies de diffraction, supposaient que le pic n'était élargi que par un seul effet.

Si l'élargissement est dû aux dimensions des cristallites, SCHERRER [85] montre que :

$$\beta^D = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} \quad \text{III.44}$$

Avec :  $\beta^D$  = largeur intégrale du pic de diffraction élargi uniquement par l'effet de taille.

Par contre, lorsque l'effet d'élargissement provient des microdistorsions, STOKES et WILSON [86] montrent que :

$$\beta^E = \frac{4}{E_{hkl}} \times \text{tg } \theta \times e \quad \text{III.45}$$

Avec :  $\beta^E$  = largeur intégrale du profil élargi uniquement par l'effet dû aux microcontraintes.

$E_{hkl}$  = module d'Young dans la direction normale aux plans hkl considérés.

$e \approx \left( \frac{\Delta d}{d} \right)_{hkl}$  = limite supérieure de la distorsion de de réseau.



Quand les deux effets d'élargissement sont pris en considération, il devient nécessaire d'émettre une hypothèse sur les formes des profils issus des deux contributions.

- En supposant qu'elles sont de type CAUCHY, HALL [87] obtient la relation suivante :

$$\beta^f = \beta_C^D + \beta_C^\epsilon$$

En réunissant les deux équations III.44 et III.45 nous obtenons :

$$\beta^f = \frac{K\lambda}{D \cos\theta} + \frac{4}{E_{hkl}} \operatorname{tg}\theta \times e$$

D'où la formule de WILLIAMSON et HALL [88] :

$$\beta^f \frac{\cos\theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\sin\theta}{\lambda E_{hkl}} \times e$$

où :

$$\beta^f \frac{\cos\theta}{\lambda} = f \left( \frac{4\sin\theta}{\lambda E_{hkl}} \right)$$

Dans le cas où l'enregistrement de plusieurs harmoniques d'un même ensemble de plans diffractants hkl est possible, la droite représentant l'équation précédente donne les tailles D par l'intersection avec l'axe des ordonnées et les microdistorsions e par la pente.

Dans le cas contraire, le calcul de D et de e ne peut être effectué que si les microcontraintes sont isotropes et les cristallites de forme sphérique, puisqu'il faut tenir compte de plusieurs raies de directions différentes.



- Précédemment, KURDYUMOV et LYSAK [89] avaient suggéré que les deux profils étaient de forme gaussienne. La relation entre les largeurs intégrales était donc la suivante :

$$(\beta^f)^2 = (\beta_G^D)^2 + (\beta_G^E)^2$$

- Des contributions théoriques et pratiques ultérieures ont montré que les courbes de CAUCHY permettaient une meilleure approche de la distribution des tailles de cristallites [90, 91], alors que les gaussiennes donnaient une image plus réaliste des microdistorsions [92, 93].

RULAND [94] et SCHOENING [95], ont démontré, indépendamment, que la largeur intégrale d'une courbe résultant de la convolution d'une fonction de GAUSS et d'une fonction de CAUCHY est de la forme :

$$\beta^f = \beta_G \frac{\exp(-k^2)}{1 - \operatorname{erfc}(k)} \quad \text{III.46}$$

Avec :

$$k = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\beta_C}{\beta_G}$$

La fonction  $\operatorname{erfc}$  est la fonction erreur complexe.

L'évaluation numérique de l'équation III.46 est très ardue et laborieuse.

HALDER et WAGNER [96] donnent une approximation satisfaisante, avec la relation parabolique suivante :

$$\beta_C / \beta^f = 1 - (\beta_G / \beta^f)^2 \quad \text{III.47}$$





Avec les hypothèses précédentes l'équation III.47 devient :

$$\beta^E / \beta^f = 1 - (\beta^D / \beta^f)^2$$

\*  
\*   \*

LANGFORD [97] puis DE KEIJSER, LANGFORD, MITTEMEIJER et VOGELS [98], à partir de l'étude des fonctions de VOIGT, ont élaboré une méthode originale de calcul des tailles de cristallites et des microcontraintes.

Pour notre étude sur le fluorure de lithium et l'alumine, nous avons utilisé cette méthode approchée. Au cours de notre travail, nous avons vérifié que l'apparente simplicité du calcul était, en fait, implicitement liée à une définition beaucoup plus stricte du profil de diffraction que dans le cas, par exemple, de la méthode de WARREN-AVERBACH.

Dans le prochain paragraphe, nous présenterons l'aspect théorique de cette méthode, puis les différents traitements du signal nécessaires au calcul des tailles de cristallites et des microcontraintes.

### III.1.2 - METHODE DE DE KEIJSER ET AL.

#### III.1.2.1 - Théorie

Les hypothèses les plus récemment émises sur la forme des profils de diffraction des rayons X sont les suivantes :

- \* un pic élargi uniquement par des effets de tailles de cristallites est de la forme de CAUCHY,
- \* dans le cas où il n'est élargi que par des microdistorsions, il est de forme gaussienne.



Donc, lorsque les deux contributions sont simultanées, aucune des fonctions précédentes ne donne une bonne approximation de la raie élargie. Une meilleure approche est donnée par la convolution de ces deux fonctions. La courbe formée de cette manière est une courbe de VOIGT [99, 100] pour laquelle les fonctions de GAUSS et de CAUCHY sont des cas limites.

Il est donc possible de décrire un profil de raie symétrique par deux mesures de largeur : la largeur à mi-hauteur  $2\omega$  et la largeur intégrale  $\beta$ . Chaque profil de raie peut donc être représenté par le rapport  $2\omega^h/\beta^h$  pour lequel LANGFORD propose le nom de facteur de forme. Ce facteur aura ainsi la valeur  $2\omega_C/\beta_C = 2/\pi = 0,63662$  pour toutes les fonctions de GAUCHY et  $2\omega_G/\beta_G = (2\ln 2/\pi)^{1/2} = 0,93949$  pour toutes les fonctions de GAUSS.

La fonction de VOIGT aura un facteur de forme  $2\omega_V/\beta_V$  intermédiaire entre ces deux valeurs et une largeur intégrale définie dans le paragraphe précédent par l'équation III.46.

Ainsi, pour chaque valeur de  $k$ , le rapport  $\beta_G^h/\beta_V^h$  peut être calculé à partir de cette équation ou des valeurs tabulées de la fonction  $\operatorname{erfc}(x)$ . LANGFORD [97] a ainsi introduit un tableau dans lequel figurent les valeurs de  $2\omega_V^h/\beta_V^h$ ,  $k$  et  $\beta_G^h/\beta_V^h$  pour  $0 < k < 3,9$ . Nous pouvons vérifier que la fonction de VOIGT est réduite à une gaussienne pour  $k = 0$  ( $2\omega_V^h/\beta_V^h = 2\omega_G^h/\beta_G^h = 0,93949$ ) et tend vers une courbe de CAUCHY quand  $k$  tend vers l'infini ( $2\omega_V^h/\beta_V^h \rightarrow 2\omega_C^h/\beta_C^h = 0,63665$ ).

La largeur intégrale de la composante de CAUCHY,  $\beta_C^h$  et la largeur intégrale de la composante de GAUSS  $\beta_G^h$ , de la fonction de VOIGT représentant le profil de diffraction peuvent se déduire du tableau de LANGFORD.



Pour éviter l'utilisation de tables numériques, DE KEIJSER et al. utilisent les formules suivantes :

$$\beta_C^h / \beta_V^h = a_0 + a_1 (2\omega_V^h / \beta_V^h) + a_2 (2\omega_V^h / \beta_V^h)^2$$

et  $\beta_G^h / \beta_V^h = b_0 + b_1/2 (2\omega_V^h / \beta_V^h - 2/\pi)^{1/2} + b_1 (2\omega_V^h / \beta_V^h) + b_2 (2\omega_V^h / \beta_V^h)^2$

avec :  $a_0 = 2,0207$ ,  $a_1 = -0,4803$  et  $a_2 = -1,7756$

$b_0 = 0,6420$ ,  $b_1/2 = 1,4187$ ,  $b_1 = -2,2043$  et  $b_2 = 1,8706$

La déconvolution du profil standard s'effectue à l'aide des équations III.20 et III.22 suivant que le pic est de GAUSS ou de CAUCHY.

Si nous considérons l'effet de taille, nous obtenons :

$$\beta_C^f = \beta^D = \beta_C^h - \beta_C^g$$

et à l'aide de la formule de SCHERRER, l'équation III.44 permet d'écrire:

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

Dans le cas des microdistorsions :

$$\beta_G^f = \beta^e = \left[ (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2 \right]^{1/2}$$

et l'équation III.45 de STOKES et WILSON devient :

$$e = \frac{\beta^e}{4 \text{tg} \theta}$$



- \*  $\beta^D$  et  $\beta^e$  sont mesurées dans une échelle en degrés  $2\theta$ .
- \* Si nous utilisons la radiation  $K_\alpha$ ,  $\lambda$  et  $\theta$  sont respectivement la longueur d'onde et la position angulaire de la composante  $K_{\alpha 1}$ .

En résumé cette méthode utilise les hypothèses suivantes :

- \* la distribution des tailles de cristallites est représentée par une courbe de CAUCHY, la distribution des microcontraintes par une courbe de GAUSS,
- \* le pic de diffraction est symétrique. Il faut donc soustraire la contribution  $K_{\alpha 2}$ , si nous utilisons la radiation  $K_\alpha$ , dans le cas où la prise de données se fait sans monochromateur avant. Cette hypothèse est le plus souvent approximative en effet la raie standard n'est pas toujours symétrique,
- \* le facteur de forme  $2\omega_V^h/\beta_V^h$  est compris entre 0,63662 et 0,93949

De cette méthode, nous obtiendrons ainsi, des valeurs relatives des tailles de cristallites et des microdistorsions.

Ces valeurs nous permettront d'observer l'évolution de D et de e en fonction de la durée du broyage. Par contre comme le signale LANGFORD, le bruit de fond et la surface des pics doivent être obtenus avec précision du fait qu'une petite erreur sur  $\beta_V^h$  peut donner une erreur importante sur  $\beta_C^f$  et  $\beta_G^f$ , particulièrement si k est grand. Une sous-estimation de 5 % sur la surface, pour  $k = 1$ , conduit à une surestimation pour  $\beta_C^h$  et  $\beta_G^h$  de 15 %.

Pour obtenir une bonne évaluation de  $\beta_V^h$  et  $2\omega_V^h$  nous avons effectué un certain nombre de traitements sur le pic brut, que nous allons développer dans le prochain paragraphe. Nous avons cherché à mettre au point un programme avec lequel le calculateur choisit les valeurs déterminant les limites du pic. Ce programme, écrit en FORTRAN, est utilisé sur un calculateur Digital PDP11/23 et évite les erreurs d'appréciation dues à l'opérateur.



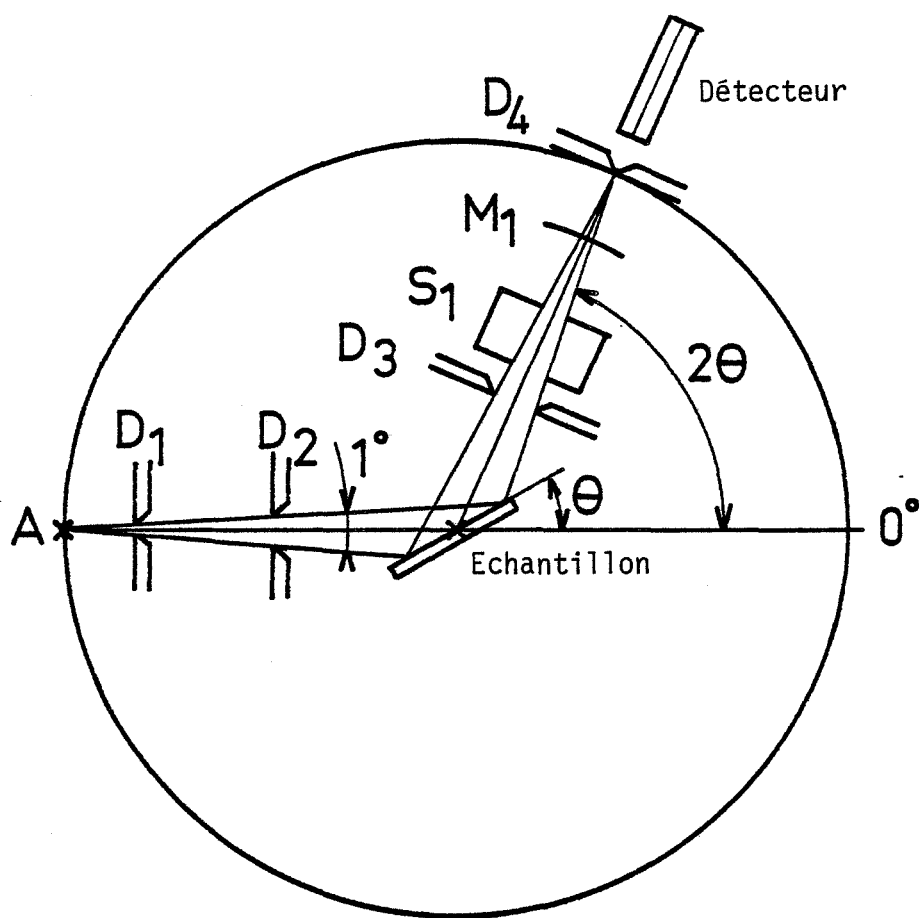


Figure III.5 : Représentation schématique du montage de diffraction des rayons X.

### III.1.2.2 - Analyse du pic de diffraction

#### III.1.2.2.1 - Enregistrement

Les clichés de poudre sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 couplé à un ordinateur PDP11/23 à mémoire étendue de DIGITAL EQUIPEMENT CORPORATION. Ce miniordinateur assure, à la fois, la rotation automatique de l'échantillon et du goniomètre et l'enregistrement du fichier des données de comptage.

Le générateur est équipé d'un tube à anticathode de Cu (40 Kv, 25 mA). Le rayonnement issu du foyer A est limité horizontalement par les diaphragmes  $D_1$  et  $D_2$ , figure III.5. Le deuxième diaphragme  $D_2$  arrête l'intense rayonnement diffus du premier. Le faisceau arrive ainsi sur l'échantillon avec un angle d'ouverture de  $1^\circ$  ( $2\theta$ ). Le diaphragme  $D_3$  sert à réduire une diffusion éventuelle du rayonnement. Une fente de Soller  $S_1$  de  $2^\circ$  ( $2\theta$ ) d'ouverture est montée, devant le monochromateur  $M_1$ , pour limiter verticalement le faisceau. Ce monochromateur arrière, équipé d'un monocristal courbe en graphite, permet la sélection du doublet  $K_\alpha$  et une élimination du rayonnement de fluorescence éventuel de certains échantillons. Le signal utile n'est réduit que de 50 % avec cet appareil. Le diaphragme  $D_4$  du détecteur (ouverture =  $0,15^\circ$  ( $2\theta$ )) favorise le meilleur compromis entre une résolution acceptable et une intensité du faisceau diffracté suffisante.

Nous avons rassemblé dans le tableau III.1 les différentes raies de diffraction, enregistrées avec un pas de comptage de  $0,01^\circ$  ( $2\theta$ ).

#### III.1.2.2.2 - Correction de l'intensité du pic

Dans le cadre de la recherche de la fonction standard (§ III.1.1.1), nous avons énuméré les facteurs ayant une influence sur la géométrie du profil. Maintenant, nous allons examiner les différents fac-

|                                      | d     | $\theta_{\max}$ | AI   | AF   | T  |
|--------------------------------------|-------|-----------------|------|------|----|
| (111) LiF                            | 2,325 | 38,69           | 35,7 | 41,7 | 30 |
| (200) LiF                            | 2,013 | 44,99           | 42   | 48   | 30 |
| (220) LiF                            | 1,424 | 65,49           | 62,5 | 68,5 | 30 |
| (012) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,479 | 25,53           | 23   | 28   | 25 |
| (024) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,740 | 52,55           | 49,9 | 55,1 | 70 |

d = distance interréticulaire (Å)

$\theta_{\max}$  = position théorique du maximum du pic correspondant ° (2 $\theta$ )

AI = angle initial d'enregistrement du pic ° (2 $\theta$ )

AF = angle final d'enregistrement du pic ° (2 $\theta$ )

T = temps de comptage en seconde

Tableau III.1 : Caractéristiques des enregistrements de diffraction des rayons X.

teurs, fonction de l'angle de diffraction, affectant l'intensité de la raie.

Les facteurs suivants ont été recensés par KLUG et ALEXANDER [101] :

- \* le facteur de température de Debye qui traduit le mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre, dû à l'agitation thermique. Nous n'en tiendrons pas compte dans notre étude car GUINIER [102] montre que l'agitation thermique des atomes ne produit aucun élargissement de la raie ;
- \* le facteur de diffusion atomique apparaît quand un atome ne peut être considéré comme étant un point mathématique de l'espace mais possédant une dimension du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des rayons X. Ce facteur n'a une importance que pour l'étude des monocristaux ;
- \* le facteur de structure complète l'espace réciproque en tenant compte du motif du cristal, car le réseau réciproque est indépendant de la nature des atomes constituant ce motif. Ce facteur, indépendant de l'angle de diffraction, n'a aucune influence sur l'élargissement du profil ;
- \* le facteur de multiplicité est le nombre de plans d'indices différents, contribuant à l'intensité d'une raie de diffraction. Comme précédemment, il ne modifie pas le profil de la raie ;
- \* le facteur d'absorption. Dans le cas d'une mesure par réflexion ce facteur est indépendant de l'angle de diffraction, donc il ne peut pas modifier l'allure de la raie ;
- \* les facteurs de polarisation et de Lorentz.

Nous avons négligé les cinq premiers facteurs en considérant que leur influence éventuelle était trop faible pour perturber notre mesure. Par contre, les facteurs de polarisation et de Lorentz, peuvent avoir une influence sur la forme du pic, pour certaines conditions d'enregistrement.



\* le facteur de polarisation,  $P$ , [103] permet de tenir compte de la polarisation du faisceau après diffraction par l'échantillon. Un faisceau de rayons X, d'état de polarisation quelconque, peut être décomposé en deux faisceaux respectivement perpendiculaire et parallèle au plan des rayons incident et diffracté dans les proportions  $k_{\perp}$  et  $k_{//}$  ( $k_{\perp} + k_{//} = 1$ ). L'intensité diffractée est alors :

$$I_e = I_0 (k_{\perp} + k_{//} \cos^2 2\theta) \quad \text{III.48}$$

Or dans notre cas, le faisceau incident n'est pas polarisé, donc :

$k_{\perp} = k_{//} = 1/2$  et la formule III.48 devient :

$$I_e = I_0 \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right)$$

Par contre, nous devons tenir compte de la présence, dans notre montage, d'un monochromateur arrière qui va provoquer une légère polarisation du faisceau. Si  $\alpha$  est l'angle de réflexion du cristal monochromateur, nous obtenons :

$$k_{\perp} = \frac{1}{1 + \cos^2 2\alpha}$$

et

$$k_{//} = \frac{\cos^2 2\alpha}{1 + \cos^2 2\alpha}$$

L'équation III.48 devient :

$$I_e = I_0 \left( \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\alpha} \right) \quad \text{III.49}$$



avec  $P =$  facteur de polarisation

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

\* **Le facteur de Lorentz, L.** [101]. Il permet de connaître l'influence sur l'intensité, de la vitesse angulaire avec laquelle le cristal passe en position de réflexion. Inversement, c'est le temps pendant lequel le cristal est en position de réflexion. Ce temps dépend de l'angle de Bragg et a été calculé par Lorentz. Dans le cas d'une poudre le facteur est de la forme :

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

Dans la plupart des cas les deux facteurs précédents sont associés pour former le facteur de Lorentz-polarisation LP :

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

L'équation III.49 devient ainsi :

$$I_e = I_0 \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{(1 + \cos^2 2\alpha) \sin^2 \theta \cos \theta} \quad \text{III.50}$$

Comme le facteur  $1 + \cos^2 2\alpha$  est indépendant de l'angle de diffraction, il peut être négligé. L'équation III.50 est modifiée de la façon suivante :

$$I_e = I_0 \frac{1 + \cos^2 2\alpha \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$



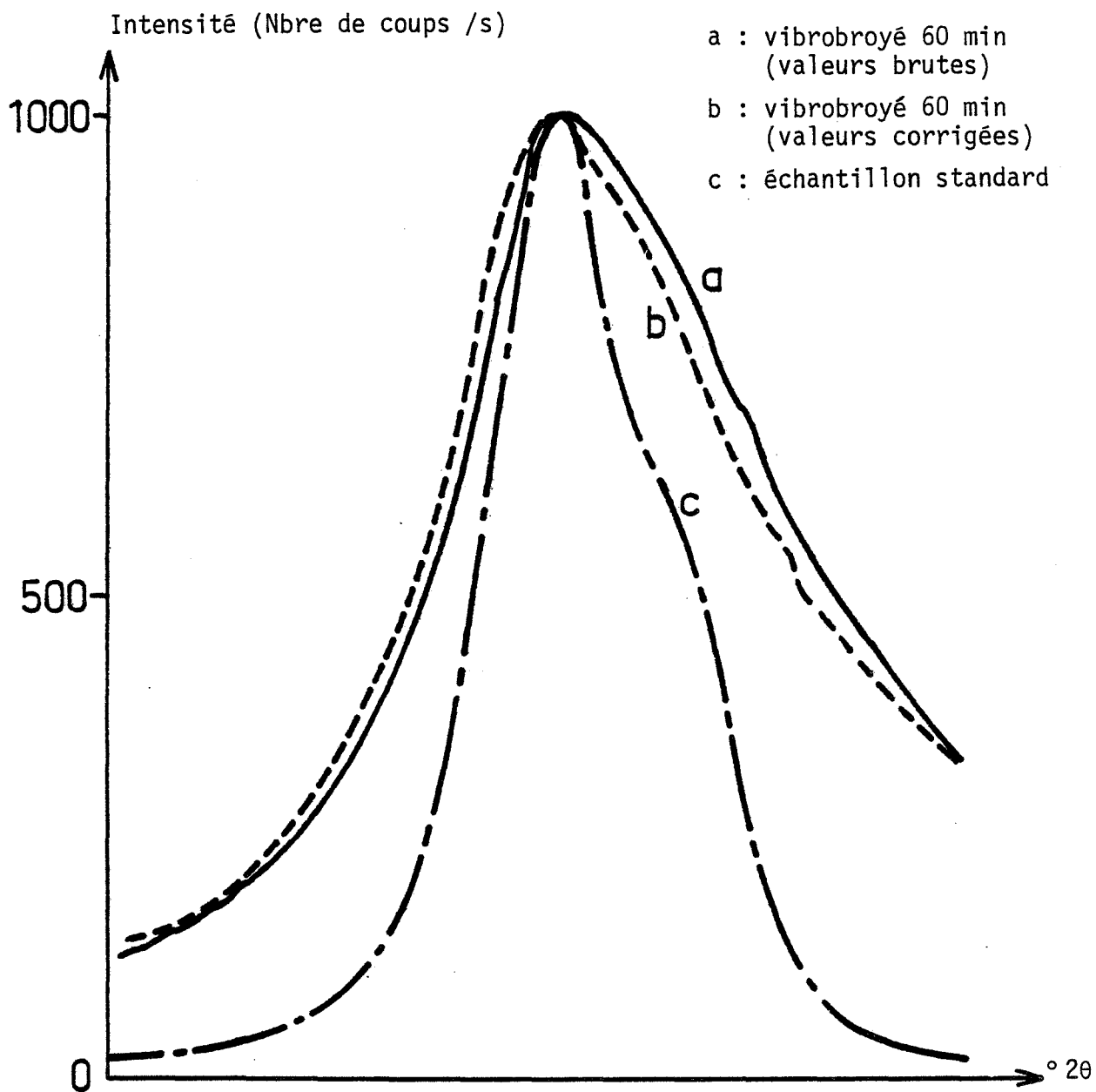


Figure III.6 : Correction de "lorentz-polarisation" (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, raies (024) lissées 9 points).

Pour notre montage, l'angle  $\alpha$  de réflexion sur le cristal monochromateur est de  $13,27^\circ$  ( $2\theta$ ), nous obtenons ainsi :

$$I_e = I_0 \frac{1+2,65 \cdot 10^{-2} \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

L'intensité réelle du profil, sera obtenue en divisant l'intensité du profil expérimental, par :

$$LP = \frac{1+2,65 \cdot 10^{-2} \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

En normalisant les intensités des pics à une valeur de 1000 impulsions pour l'intensité du maximum, nous pouvons comparer les effets de la lorentzpolarisation sur le profil de raies de diffraction.

La figure III.6 met en évidence que cette correction n'a pas d'effets sur la raie (024) de l'alumine standard. Par contre, sur ce même produit broyé 60 min au vibrobroyeur, la modification de la forme du profil est importante et peut avoir une influence sur le résultat final.

Cette correction dite "lorentzpolarisation" effectuée, il nous faut maintenant éliminer le fond continu.

### III.1.2.2.3 - Suppression du fond continu

Pour effectuer cette soustraction nous avons besoin de connaître avec précision les angles AD et AT en  $^\circ$  ( $2\theta$ ), à partir desquels le signal caractéristique de la raie, n'appartient plus au fond continu, figure III.7.

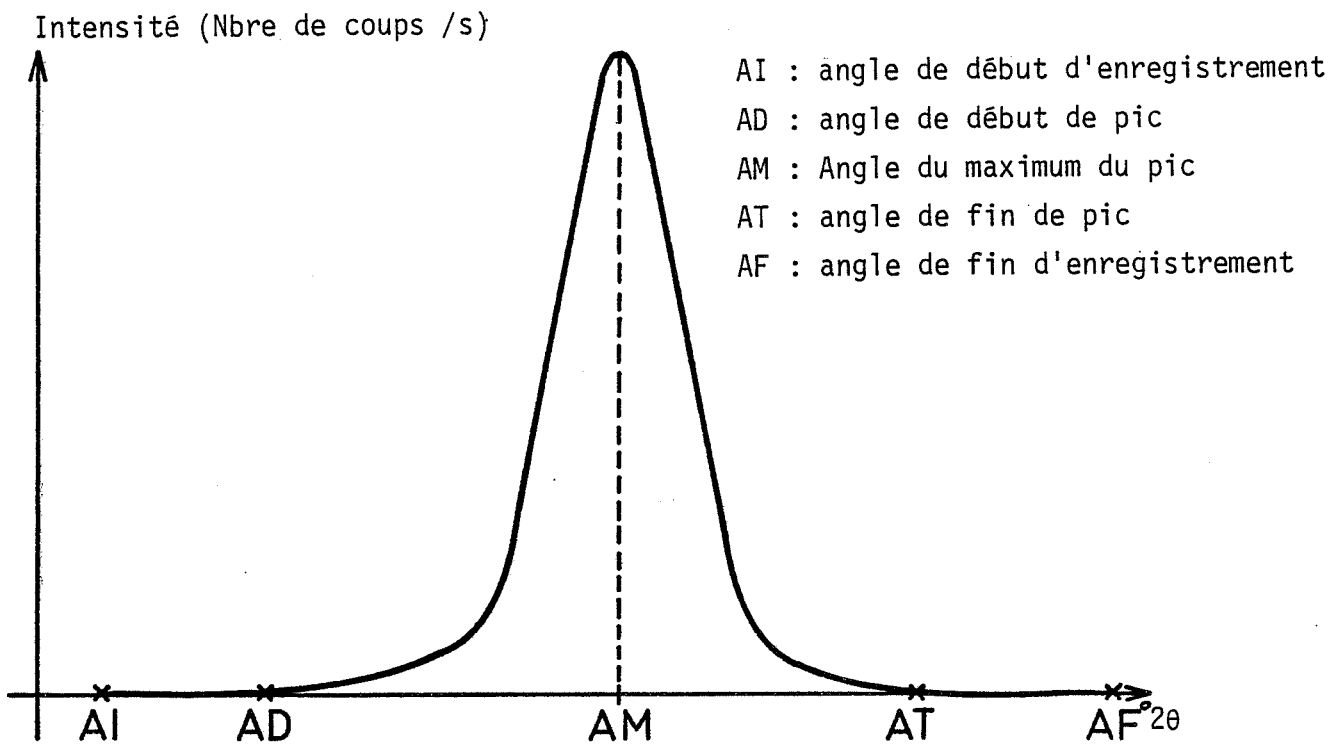


Figure III.7 : Recherche des angles de début (AD) et fin (AT) de pic par la méthode d'écrêtage.

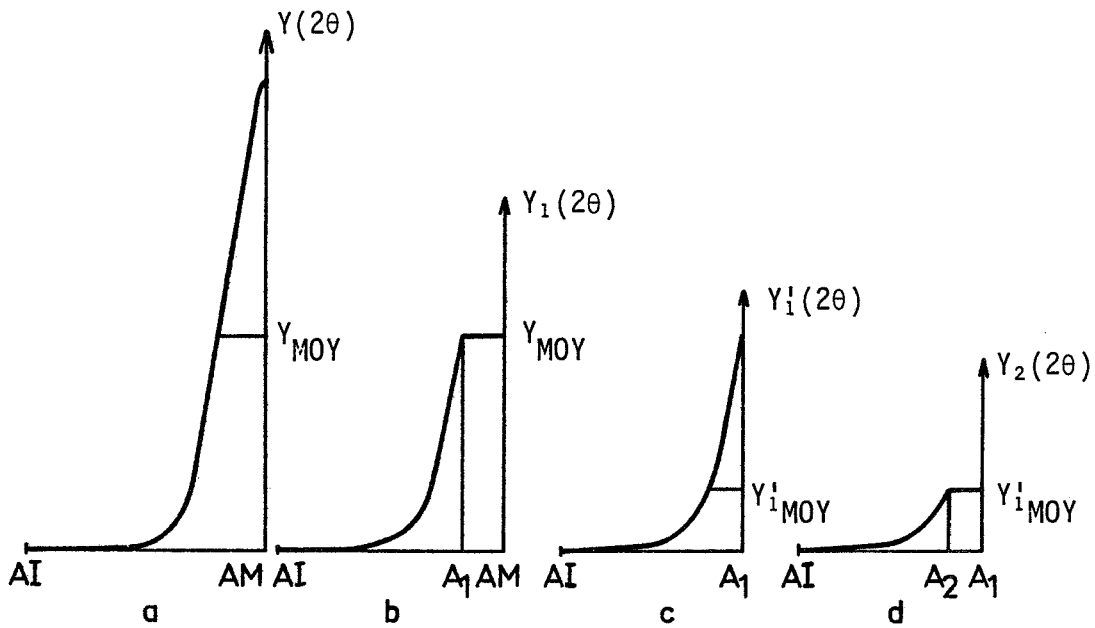


Figure III.8 : Représentation schématique de la méthode d'écrêtage.

Le processus le plus simple est que l'utilisateur introduise lui-même ces deux inconnues dans le programme d'exploitation. Cependant cette méthode est liée à l'appréciation subjective de l'opérateur. Or nous nous sommes fixés comme but, d'avoir un programme automatique qui, à partir des données brutes enregistrées, conduise aux valeurs de la taille des cristallites et de la contrainte sans intervention extérieure au cours du calcul.

Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé un programme d'écrêtage développé par MIGNOT : le pic de diffraction est séparé en deux parties, un premier ensemble constitué des intensités comprises entre les angles AI et AM et un second entre les angles AM et AF. Le raisonnement étant similaire pour les deux ensembles nous n'avons considéré que les points de la partie gauche de la raie situés entre les angles AI et AM, figure III.8 - courbe a.

Nous effectuons une moyenne sur cet ensemble de points  $Y(2\theta)$ , pour obtenir la valeur  $Y_{MOY}$ .

Nous pouvons ainsi tracer une courbe  $Y_1(2\theta)$  répondant aux deux critères suivants :

$$\begin{aligned} & \text{si } Y(2\theta) < Y_{MOY}, \text{ alors } Y_1(2\theta) = Y(2\theta) \\ \text{et} & \text{ si } Y(2\theta) > Y_{MOY}, \text{ alors } Y_1(2\theta) = Y_{MOY} \end{aligned}$$

La courbe  $Y_1(2\theta)$  est schématisée figure III.8 - courbe b.

Soit le point  $A_1$  de la courbe  $Y_1(2\theta)$ ,  $A_1$  est le premier point de cette courbe à avoir comme intensité  $Y_{MOY}$  en partant de AI.

Considérons maintenant la courbe  $Y'_1(2\theta)$ , représentant l'ensemble des points compris entre les angles AI et  $A_1$ , figure III.8 courbe c. Nous effectuons la moyenne de ces intensités pour obtenir la valeur de  $Y'_{1MOY}$ , puis pour tracer une nouvelle courbe  $Y_2(2\theta)$  répondant aux critères précédents, figure III.8 - courbe d.

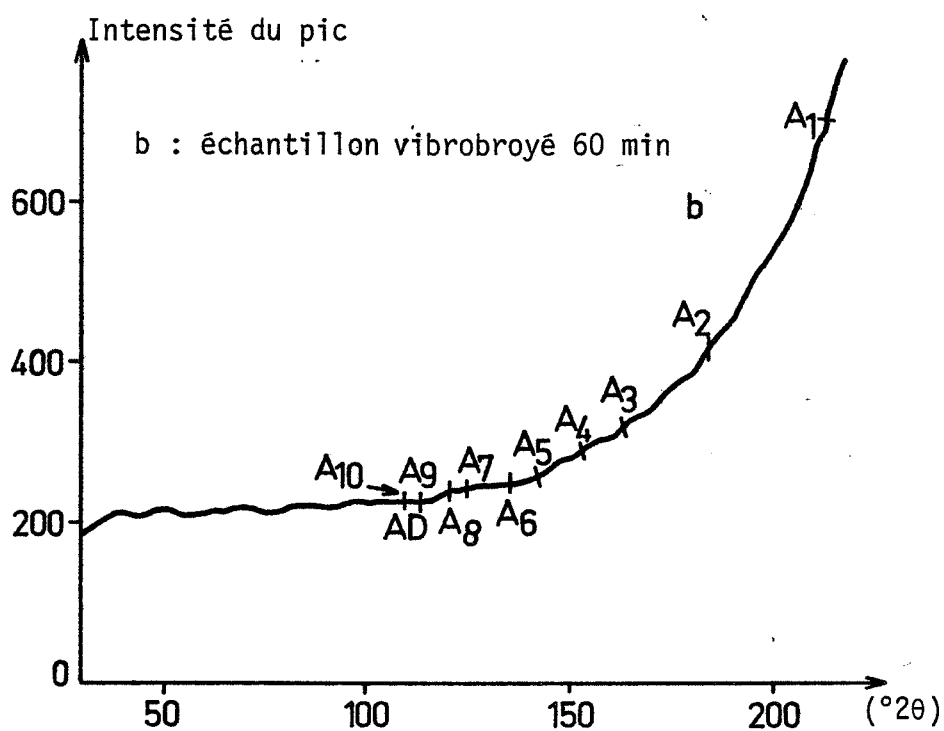
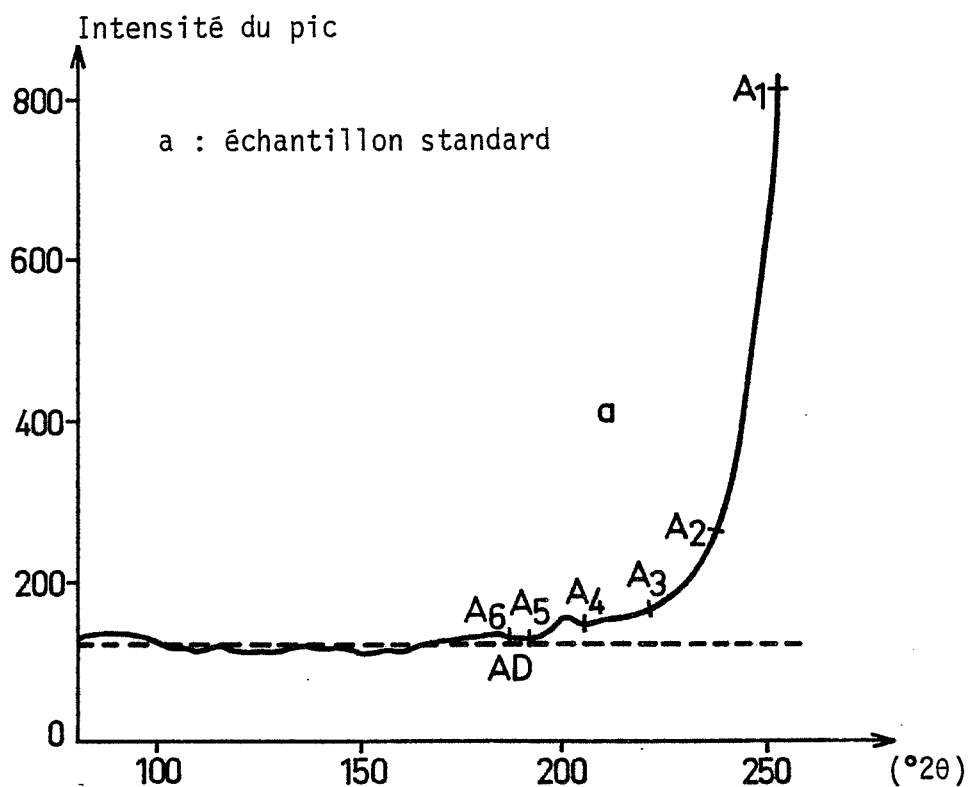


Figure III.9 : Position des points  $A_1, A_2 \dots AD$  au cours de l'écrêtage. ( $Al_2O_3$ , raies (024) non lissées).

Le point  $A_2$  est le premier point de la courbe  $Y_2(2\theta)$  à avoir comme valeur  $Y'_{1MOY}$  en partant de AI.

Considérons les points compris entre AI et  $A_2$  ...

...

L'itération s'arrêtera lorsque nous obtiendrons  $A_N = A_{N-1}$ . En effet, dans ce cas  $Y_{(N-1)MOY}$  n'est plus un nombre représentatif de l'ensemble des points de la courbe mais uniquement du fond continu.

Sur la figure III.9 nous avons représenté la position des  $A_N$  sur des courbes de points bruts, courbe a pour l'alumine standard, courbe b pour le même produit traité 60 min au vibrobroyeur. Nous constatons sur ces deux courbes que les angles AD définis dans les deux cas sont compris à l'intérieur du domaine de définition de la raie. Lors de la désomation du fond continu, il y aura ainsi une troncature du pic.

Pour pallier à cet inconvénient, nous avons introduit un programme de lissage de courbe.

Dans un premier temps nous avons essayé un lissage parabolique, mais ce type de transformation n'est pas adapté pour une raie de diffraction des rayons X et crée une modification trop importante du profil au sommet et aux pieds des pics de diffraction.

Le deuxième programme introduit est un lissage par filtre de Fourier [104]. Les valeurs lissées  $Y_n^*$  sont calculées à partir des données brutes  $Y_n$  par la transformation :

$$Y_n^* = \sum_{k=-m}^m b_k Y_{n-k} \quad \text{III.51}$$

$b_k$  = coefficients de transformation du filtre  
 $2m+1$  = nombre de points de lissage.

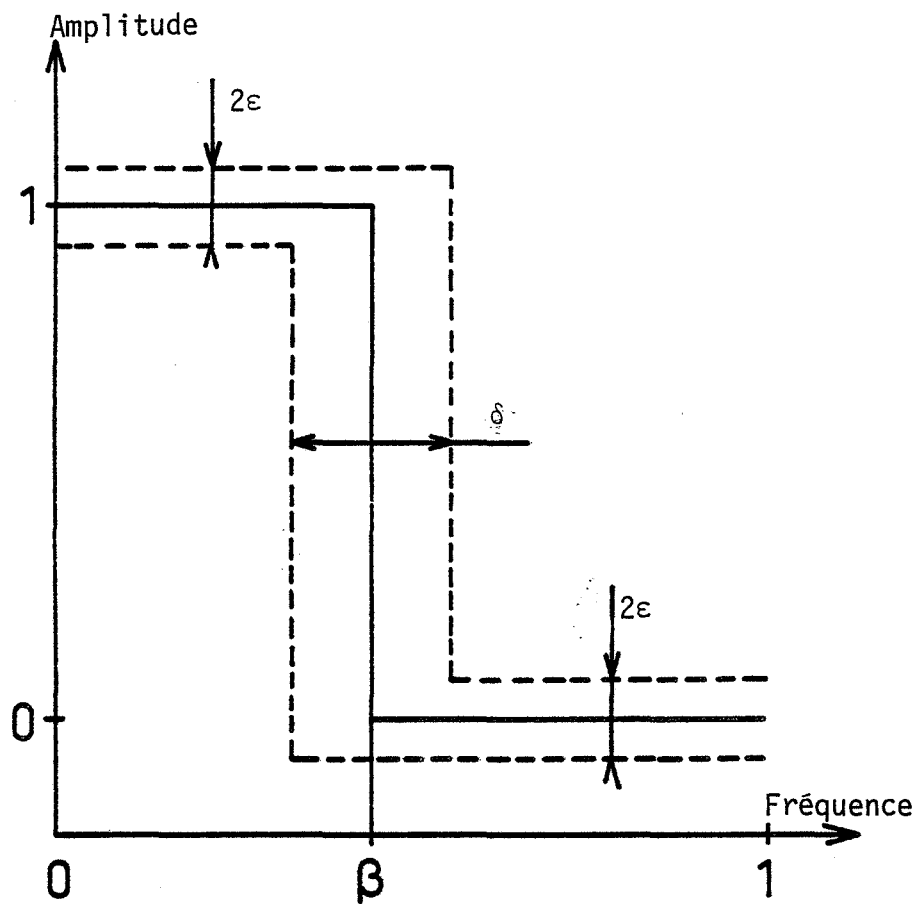


Figure III.10 : Définition des termes  $\epsilon$ ,  $\delta$  et  $\beta$  pour un filtre de Fourier idéal.

Les  $Y_n^*$  obtenus sont des modifications des  $Y_n$  de départ par la série des coefficients du filtre  $\{b_k\}$ . Le problème posé par les filtres est la détermination de la série des facteurs de transformation  $\{b_k\}$  donnant le lissage désiré.

Dans le cas des filtres de Fourier, il faut choisir trois variables  $\epsilon$ ,  $\delta$  et  $\beta$ , figure III.10 :

- avec :  $\epsilon$  = intervalle de tolérance  
 $\delta$  = largeur de la bande de transition  
 $\beta$  = fréquence de coupure

Les coefficients sont alors définis par :

$$b_k = b_{-k} = \frac{\sin \beta k \Pi}{k \Pi} \cdot I_0 \left[ (1 - (k/m)^2)^{1/2} \right]$$

$$k = 1, 2, \dots, m$$

$I_0(x)$  = fonction de Bessel modifiée

$$I_0(x) = 1 + \sum_{k=1}^m \left[ \frac{(x/2)^2}{k!} \right]^2$$

La normalisation des coefficients  $b_k$  est obtenue en divisant chaque terme par :

$$\left( b_0 + 2 \sum_{k=1}^m b_k \right)$$

Ce lissage est très performant et respecte le profil du pic, mais il nécessite, pour chaque analyse, l'utilisation de trois coefficients  $\epsilon$ ,  $\delta$  et  $\beta$  afin d'optimiser l'ajustement. Or comme nous obtenons des profils de formes différentes en fonction du broyage et de la nature





du matériau, pour chaque étude, il nous faut choisir des coefficients différents.

Malgré l'intérêt de ce traitement nous avons abandonné ce lissage au profit d'un programme automatique, respectant la forme du profil et utilisable, sans intervention extérieure, quelle que soit cette forme.

Il a été initialement proposé par SAVITZKY et GOLAY [105] puis modifié par STEINER, TERMONIA et DELTOUR [106].

Les  $Y_n^*$  sont calculés à partir de l'équation III.51 :

$$Y_n^* = \frac{1}{N} \sum_{i=-m}^m b_k Y_{n+1}$$

avec  $N = \sum_{i=-m}^m b_k =$  facteur de normalisation

Il est possible d'obtenir les termes  $\{b_k\}$  en ajustant un polynôme, par la méthode des moindres carrés, à l'ensemble des  $2m+1$  points pris en compte pour le lissage. Les termes  $\{b_k\}$  seront les coefficients de ce polynôme. Utilisons maintenant l'ajustement variable sur tous les points de la courbe. Nous avons l'ensemble de  $l$  points  $Y = f(X)$ , tel que :

|           |           |           |
|-----------|-----------|-----------|
| $X_1$     | $b_1$     | $Y_1$     |
| $X_2$     | $b_2$     | $Y_2$     |
| $\vdots$  | $\vdots$  | $\vdots$  |
| $\vdots$  | $\vdots$  | $\vdots$  |
| $X_{n-3}$ | $b_{n-3}$ | $Y_{n-3}$ |
| $X_{n-2}$ | $b_{n-2}$ | $Y_{n-2}$ |
| $X_n$     | $b_n$     | $Y_n$     |
| $X_{n+1}$ | $b_{n+1}$ | $Y_{n+1}$ |
| $X_{n+2}$ | $b_{n+2}$ | $Y_{n+2}$ |
| $X_{n+3}$ | $b_{n+3}$ | $Y_{n+3}$ |
| $\vdots$  | $\vdots$  | $\vdots$  |
| $\vdots$  | $\vdots$  | $\vdots$  |
| $\vdots$  | $\vdots$  | $\vdots$  |
| $X_l$     | $b_l$     | $Y_l$     |



Si le nombre de points de lissage désiré est 5, nous avons :  
 $m = 2$ . Les coefficients du polynôme sont alors :

$$\{ b_{n-2}, b_{n-1}, b_n, b_{n+1}, b_{n+2} \}$$

La valeur centrale lissée  $Y_n^*$ , est la meilleure valeur à ce point, obtenue par cette méthode, pour le polynôme choisi et pour l'ensemble de points pris en compte.

Cette procédure peut être répétée pour le point  $(n+1)$  en enlevant le premier point  $Y_{n-2} = f(X_{n-2})$  et en ajoutant  $Y_{n+3} = f(X_{n+3})$ . Les coefficients du polynôme seront :

$$\{ b'_{n-1}, b'_n, b'_{n+1}, b'_{n+2}, b'_{n+3} \}$$

L'inconvénient de cette méthode est qu'il faut rechercher un polynôme pour chaque ensemble de  $2m+1$  points, ce qui peut être très long dans certains cas.

L'avantage essentiel de la méthode de SAVITZKY et GOLAY est qu'ils obtiennent des fonctions numériques universelles, dont la convolution, avec le vecteur de données brutes, donne un vecteur lissé.

$$Y_n^* = \frac{1}{N} (f(i) * Y_n)$$

Les coefficients  $\{b_{n,k}\}$  obtenus pour un lissage de  $2m+1$  points, par un polynôme  $f(i)$  de degré  $n$ , sont utilisables quelque soit l'ensemble de  $(2m + 1)$  points, du fait de la forme du polynôme :

$$f(i) = \sum_{k=0}^n b_{n,k} i^k$$

$b_{4,k} \ (0 \leq k \leq m) \ k \in \mathbb{N}$

| $2m+1$ | k | 0    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9     | 10    | 11   | 12   | N     |
|--------|---|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|
| 7      |   | 131  | 75   | -30  | 5    |      |      |      |      |      |       |       |      |      | 231   |
| 9      |   | 179  | 135  | 30   | -55  | 15   |      |      |      |      |       |       |      |      | 429   |
| 17     |   | 883  | 825  | 660  | 415  | 135  | -117 | -260 | -195 | 195  |       |       |      |      | 4199  |
| 25     |   | 4253 | 4125 | 3750 | 3155 | 2385 | 1503 | 590  | -255 | -915 | -1255 | -1122 | -345 | 1265 | 30015 |

avec  $b_{4,k} = b_{4,-k}$

$$N = \sum_{i=-m}^m b_{4,k}$$

= facteur de normalisation

Tableau III.2 : Coefficients de convolution.

avec  $n$  = degré du polynôme  
 $i$  = abscisse des  $(2m+1)$  points considérés, c'est donc un entier pris entre  $-m$  et  $+m$ .  
 $b_{n,k}$  = entiers de convolution

Le critère des moindres carrés implique que l'équation suivante soit résolue en minimisant par rapport à chaque coefficient  $b_{n,r}$  :

$$\frac{\partial}{\partial b_{n,r}} \left( \sum_{i=-m}^m (f(i) - y_i(x))^2 \right) = 0$$

$r$  = indice représentant le nombre d'équations avec  $0 < r < n$ .

Les auteurs obtiennent ainsi un ensemble de  $n+1$  équations de la forme :

$$\sum_{k=0}^{k=n} b_{n,k} S_{r+k} = F_r \quad \text{avec } 0 < r < n \quad \text{III.52}$$

avec :

$$S_{r+k} = \sum_{i=-m}^m i^{r+k}$$

et :

$$F_r = \sum_{i=-m}^m i^r Y_i(x)$$

De ces  $(n+1)$  équations de type III.52, nous obtenons les  $(n+1)$  entiers de convolution.

Pour notre étude, nous avons utilisé un polynôme de degré  $n=4$ . Le tableau III.2 rassemble les coefficients de convolution pour les lissages ayant un nombre de points  $(2m+1)$  égal à 7, 9, 17 ou 25.

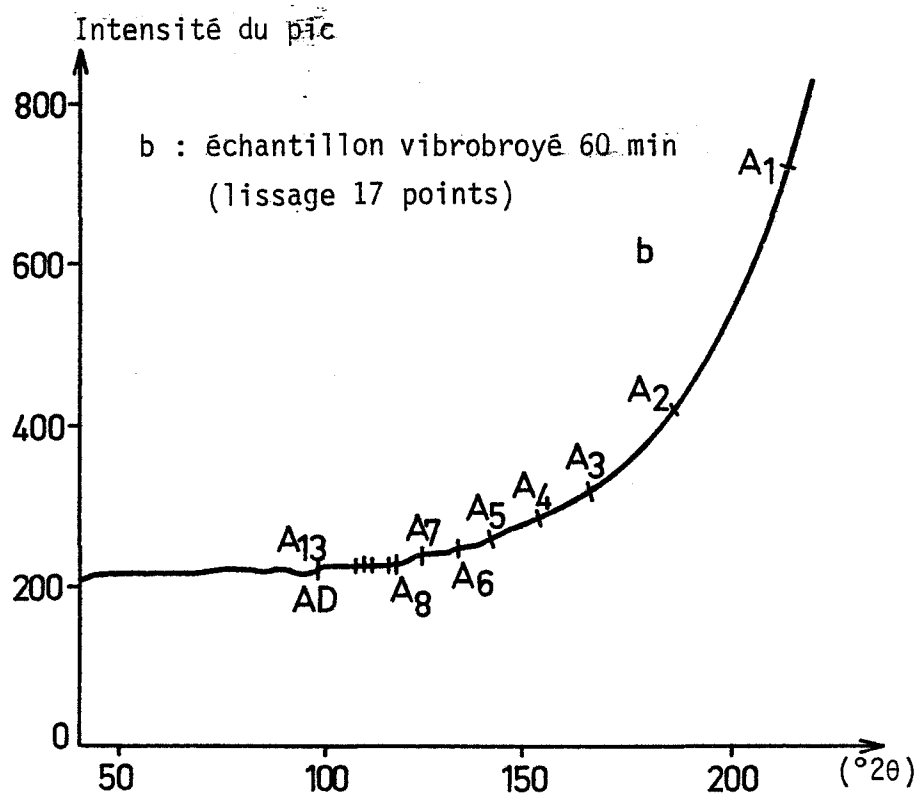
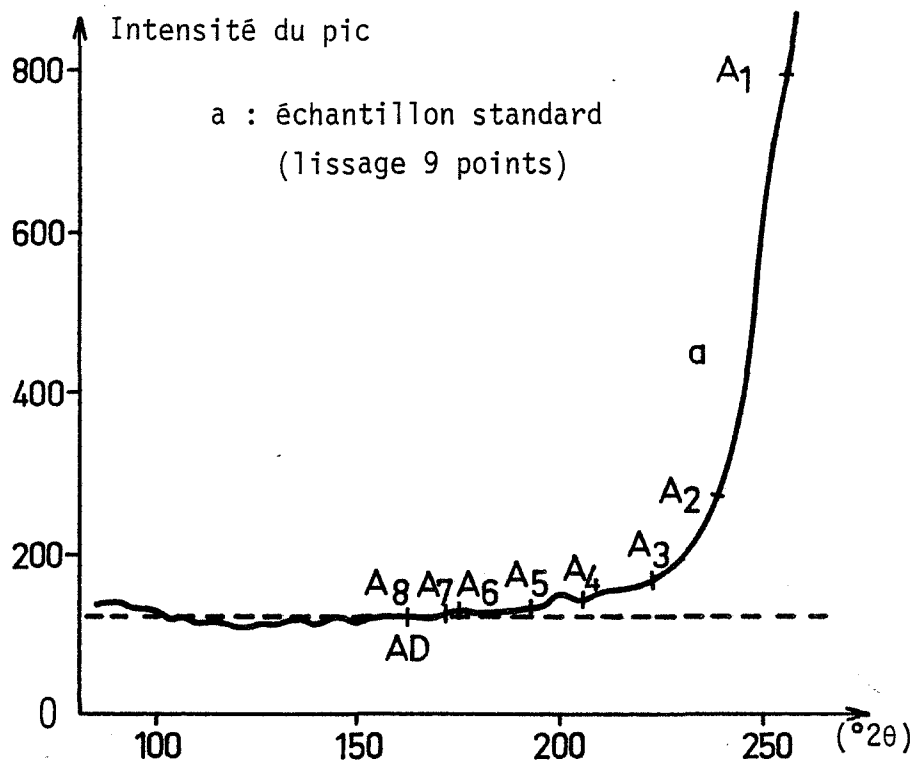


Figure III.11 : Position des points  $A_1, A_2, \dots, AD$  au cours de l'écrêtage ( $Al_2O_3$ , raies (024) lissées).

Figure III.11, nous avons reporté la position du début de pic AD pour des courbes lissées. La courbe a représente la raie de diffraction d'une alumine standard, lissée sur un ensemble de 9 points. La comparaison avec la figure III.9 courbe a nous permet de vérifier l'efficacité du lissage et de comparer les positions respectives des débuts de pic. En effet le lissage, en diminuant certaines oscillations dans le pied du pic, permet une détermination de AD, comme limite de la raie, plus correcte. La courbe b représente la même alumine mais traitée 60 min au vibrobroyeur. Le pic, cette fois-ci, est lissé sur un ensemble de 17 points. Pour cette courbe, le lissage semble moins efficace que pour la raie standard.

Nous avons donc adopté le protocole opératoire suivant :

- \* une raie standard, c'est-à-dire, une raie peu élargie, est lissée automatiquement sur un ensemble de 9 points ;
- \* pour une raie quelconque élargie, nous effectuons pour chaque pic, par exemple, un lissage sur un ensemble de 7 points. Sur ces données lissées, nous refaisons un lissage sur 7 points deux fois de suite. Nous obtenons ainsi trois courbes différentes : une courbe lissée une seule fois sur 7 points, une courbe lissée deux fois sur 7 points et enfin une courbe lissée trois fois sur 7 points. Ceci est réitéré sur des ensembles de 9, 17 et 25 points. Au total nous avons ainsi 12 courbes lissées différemment. Après chaque lissage, nous effectuons l'écrêtage pour déterminer les angles AD et AT et nous calculons la valeur  $(AT-AD)$  qui représente la grandeur du domaine de définition de la courbe. Nous ne gardons en mémoire que la plus grande valeur de  $(AT-AD)$ . Les valeurs AD et AT, ainsi déterminées, seront les angles de début et de fin du pic élargi.

Pour certaines raies mal définies, nous sommes obligés d'effectuer trois fois un lissage sur 25 points, par exemple, pour obtenir la plus grande valeur de  $(AT-AD)$ . Dans ce cas, il est possible que le lissage provoque une modification non négligeable de la forme de la raie. Pour



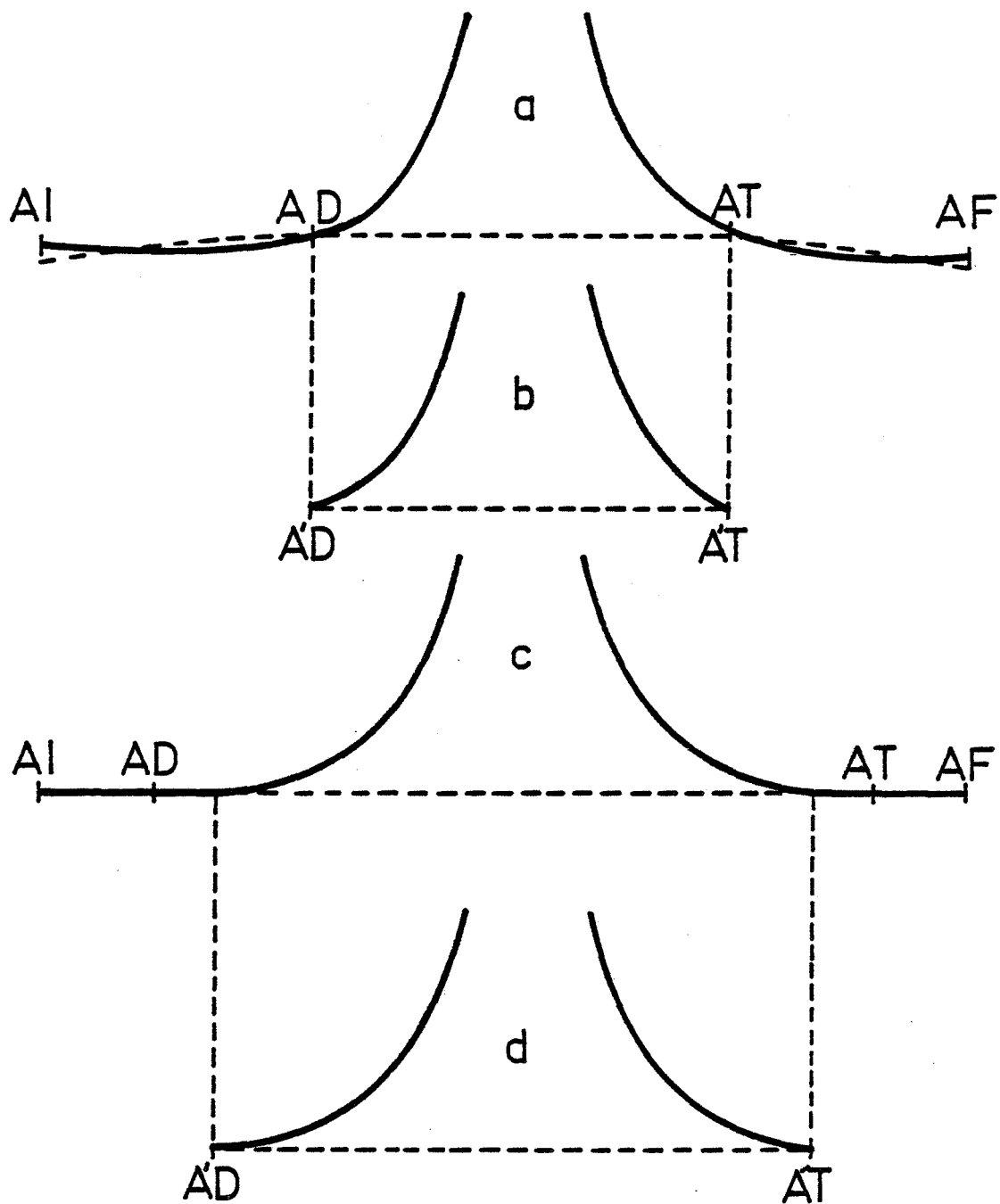


Figure III.12 : Conséquence de l'écrêtage et de la soustraction du fond continu sur la grandeur du domaine de définition du pic.

ne pas fausser les calculs de largeurs de raies ultérieurs, nous reprenons la courbe lissée une seule fois sur 9 points à laquelle nous associons les valeurs AD et AT trouvées précédemment.

Nous avons ainsi déterminé, par écrêtage, le domaine de définition de la raie. Il est donc nécessaire maintenant de trouver une bonne approximation du fond continu pour obtenir le pic seul.

Pour ceci nous avons recherché, par la méthode des moindres carrés, le meilleur polynôme du quatrième degré, passant par les points compris entre les angles AI et AD puis AT et AF. Nous obtenons un polynôme dont les valeurs sont retranchées, point par point, aux intensités  $Y(x)$  du pic.

Avec ces nouvelles valeurs nous devons redéfinir les limites du pic de diffraction.

Examinons l'ensemble des points de la courbe compris entre AI et AM en partant de la valeur initiale AM, dans le sens décroissant des abscisses. Le nouveau point A'D de début de pic est le premier point de cet ensemble à avoir la valeur nulle. Le point A'T est obtenu de façon identique mais en observant les points compris entre AM et AF, dans le sens des angles croissants.

Suivant la position des points AD et AT, calculés précédemment par écrêtage, nous observons deux résultats différents :

- \* si les points AD et AT ont été calculés à l'intérieur du domaine de définition réel du pic, le nouveau domaine (A'T-A'D), obtenu après soustraction du fond continu, sera le même que précédemment, figure III.12 courbes a et b ;
- \* si les points AD et AT ont été calculés à l'extérieur du pic, le nouveau domaine (A'T-A'D) sera plus étroit que le précédent, figure III.12 courbes c et d. Nous obtiendrons ainsi une meilleure image du domaine de définition réel du pic.



Ceci nous permet de constater, que dans notre cas, il est préférable de surestimer légèrement les limites du pic, étant donné que la soustraction du fond continu permet d'obtenir une meilleure approche de ce domaine. Cette surestimation doit cependant rester faible pour ne pas trop réduire les segments de points [AI, AD] et [AT,AF] servant à la définition du fond continu.

Reprenons maintenant la figure III.5. Nous voyons que notre montage de diffraction des rayons X ne comporte pas de monochromateur avant. L'absence de cet élément provoque, sur nos clichés, la superposition des raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  du Cuivre. Ce chevauchement est responsable d'un élargissement instrumental supplémentaire de la raie. C'est en fait la somme de deux clichés, légèrement décalés en abscisse d'un angle  $\Delta\theta$ , l'un effectué avec la raie  $K_{\alpha 1}$  et l'autre avec la raie  $K_{\alpha 2}$ . Pour obtenir la largeur réelle du pic, nous avons choisi une méthode mathématique de séparation du doublet. Cette méthode a été initialement proposée par RACHINGER [107] pour une séparation graphique des deux composantes  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ .

#### III.1.2.2.4 - Correction de RACHINGER

Cette correction repose sur les hypothèses suivantes :

- 1 - le rapport des hauteurs des deux composantes  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  est constant et de valeur connue :

$$\frac{I_{\alpha_1}}{I_{\alpha_2}} = 2$$

- 2 - Le décalage  $\Delta 2\theta$  entre les raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$  est constant.

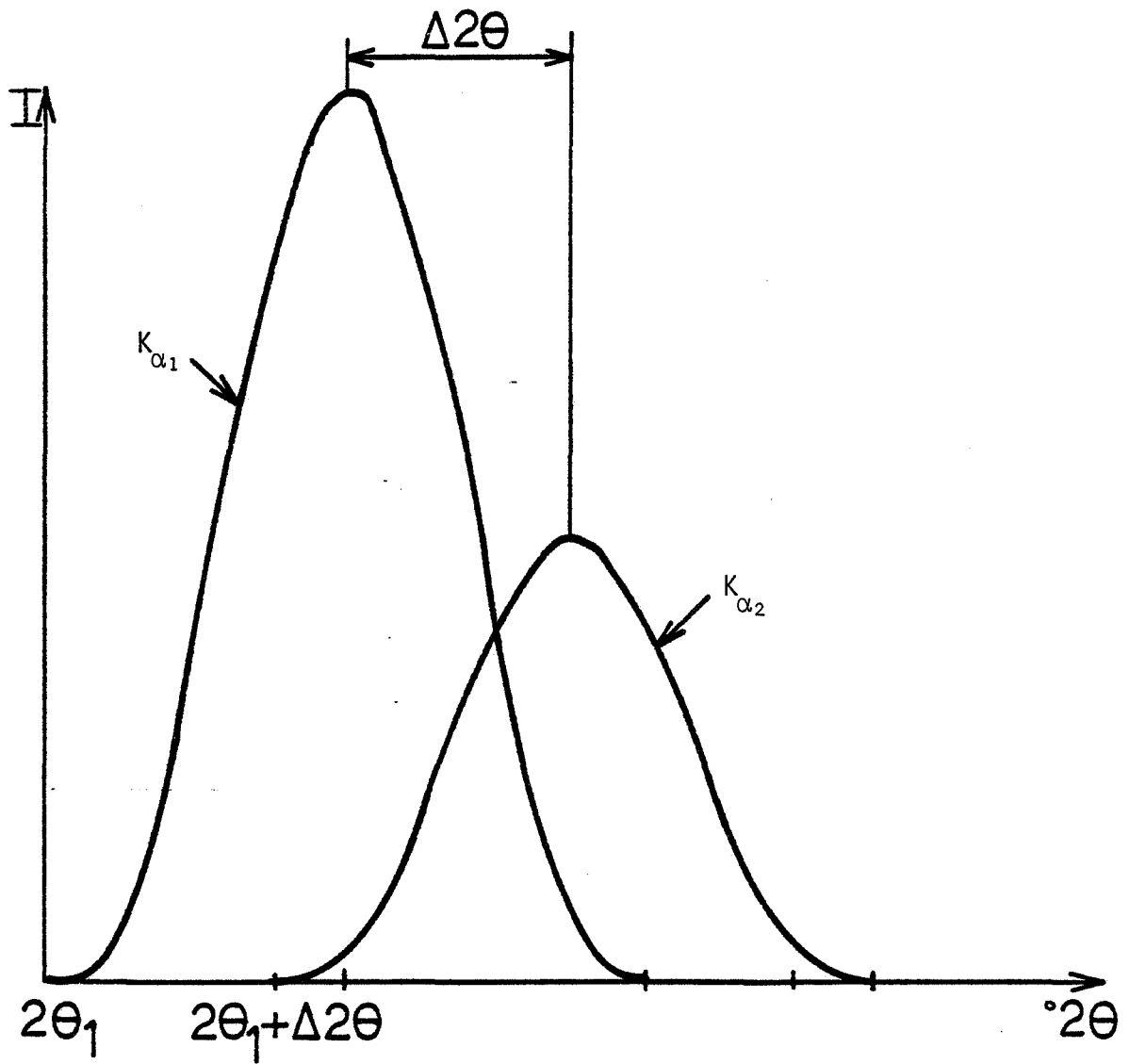


Figure III.13 : Principe de soustraction de la raie  $K_{\alpha 2}$  par la méthode de RACHINGER.

Les composantes  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  peuvent ainsi être représentées successivement par les équations :

$$\begin{aligned} I_{\alpha_1} &= f(2\theta) \\ I_{\alpha_2} &= 1/2 f(2\theta + \Delta 2\theta) \end{aligned}$$

RACHINGER supposait que les deux raies  $K_{\alpha_1}$  et  $K_{\alpha_2}$  étaient homothétiques.

Ces hypothèses impliquent que :

- \* les formes des composantes  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont identiques,
- \* la surface de la composante  $\alpha_1$  est égale aux 2/3 de la surface totale du doublet.

L'intensité de la raie enregistrée peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$\begin{aligned} I(2\theta) &= I_{\alpha_1} + I_{\alpha_2} \\ &= f(2\theta) + 1/2 f(2\theta + \Delta 2\theta) \end{aligned} \quad \text{III.53}$$

Cette équation peut se résoudre graphiquement : soit  $2\theta_1$ , la limite du pied de la raie telle que l'angle  $(2\theta_1 + \Delta 2\theta)$  soit assez éloigné du centre de la raie pour que  $f(2\theta_1 + \Delta 2\theta)$  soit nul, figure III.13 :

ainsi :  $f(2\theta_1) = I(2\theta_1)$

Nous appliquons l'équation III.53, aux angles  $(2\theta_1 + \Delta 2\theta)$ ,  $(2\theta_1 + 2\Delta 2\theta)$ , etc ... Cette équation devient :

$$\begin{aligned} f(2\theta_1 + \Delta 2\theta) &= I(2\theta_1 + \Delta 2\theta) - 1/2 f(2\theta_1 + 2\Delta 2\theta) \\ f(2\theta_1 + 2\Delta 2\theta) &= I(2\theta_1 + 2\Delta 2\theta) - 1/2 f(2\theta_1 + 3\Delta 2\theta) \\ &\dots \\ f(2\theta_1 + n\Delta 2\theta) &= I(2\theta_1 + n\Delta 2\theta) - 1/2 f(2\theta_1 + (n+1)\Delta 2\theta) \\ &\dots \end{aligned}$$

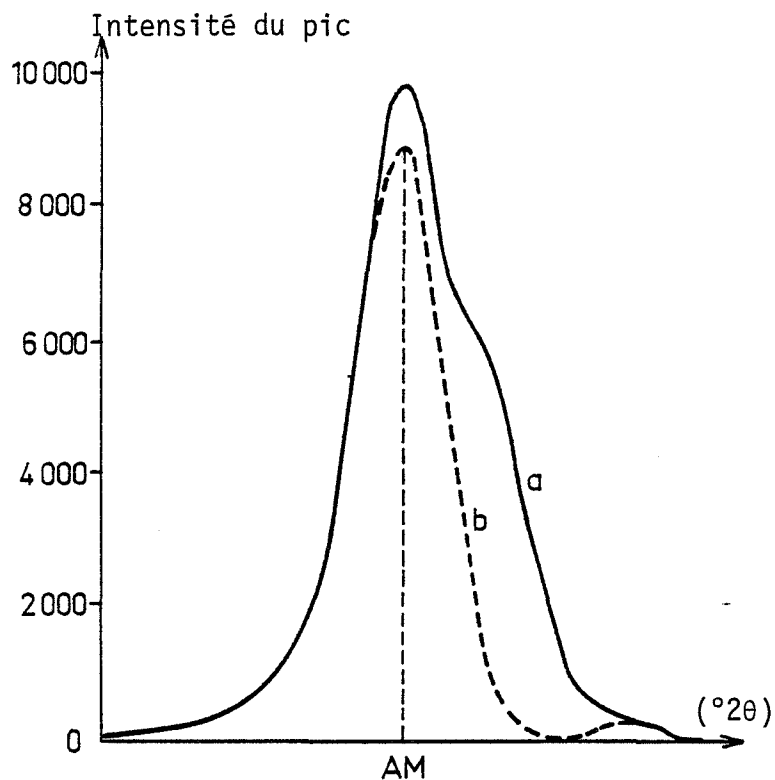


Figure III.14 : Désomation de la raie  $K_{\alpha_2}$  par la méthode RACHINGER pour la raie (024) de l' $Al_2O_3$  standard, lissée 9 points.

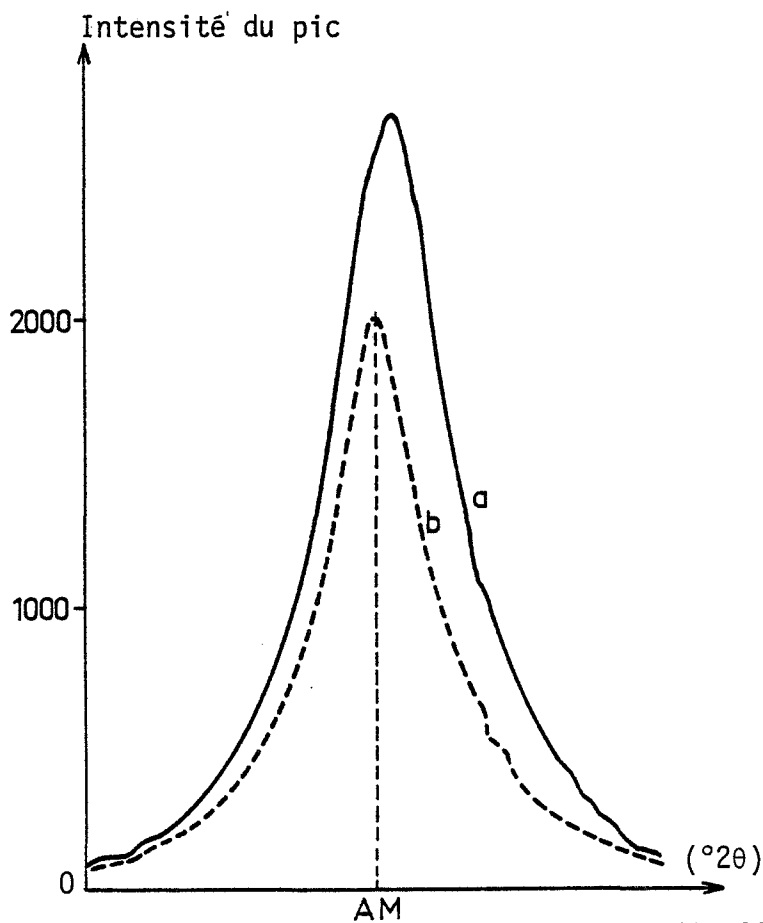


Figure III.15 : Désomation de la raie  $K_{\alpha_2}$  par la méthode de RACHINGER pour la raie (024) de l' $Al_2O_3$  vibro-broyée 60 min, lissée 9 points.

Nous déterminons ainsi l'ensemble de points de la courbe désommée.

L'emploi de la méthode de RACHINGER provoque des oscillations du côté des grands angles du pic. De nombreux auteurs [108, 109, 110] expliquent ces oscillations par des hypothèses erronées sur la similitude de forme et sur le décalage constant des raies  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ .

Nous n'avons pas trouvé actuellement, dans la littérature, de théorie globale permettant de tenir compte des formes différentes des deux raies [111, 112, 113]. Par contre, comme le montrent DELHEZ et MITTEMEIJER [114], les oscillations observées précédemment sont amorties par l'utilisation d'une séparation de doublet  $\Delta\theta$  à dépendance angulaire, les deux raies n'étant plus homothétiques.

La valeur de  $\Delta 2\theta$  en fonction de  $\theta$ , peut être alors calculée à partir de la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

Par différentiation logarithmique, nous obtenons :

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{\cos\theta}{\sin\theta} d\theta$$

$$\text{D'où} = \quad d\theta = \frac{d\lambda}{\lambda} \operatorname{tg}\theta$$

$$\text{et :} \quad \Delta 2\theta = 2 \times \frac{\operatorname{tg}\theta}{\lambda} \times \Delta\lambda$$

Sur les figures III.14 et III.15, nous avons superposé les courbes avant et après désommation de la raie  $K_{\alpha 2}$  par la méthode de RACHINGER, en tenant compte de  $\Delta 2\theta = f(\theta)$ , pour les mêmes matériaux que





précédemment. Nous observons également des oscillations vers les grands angles sur les courbes résultantes. Cependant, elles sont plus importantes pour un matériau standard, que pour un matériau aux raies de diffraction très élargies. Comme nous examinons, dans les deux cas, la même raie (024) de l'alumine, l'écart  $\Delta 2\theta$ , entre les pics  $K_{\alpha 1}$  et  $K_{\alpha 2}$ , est similaire pour les deux courbes. Il ne peut être responsable de la différence d'efficacité de la désomation. Ainsi les différences observées proviennent de l'hypothèse faite sur le rapport des hauteurs. Ce rapport est différent de 2 pour un produit standard, et se rapproche de cette valeur limite pour une raie très élargie.

Nous ne pouvons donc pas actuellement nous affranchir des oscillations introduites par la désomation de la raie  $K_{\alpha 2}$ . De plus, ces distorsions ne sont pas constantes au cours de l'élargissement du pic, nous ne pouvons donc pas les négliger car elles peuvent introduire des erreurs dans la valeur des largeurs intégrales et à mi-hauteur.

En effet, pour calculer ces deux largeurs, nous avons besoin des données ci-dessous :

- \* la hauteur du pic ;
- \* la largeur à mi-hauteur ;
- \* la surface.

Pour les deux premières mesures nous sommes obligés de faire une hypothèse qui semble vérifiée sur les exemples précédents, figure III.14 et III.15. Cette hypothèse est la suivante : les oscillations n'ont pas d'influence sur la fraction du pic située à des angles inférieurs à  $2\theta''$ , figure III.3 courbe a.

Par contre, il est évident que les oscillations ont une grande influence sur le calcul de la surface de la raie. Pour résoudre ce problème nous sommes obligés de faire une approximation : la surface de la raie  $K_{\alpha 1}$  est égale aux deux tiers de la surface du doublet.



L'approximation n'existe pas si nous supposons, comme RACHINGER, que  $\Delta 2\theta$  ne dépend pas de l'angle  $\theta$ . En effet, si nous calculons la surface des pics par la méthode des trapèzes :

$$S_{\alpha 1} + S_{\alpha 2} = S_{\alpha 1+\alpha 2} \quad \text{III.54}$$

$S_{\alpha 1}$  = surface de la raie  $K_{\alpha 1}$

$S_{\alpha 2}$  = surface de la raie  $K_{\alpha 2}$

$S_{\alpha 1+\alpha 1}$  = surface du doublet

$$S_{\alpha 1} = \frac{1}{2} \sum_{J=1}^N [ 2\theta(J+1) - 2\theta(J) ] \times [ Y(J+1) + Y(J) ]$$

$$\begin{aligned} S_{\alpha 2} &= \frac{1}{2} \sum_{J=1}^N [ 2\theta(J+1) - 2\theta(J) ] \times \frac{1}{2} \times [ Y(J+1) + Y(J) ] \\ &= \frac{1}{2} S_{\alpha 1} \end{aligned}$$

L'équation III.54 devient :

$$S_{\alpha 1} + \frac{1}{2} S_{\alpha 1} = S_{\alpha 1+\alpha 2}$$



$$S_{\alpha 1} = \frac{2}{3} \times S_{\alpha 1+\alpha 2}$$

Par contre en supposant que  $\Delta 2\theta = f(\theta)$ , nous commettons une erreur et l'équation III.54 devient :

$$S_{\alpha 1} + S'_{\alpha 2} = S_{\alpha 1+\alpha 2} \quad \text{III.55}$$



$S'_{\alpha 2}$  = nouvelle surface de la raie  $K_{\alpha 2}$  en tenant compte de la déformation introduite par  $\Delta 2\theta = f(\theta)$

$$\text{Or :} \quad \Delta 2\theta = 2 \times \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \times \text{tg}\theta$$

Le terme constant  $2 \times \Delta \lambda / \lambda$  contenu dans  $\Delta 2\theta$ , n'introduit pas de déformation du pic et peut donc être supprimé, nous obtenons ainsi :

$$\Delta 2\theta = \text{tg}\theta$$

et :

$$S'_{\alpha 2} = \frac{1}{2} \times \sum_{J=1}^N [ 2\theta(J+1) + \Delta 2\theta(J+1) - 2\theta(J) - \Delta 2\theta(J) ] \times \frac{1}{2} \times [ Y(J+1) + Y(J) ]$$

$$= \frac{1}{4} \times \sum_{J=1}^N [ 2\theta(J+1) - 2\theta(J) ] \times [ Y(J+1) + Y(J) ]$$

$$+ \frac{1}{4} \times \sum_{J=1}^N [ \text{tg}\theta(J+1) - \text{tg}\theta(J) ] \times [ Y(J+1) + Y(J) ]$$

$$= \frac{1}{2} \times S_{\alpha 1} + \frac{1}{4} \times T(\theta)$$

avec  $T(\theta)$  = erreur d'approximation

$$T(\theta) = \sum_{J=1}^N [ \text{tg}\theta(J+1) - \text{tg}\theta(J) ] \times [ Y(J+1) + Y(J) ]$$

L'équation III.55 devient :

$$S_{\alpha 1} + \frac{1}{2} \times S_{\alpha 1} + \frac{1}{4} \times T(\theta) = S_{\alpha 1 + \alpha 2}$$



$$\Rightarrow \boxed{S_{\alpha 1} = \frac{2}{3} \times S_{\alpha 1 + \alpha 2} - \frac{1}{6} \times T(\theta)}$$

Calculons le pourcentage d'erreur P(%) introduit en négligeant le terme T(θ) :

$$P(\%) = \frac{\frac{1}{6} T(\theta)}{S_{\alpha 1}} \times 100$$

Pour la raie standard nous obtenons :

$$P_s(\%) = 2,375 \%$$

Pour la raie élargie :

$$P_e(\%) = 2,377 \%$$

Ce résultat nous montre que l'erreur est importante en absolu, mais qu'elle ne varie pratiquement pas avec l'élargissement. Comme nous étudions toujours l'évolution d'un pic en fonction de la durée du broyage, l'erreur commise sur la surface est constante.

Or nous savons que la méthode de DE KEIJSER et al donne des résultats relatifs. Donc quelque soit l'élargissement d'un pic, l'approximation peut être adoptée.

Elle introduit cependant une restriction : nous ne pouvons plus comparer les résultats obtenus pour deux raies situées à des angles différents.





\*

\* \*

La valeur des largeurs intégrales  $\beta$  et à mi-hauteur  $2\omega$  de la raie nous permet de calculer le facteur forme  $2\omega/\beta$  caractéristique de la raie selon LANGFORD.

En résumé, pour obtenir ce facteur de forme nous avons effectué les traitements suivants sur le pic de diffraction :

- \* la correction dite de "lorentz-polarisation". Celle-ci ne peut être négligée pour les pics situés aux grands angles ou très élargis ;
- \* la recherche des limites de la raie (écrêtage). C'est l'un des points les plus importants pour la définition du pic. La précision avec laquelle sera effectuée cette recherche aura une forte influence sur la validité du résultat final ;
- \* le lissage. Il doit amortir les imperfections de la statistique de comptage sans modifier la forme du profil ;
- \* la soustraction du fond continu. Elle est déterminée par la nature du polynôme d'ajustement et son efficacité dépend des deux traitements précédents ;
- \* le calcul de la surface du pic. Il doit être effectué à ce niveau à cause de l'imprécision apportée par la désomation du pic  $K_{\alpha 2}$  ;
- \* la correction de RACHINGER. Cette opération demanderait à être optimisée ;
- \* le calcul de la hauteur et de la largeur intégrale.

Une fois ces opérations terminées, la connaissance du facteur de forme  $2\omega/\beta$ , des raies élargies et standard, permet d'obtenir aisément la taille des domaines de diffraction cohérents et les microdistorsions par la méthode de DE KEIJSER et al.

Pour vérifier cette hypothèse, nous n'avons effectué les traitements précédents que pour un nombre restreint d'échantillons. Sur les

| N° | Matériau                       | Traitement         | Echantillonnage      | Raie  | $(2\omega/\beta)_{MOY} \pm \sigma(2\omega/\beta) (\%)$ |
|----|--------------------------------|--------------------|----------------------|-------|--------------------------------------------------------|
| 1  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Standard           | Dépôt sur vaseline   | (012) | 0,828 ± 0,021 (2,5)                                    |
| 2  |                                | "                  | "                    | (024) | 0,834 ± 0,010 (1,2)                                    |
| 3  |                                | "                  | Dépôt dans empreinte | (024) | 0,825 ± 0,006 (0,7)                                    |
| 4  |                                | Broyé 5 min Aurec  | Dépôt dans empreinte | "     | 0,757 ± 0,019 (2,5)                                    |
| 5  |                                | " 30 min "         | " " "                | "     | 0,658 ± 0,011 (1,7)                                    |
| 6  |                                | " 60 min "         | " " "                | "     | 0,697 ± 0,007 (1,0)                                    |
| 7  | LiF                            | Standard           | " " "                | (111) | 0,869 ± 0,012 (1,4)                                    |
| 8  |                                | "                  | " " "                | (200) | 0,872 ± 0,013 (1,5)                                    |
| 9  |                                | Broyé 30 min Dang. | " " "                | (111) | 0,818 ± 0,009 (1,1)                                    |
| 10 |                                | " " " "            | " " "                | (200) | 0,810 ± 0,006 (0,7)                                    |

*Figure III.3 : Incertitudes sur la mesure du facteur de forme.*

résultats obtenus, nous avons effectué un calcul d'incertitude qui nous a aidé à déterminer les conditions expérimentales optimales et à choisir les raies de diffraction à analyser.

### III.1.2.3 - Optimisation de la méthode expérimentale

Les calculs sont effectués sur les valeurs du facteur de forme  $2\omega/\beta$ , pour nous permettre de séparer les erreurs dues à la définition du pic de celles inhérentes à la méthode de séparation.

Les incertitudes sont calculées à partir de l'écart type  $\sigma(X)$  défini par la façon suivante :

$$\sigma(X) = \sqrt{\frac{\sum_{I=1}^N | X_{MOY} - X(I) |}{N - 1}}$$

Avec :        N        = nombre de valeurs prises en compte  
                              (dans notre cas N = 5)

$X_{MOY}$  = moyenne de l'ensemble des valeurs

$$= \frac{1}{N} \sum_{I=1}^N X(I)$$

Le calcul du pourcentage d'erreur nous permet de faire des comparaisons entre les résultats obtenus. Ces derniers sont présentés de la façon suivante :

$$2\omega/\beta = (2\omega/\beta)_{MOY} \pm \sigma(2\omega/\beta) \left( \frac{\sigma(2\omega/\beta)}{(2\omega/\beta)_{MOY}} \times 100 \right)$$

et résumés dans le tableau III.3.



Lors de la présentation de la séparation des effets de taille et des microdistorsions par la méthode de WARREN-AVERBACH, nous avons obtenu l'équation III.32 suivante :

$$F(n,1) = A^D(n) \times A^E(n,1)$$

Ainsi avec la connaissance de deux harmoniques il est possible de séparer les deux effets sachant que  $A^D$  ne dépend que de  $n$  alors que  $A^E$  dépend de  $n$  et de l'ordre  $l$  de la diffraction.

D'où :

$$F(n,1) = A^D(n) \times A^E(n,1)$$
$$F(n,2) = A^D(n) \times A^E(n,2)$$

Ainsi l'effet de taille se traduit de façon identique sur les profils des deux harmoniques.

Les calculs N°1 et 2 du tableau III.3, effectués sur les résultats de deux harmoniques (012) et (024) d'un standard alumine, montrent que le facteur de forme est identique pour les deux raies, aux erreurs expérimentales près. Ceci nous permet de conclure que le standard est exempt de contraintes.

De plus, l'incertitude sur la mesure de la raie (024) étant plus faible que pour la raie (012) nous avons opéré uniquement avec la deuxième harmonique.

Deux méthodes ont été employées pour le dépôt des solides à analyser sur le porte-échantillon :

- \* La première consiste à étaler la poudre sur un film de vaseline permettant ainsi l'utilisation d'une faible quantité de produit sans introduire d'orientation préférentielle ;
- \* Dans la seconde les particules sont déposées dans une empreinte réalisée dans le porte-échantillon. Cette méthode nécessite une quantité plus importante de poudre et peut favoriser une direction particulière par tassement du solide.

| N° | Matériau                       | Traitement   | Raie  | D <sub>MOY</sub> ± σ(D) (%) | ε <sub>MOY</sub> ± σ(ε) (%)                         |
|----|--------------------------------|--------------|-------|-----------------------------|-----------------------------------------------------|
| 11 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5 min Aurec  | (024) | 1600(Å) ± 300(Å) (18,7%)    | 0                                                   |
| 12 |                                | 30 min "     | "     | 323(Å) ± 16(Å) (4,9%)       | 0                                                   |
| 13 |                                | 60 min "     | "     | 223(Å) ± 6(Å) (2,7%)        | 16,6.10 <sup>-4</sup> ± 1,6.10 <sup>-4</sup> (9,6%) |
| 14 | LiF                            | 30 min Dang. | (111) | 853(Å) ± 80(Å) (9,4%)       | 20,1.10 <sup>-4</sup> ± 1,9.10 <sup>-4</sup> (9,5%) |
| 15 |                                | 30 min "     | (200) | 608(Å) ± 45(Å) (7,4%)       | 26,3.10 <sup>-4</sup> ± 1,3.10 <sup>-4</sup> (4,9%) |

Tableau III.4 : Incertitudes sur la mesure de la taille des cristallites et sur les microdistorsions.

L'examen des essais N°2 et 3 (tableau III.3) montre que la seconde méthode, que nous utiliserons désormais donne une meilleure précision.

Les essais N°7 et 8 réalisés avec le fluorure de lithium standard, révèlent le comportement isotrope de ce solide dans les directions (111) et (200) pour l'élargissement dû à l'appareillage.

L'incertitude des mesures de l'alumine broyée (essais 4, 5 et 6, tableau III.3) est plus importante que celle calculée sur le produit standard contrairement au fluorure de lithium (essais 9 et 10).

Il faut noter que la précision, dans le cas de l'alumine, s'améliore avec l'élargissement de la raie.

La connaissance des facteurs de forme ainsi que l'incertitude sur leur mesure pour des matériaux standards et broyés, nous ont permis d'effectuer un calcul d'écart type sur la taille des cristallites et sur les microcontraintes.

Les résultats (tableau III.4), nous donnent les limites d'analyse de cette méthode, en tenant compte du traitement spécifique que nous avons effectué sur les raies, et en sachant que le nombre d'échantillons étudiés est faible. Si, nous nous fixons comme critère une erreur inférieure à 10 %, nous obtenons une taille limite supérieure de 1000 à 1100 Å pour les cristallites et une limite inférieure de contrainte décelable de l'ordre de  $20 \cdot 10^{-4}$ .

L'examen des résultats obtenus d'une part sur le facteur de forme, d'autre part sur les tailles et sur les microdistorsions indique avec quel soin nous devons analyser la raie de diffraction. Une excellente précision sur le facteur de forme (inférieure à 0,7 % pour l'alumine standard et 2 % pour l'alumine broyée) est indispensable pour obtenir une erreur inférieure à 10 % sur la taille des cristallites.





Dans le cas du fluorure de lithium broyé dangoumau (essais 14 et 15, tableau III.3) nous constatons un comportement anisotrope de ce solide vis-à-vis de la taille des cristallites et des microcontraintes, contrairement au produit standard.

\*  
\* \*

Ces essais nous ont permis de déterminer les limites d'utilisation de la méthode et les précautions à prendre pour le calcul du facteur de forme afin d'obtenir des résultats fiables.

#### III.1.2.4 - Résultats expérimentaux

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- \* tube à anticathode de Cu (40 KV, 25 mA) ;
- \* pas de comptage de  $0,01^\circ$  ( $2\theta$ ) ;
- \* temps de comptage : 30 s pour  $(111)_{LiF}$ ,  
30 s pour  $(200)_{LiF}$ ,  
70 s pour  $(024)_{Al_2O_3}$  ;
- \* plage d'enregistrement de  $6^\circ$  ( $2\theta$ ) centrée sur le sommet théorique de la raie ;
- \* dépôt de la poudre dans une empreinte.

Les broyeurs utilisés sont le vibrobroyeur Aurec et le broyeur dangoumau. Les effets du broyeur planétaire étant voisins, du point de vue triboémissif, à ceux obtenus avec le broyeur dangoumau, nous n'avons pas jugé utile d'employer cet appareil.

Pour chaque durée de traitement, nous avons effectué la moyenne sur trois échantillons différents pour obtenir un résultat représentatif de l'ensemble de la poudre.

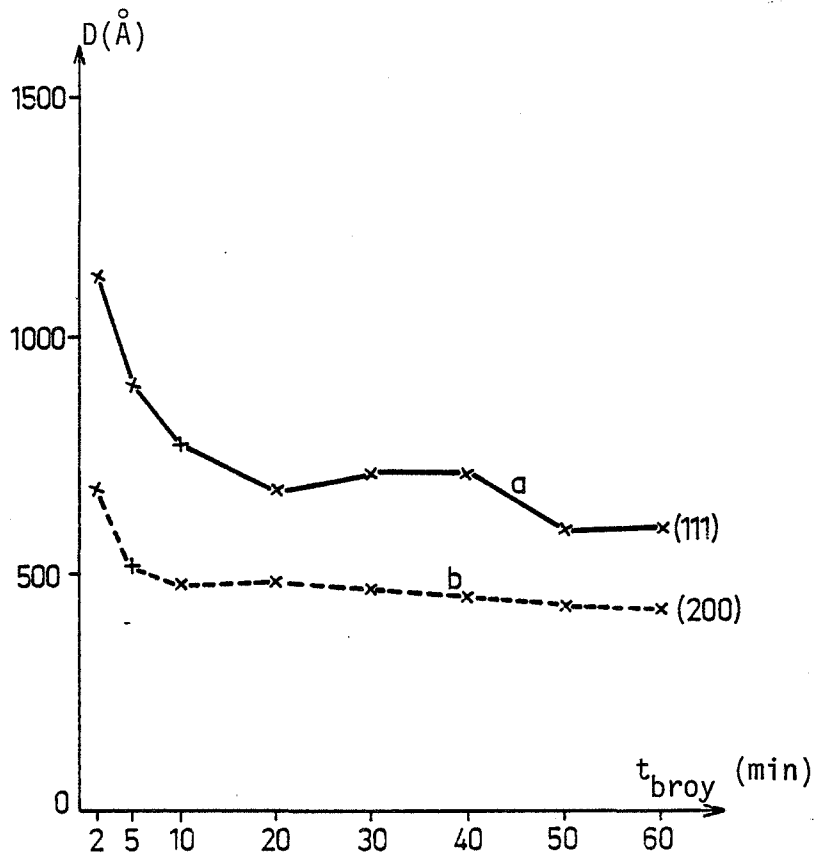


Figure III.16 : Evolution de la taille des cristallites du LiF vibrobroyé en fonction de la durée du broyage.

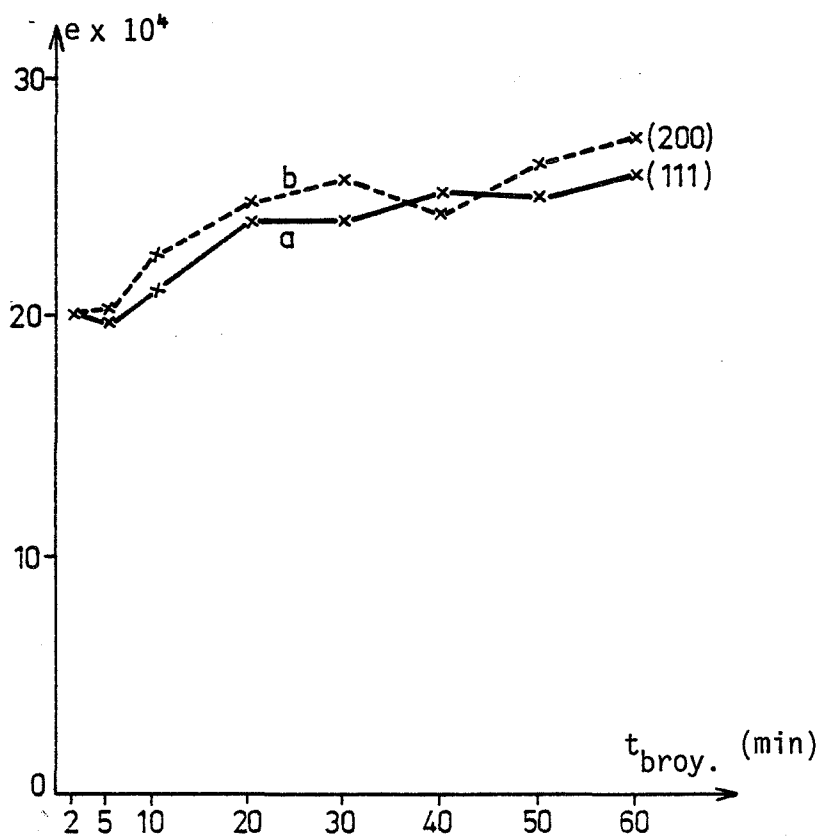


Figure III.17 : Evolution des microdistorsions du LiF vibrobroyé en fonction de la durée du broyage.

Les standards ont été obtenus par chauffage d'une partie de la poudre à broyer. Dans le cas de l'alumine, les particules sont portées deux fois à 750 °C avec des paliers de 3 h, alors que le LiF est porté deux fois à 400°C avec des paliers de 2 h.

#### III.1.2.4.1 - Le fluorure de lithium

Avec le **vibro broyeur**, l'évolution de la taille des cristallites est monotone décroissante, figure III.16. La valeur minimale est de l'ordre de 600 Å dans la direction (111), courbe a et de 420 Å dans la direction (200), courbe b.

Les microcontraintes augmentent régulièrement dans les deux directions (111) et (200). Elles ont une valeur maximale respectivement de  $26.10^{-4}$ , figure III.17 courbe a et de  $27,5.10^{-4}$ , courbe b, en fin de broyage.

Avec le broyeur **dangoumau**, les tailles n'atteignent pas des valeurs aussi faibles que précédemment, figure III.18. Dans la direction (111), la dimension des cristallites est de l'ordre de 800 Å, courbe a et dans la direction (200), elle est de 550 Å, courbe b, après 60 min de comminution.

Dans le cas du vibrobroyeur, la valeur des microcontraintes était similaire dans les deux directions cristallographiques étudiées. Avec le broyeur dangoumau, elles sont plus importantes dans la direction (200), ( $29.10^{-4}$ ), que dans la direction (111), ( $22.10^{-4}$ ), figure III.19 (courbes a et b).

De ces résultats nous pouvons donner les conclusions suivantes :

- \* le vibrobroyeur est l'appareil le plus efficace. L'effet de cet appareil sur le fluorure de lithium se traduit par une

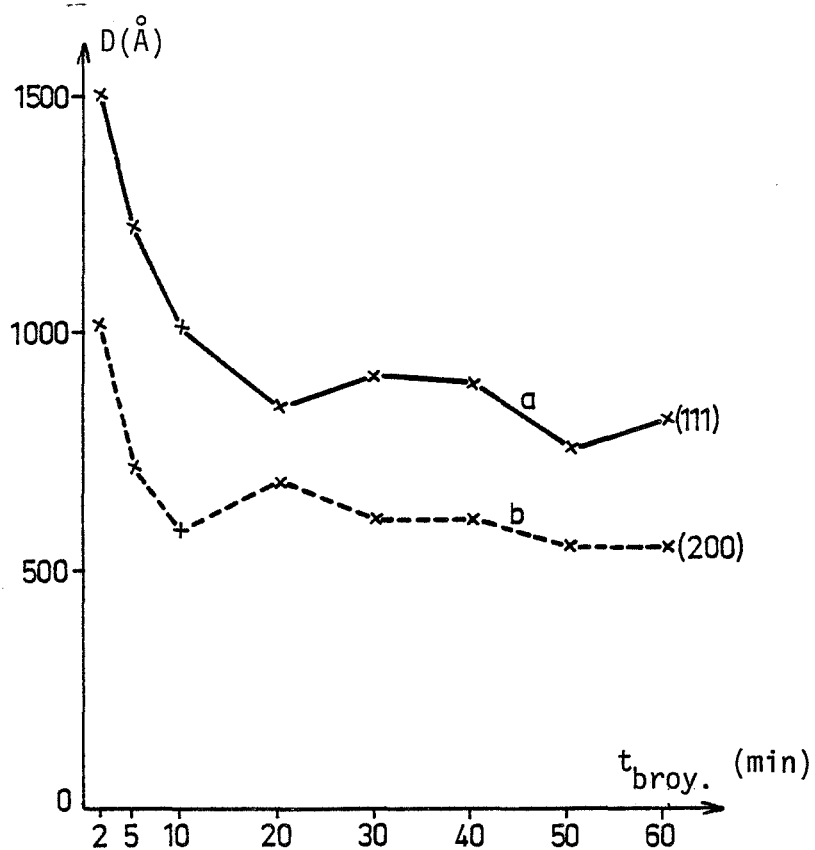


Figure III.18 : Evolution de la taille des cristallites du LiF broyé dangoumau en fonction de la durée du broyage.

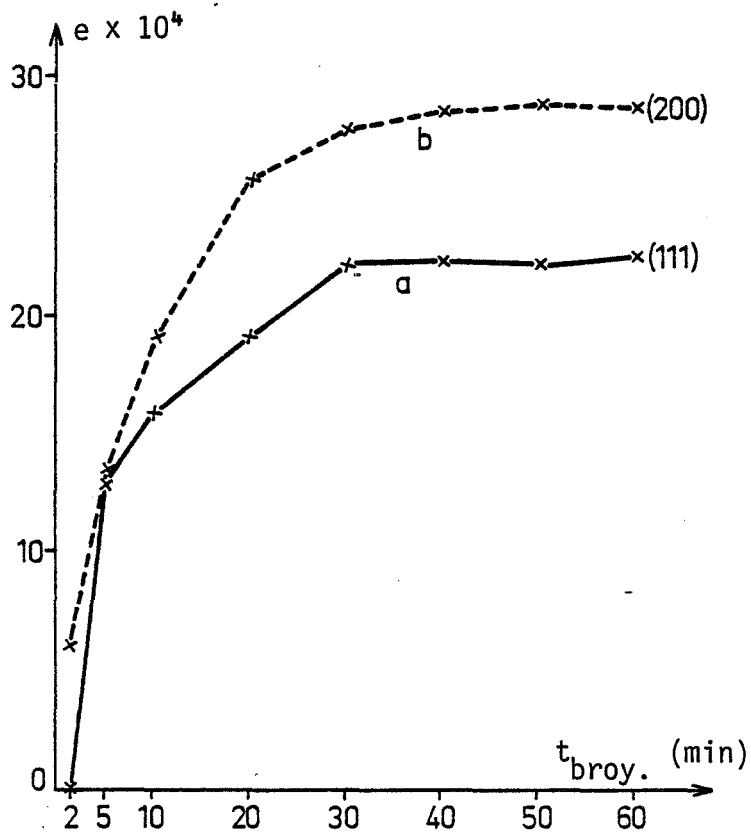


Figure III.19 : Evolution des microdistorsions du LiF broyé dangoumau en fonction de la durée du broyage.

diminution de la taille des cristallites plus rapide et des valeurs minimales atteintes plus faibles qu'avec le broyeur dangoumau ;

- \* les dimensions des domaines cohérents sont différentes suivant la direction cristallographique observée, ce qui implique que les cristallites ne sont pas sphériques ;
- \* par contre l'évolution de la taille avec la durée du broyage est similaire dans les deux directions. Les valeurs sont plus faibles dans la direction (200) ;
- \* dans le cas du broyeur dangoumau, les microcontraintes, de valeur très faible au départ, augmentent régulièrement au cours du traitement. Les taux sont très différents dans les deux directions et d'autant plus élevés que la taille des cristallites est faible ;
- \* l'augmentation, à partir de valeurs très faibles avec le broyeur dangoumau, tend à prouver que dans le cas du vibrobroyeur, il y a une accumulation extrêmement rapide des microdistorsions dès les premières minutes du broyage. Celui-ci ne provoque pas une augmentation des microcontraintes, dans le solide, supérieure à celle créée par le broyeur dangoumau. Dans les deux cas, nous obtenons donc une valeur de saturation, pour le fluorure de lithium, de l'ordre de 28 à  $29 \cdot 10^{-4}$  ;
- \* enfin, l'observation la plus importante pour la suite de notre étude est que quelque soit le broyeur utilisé, les contraintes augmentent en fonction de la durée du broyage alors que le signal triboémissif étudié précédemment diminue.

**Dans le cas du fluorure de lithium, il n'y a donc pas de similitude entre les contraintes observées en triboémission et celles observées en diffraction des rayons X.**

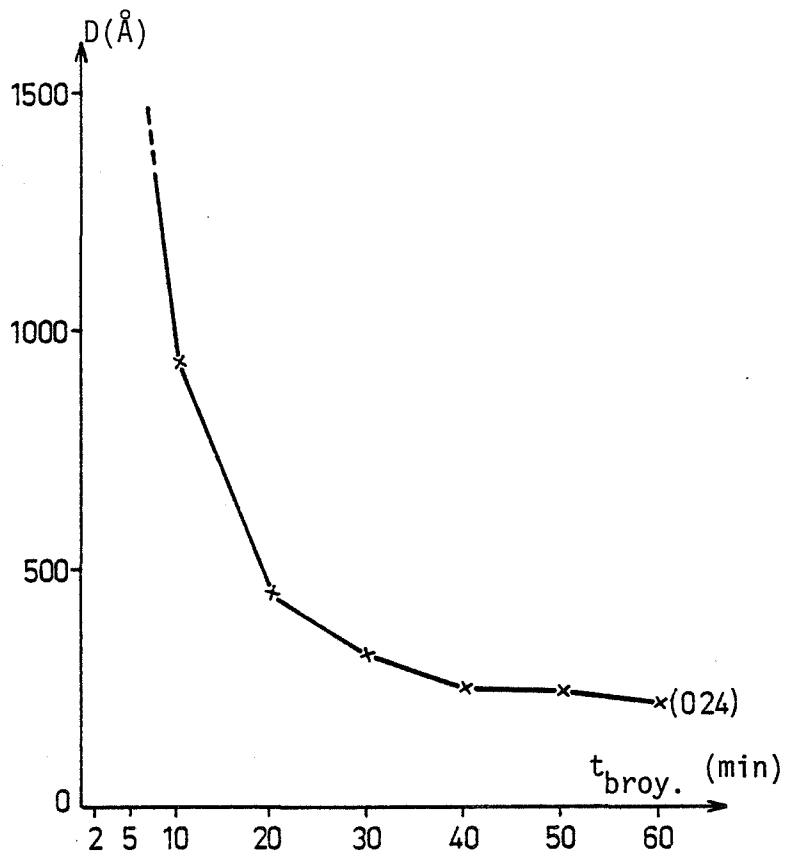


Figure III.20 : Evolution de la taille des cristallites de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  vibrobroyée en fonction de la durée du broyage.

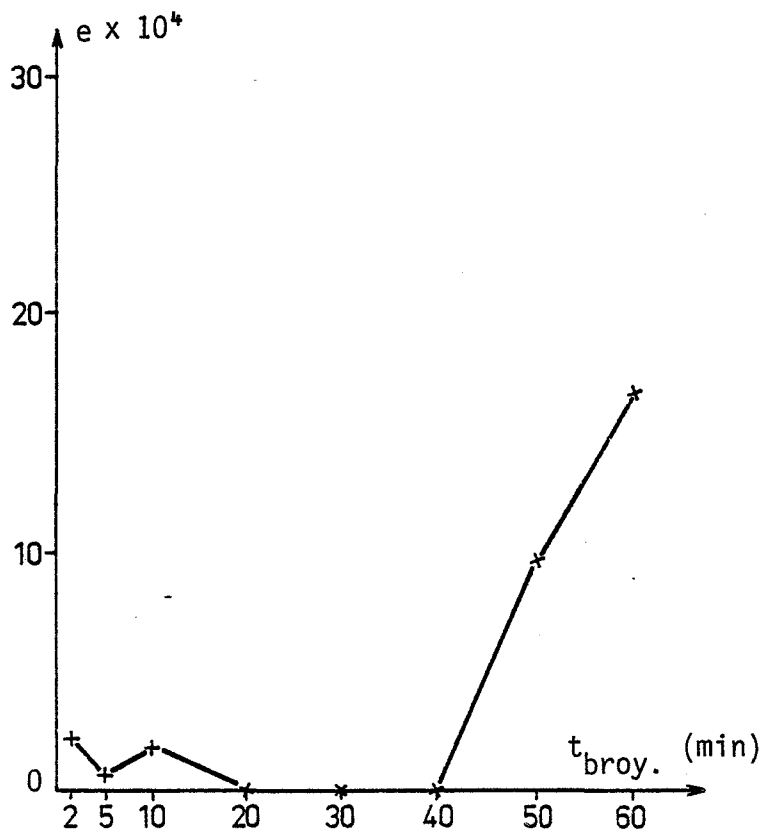


Figure III.21 : Evolution des microdistorsions de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  vibrobroyée en fonction de la durée du broyage.

#### III.1.2.4.2 - L'alumine

Avec le **vibrobroyeur**, la taille des cristallites décroît continûment pour atteindre une valeur de l'ordre de 200 Å en fin de comminution, figure III.20.

Les microcontraintes de valeurs très faibles voire nulles jusqu'à 40 min de traitement, augmentent en fin de broyage, figure III.21.

Avec le broyeur **dangoumau**, la taille des microdomaines diminue également. La valeur finale obtenue après 60 min de broyage est de l'ordre de 250 Å, figure III.22;

La variation des microdistorsions est semblable à celle obtenue avec le vibrobroyeur, figure III.23.

De ces résultats nous pouvons déduire que :

- \* les tailles des cristallites, obtenues avec les deux broyeurs, dans le cas de l'alumine, contrairement au fluorure de lithium sont voisines. Les tailles finales, obtenues avec l'alumine, sont plus faibles bien que la décroissance soit moins rapide ;
- \* les tailles des cristallites de l'alumine et du fluorure de lithium ont une évolution similaire, tandis que celle des microcontraintes, est très différente pour les deux solides ;
- \* dans les deux types de broyage, les valeurs des microdistorsions obtenues, sont inférieures à la limite de validité déterminée dans le paragraphe précédent ( $20 \cdot 10^{-4}$ ). Cependant, l'alumine ayant un comportement similaire avec les deux broyeurs, il est possible de tenir compte de l'évolution de cette variable tout en sachant que l'erreur sur la mesure est supérieure à 10 % ;
- \* les microdistorsions de l'alumine diminuent aux premières échéances de broyage jusqu'à leur disparition, avant de croître après 40 min de traitement.



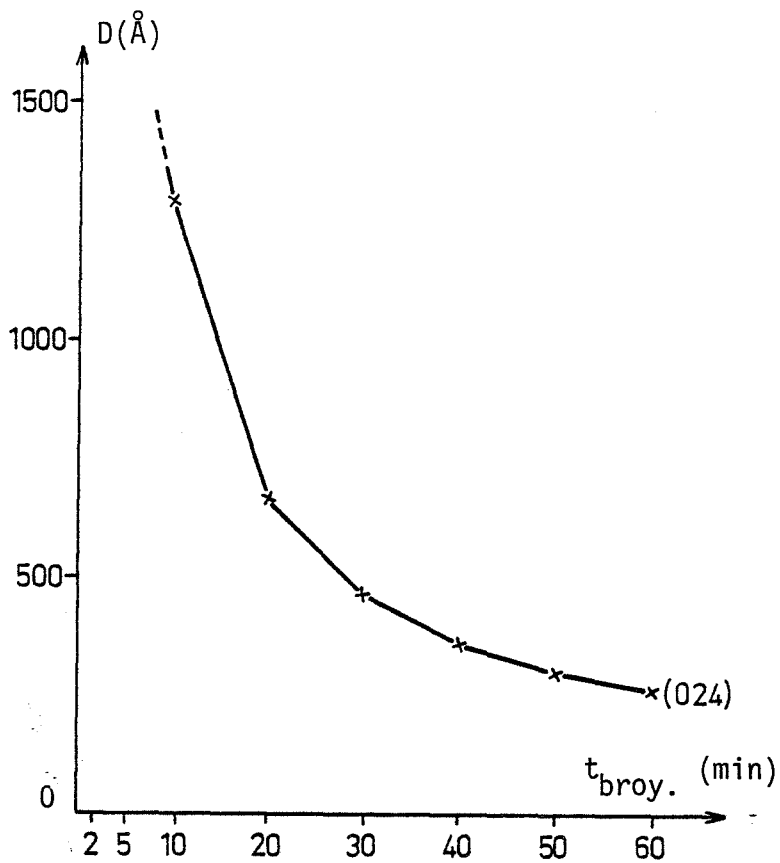


Figure 22 : Evolution de la taille des cristallites de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  broyée dangoumau en fonction de la durée du broyage.

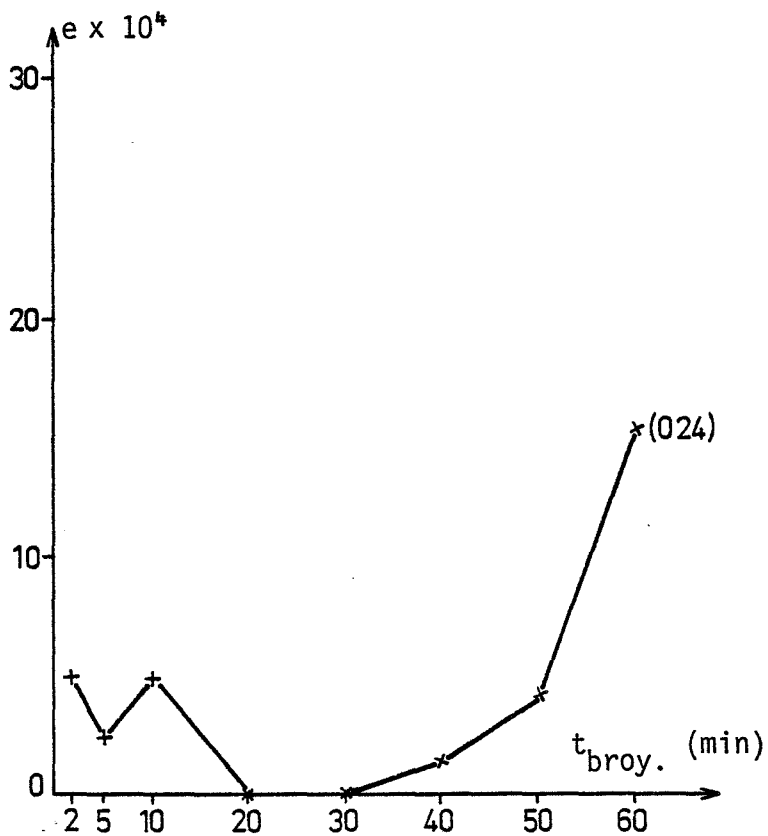


Figure III.23 : Evolution des microdistorsions de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  broyée dangoumau en fonction de la durée du broyage.

Comme pour le fluorure de lithium, les contraintes de l'alumine, observées en triboémission et en diffraction des rayons X, sont différentes.

L'ensemble de ces résultats sont reportés dans le tableau III. 5. Nous pouvons en déduire que les contraintes observées en triboémission et diffraction des rayons X, peuvent être cependant corrélées en raison du comportement opposé des deux phénomènes.

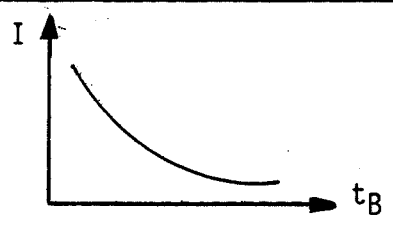
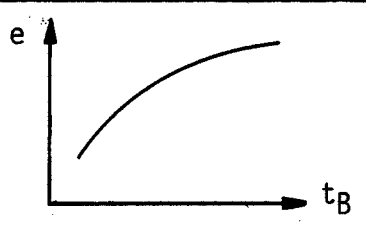
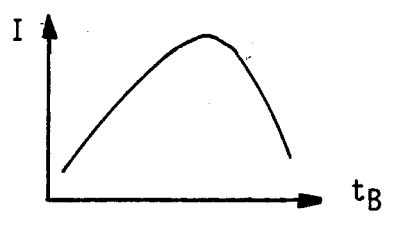
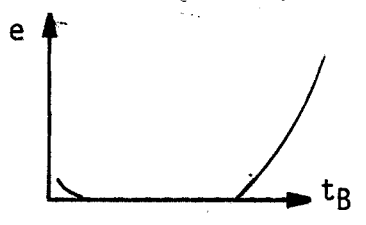
|                                | Signal de Triboémission                                                             | Contraintes observées en diffraction des rayons X                                    |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| LiF                            |  |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |  |  |

Tableau III.5 : Evolution des signaux de triboémission et de diffraction X, en fonction de la durée de broyage.



### III.2 - C O N C L U S I O N

---

---

Avec l'élargissement des raies de diffraction des rayons X, nous avons observé :

- 1 - Une diminution continue de la taille des domaines de diffraction cohérents indépendamment du broyeur utilisé ou du solide étudié ;
- 2 - Un comportement, vis-à-vis des microdistorsions différent pour les deux solides. Le fluorure de lithium accumule, dès les premiers instants du broyage, un taux important de microcontraintes alors que celles de l'alumine diminuent puis augmentent en fin de traitement.

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence le rôle des contraintes, de la taille des particules et des systèmes de cassure des matériaux, lors du broyage, sur le signal triboémissif.

L'étude effectuée dans ce chapitre indique que :

- \* les microcontraintes observées en diffraction des rayons X ne sont pas celles observées en triboémission,
- \* le signal triboémissif est influencé par la taille des particules et non pas par la dimension des cristallites formant ces particules.

Dans le prochain chapitre, afin de mieux préciser ces différences d'évolution, nous suivrons le comportement morphologique des deux solides au cours du broyage, par microscopie électronique en transmission.





# *Chapitre 4*



## MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

### IV.1 - TECHNIQUE

Des techniques de microscopie électronique, celle à balayage est la plus souvent utilisée pour l'étude des solides minéraux. Par contre dans notre cas, la microscopie électronique en transmission peut apporter des renseignements plus utiles. Cette technique étant moins usuelle que la précédente, nous nous proposons de la présenter brièvement.

La figure IV.1 illustre, le principe de formation des images, en champ clair et en champ sombre, dans un microscope électronique en transmission [115].

Quand un faisceau d'électrons A rencontre un cristal B, il donne naissance à un faisceau transmis et à un certain nombre de faisceaux diffractés par les plans du cristal en position de BRAGG, (schéma a ou d). Les faisceaux transmis et diffractés obtenus sont focalisés par l'objectif E dans son plan focal F où ils forment un diagramme de diffraction. Si, dans ce plan, nous plaçons un diaphragme L, nous pouvons occulter l'ensemble des faisceaux diffractés, schéma a et c. Nous obtenons ainsi, dans le plan image de l'objectif une variation de l'intensité transmise donnant naissance à une image en champ clair, schéma b. Cependant, nous



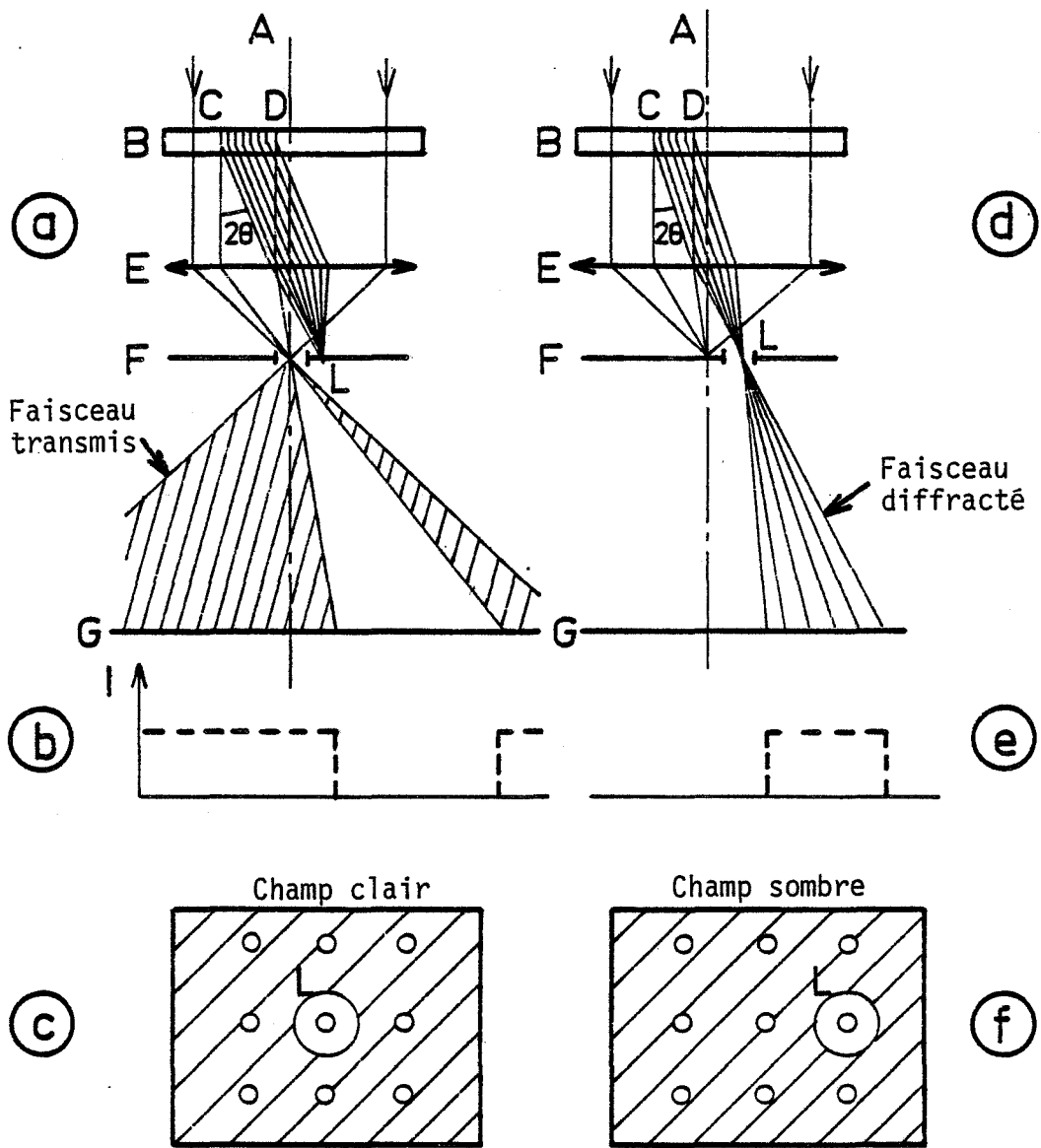


Figure IV.1 : Schéma de principe de la microscopie électronique en transmission.

pouvons également placer le diaphragme L de telle sorte qu'il ne laisse passer que le faisceau diffracté par les plans  $\{hkl\}$  de la région CD, schéma d et f. Nous obtenons, dans le plan image de l'objectif une variation de l'intensité diffractée d'un angle  $2\theta$  donnant naissance à une image en champ sombre de la région CD, schéma e.

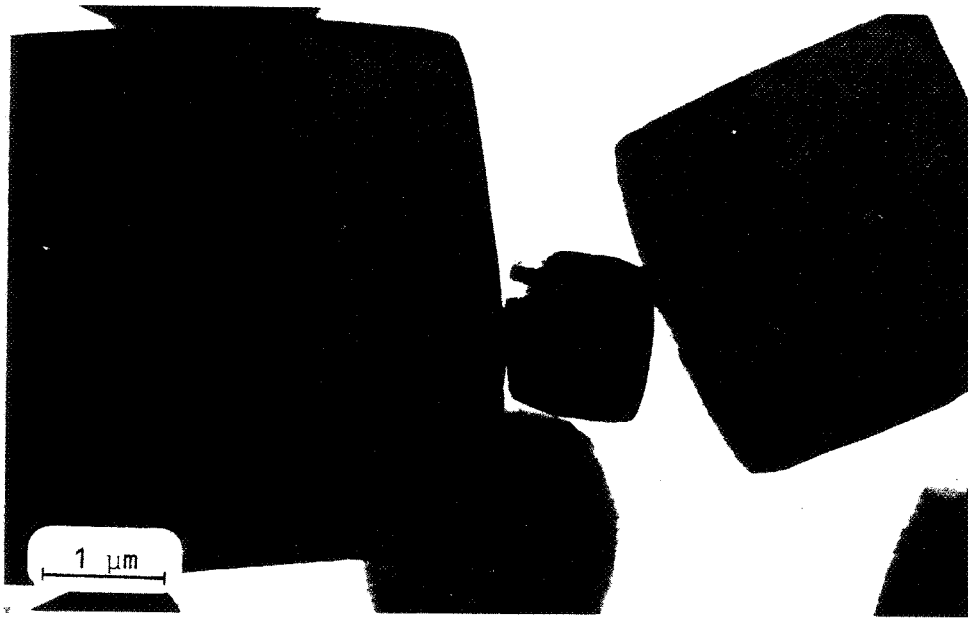


Figure 2 : LiF non broyé (Microscopie Electronique en Transmission).

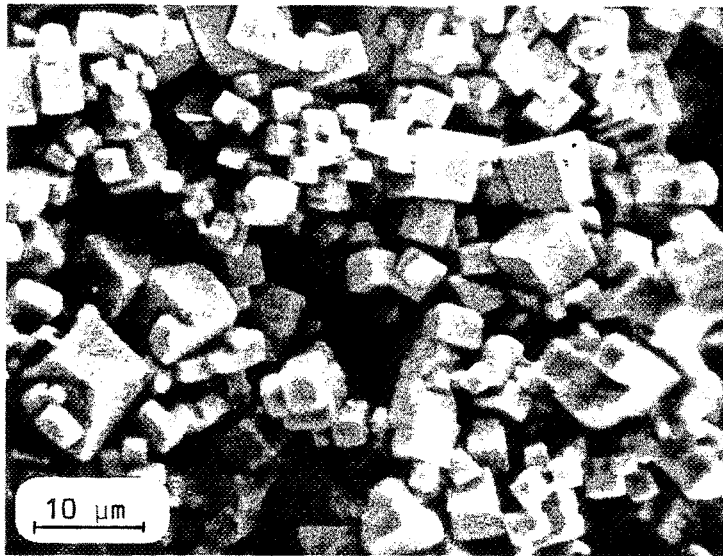


Figure 3 : LiF non broyé (Microscopie Electronique à Balayage).

## IV.2 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les échantillons ont été préparés selon le protocole opératoire suivant : la poudre à examiner, en suspension dans du chloroforme est d'abord désagrégée dans une cuve à ultra-sons pendant 15 min. Afin d'éliminer les plus grosses particules la suspension est laissée au repos durant 30 min.

Nous avons conservé, tout au long de cette étude, une durée de sédimentation constante afin de pouvoir comparer la granulométrie de nos échantillons en fonction de la durée du broyage.

Les particules sont ensuite déposées par pipetage sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. L'ensemble est introduit dans le microscope.

Notre but est de suivre la variation de la morphologie des particules au cours du broyage. Nous n'avons analysé, pour cette étude, que les solides traités au vibrobroyeur car celui-ci provoque les plus grandes variations de la taille des particules.

Pour le fluorure de lithium, nous avons examiné le produit non broyé et les échantillons traités 2 et 60 min. Pour l'alumine nous avons choisi le produit initial ainsi que les poudres broyées 5, 10 et 60 min.

### IV.2.1 - LE FLUORURE DE LITHIUM

Les particules de fluorure de lithium non broyé, sont trop épaisses pour être traversées par le faisceau d'électrons, figure IV.2. La figure IV.3, obtenue par microscopie électronique à balayage, montre



Figure 4 : LiF broyé 2 min.

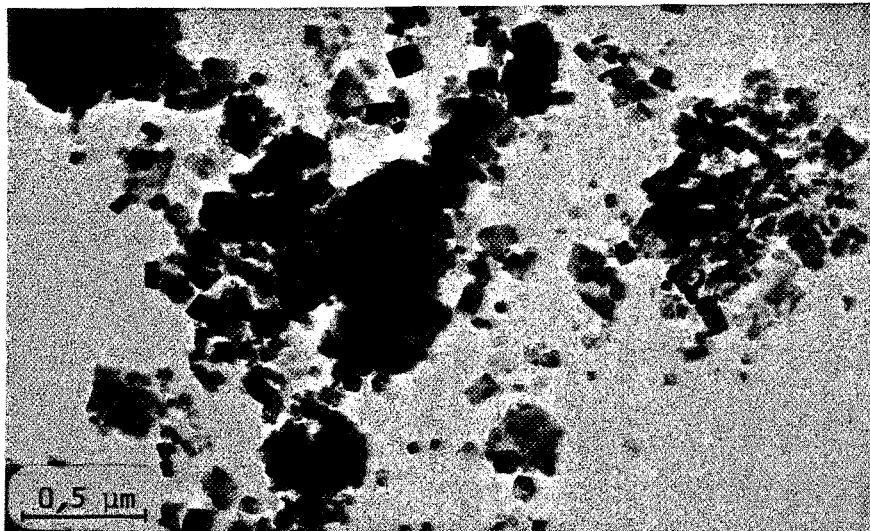


Figure 5 : LiF broyé 60 min.

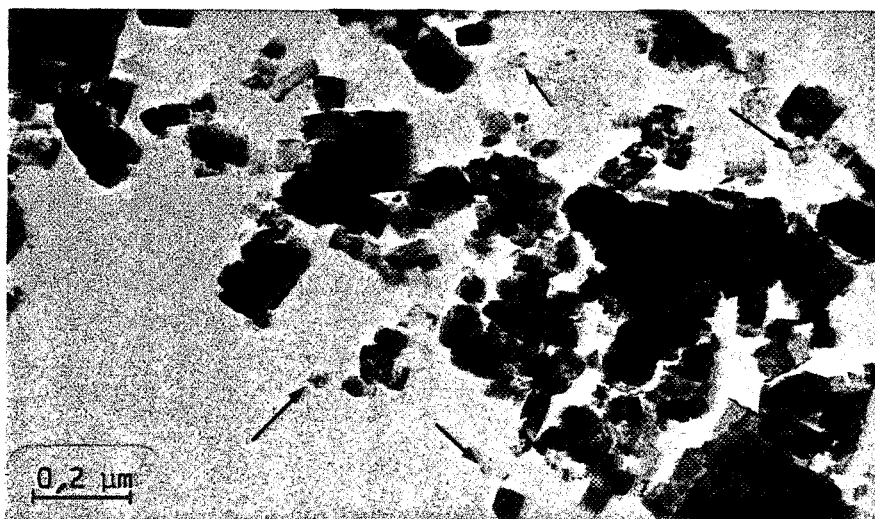


Figure 6 : LiF broyé 60 min.

un ensemble de grains cubiques, de forme régulière, quelle que soit leur grosseur.

Le broyage, après 2 min, provoque l'apparition de fines plaquettes carrées, dispersées au milieu de grosses particules aux formes plus ou moins régulières, figure IV.4. Les bords, en forme de "marches", des grains les plus gros, montrent que les cubes du produit initial, sous l'effet d'une contrainte se sont divisés en une multitude de cubes plus petits. Le stade ultime de la dégradation est l'apparition de ces fines plaquettes carrées de l'ordre de 500 Å de côté et de quelques dizaines d'Angstroems d'épaisseur.

Nous observons peu de changement dans la morphologie des particules même après 60 min de comminution, figure IV.5. Les plaquettes, observées après 2 min de traitement sont plus nombreuses, mais il existe toujours de grosses particules qui peuvent être, soit des grains non broyés, soit des agglomérats. La figure IV.6 montre à plus fort grossissement, l'unité de forme des particules ultimes. Les plus petites (flèches) ont une taille de l'ordre de 400 Å.

Le fluorure de lithium étant sensible au bombardement électronique, nous ne considérerons pas les contraintes de ce matériau au cours de cette étude.

\*

\* \*

Ces essais mettent en évidence la continuité du système de fracture, suivant un plan cristallographique du type {100} du fluorure de lithium au cours du broyage.



Figure 7 :  $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$  non broyée.

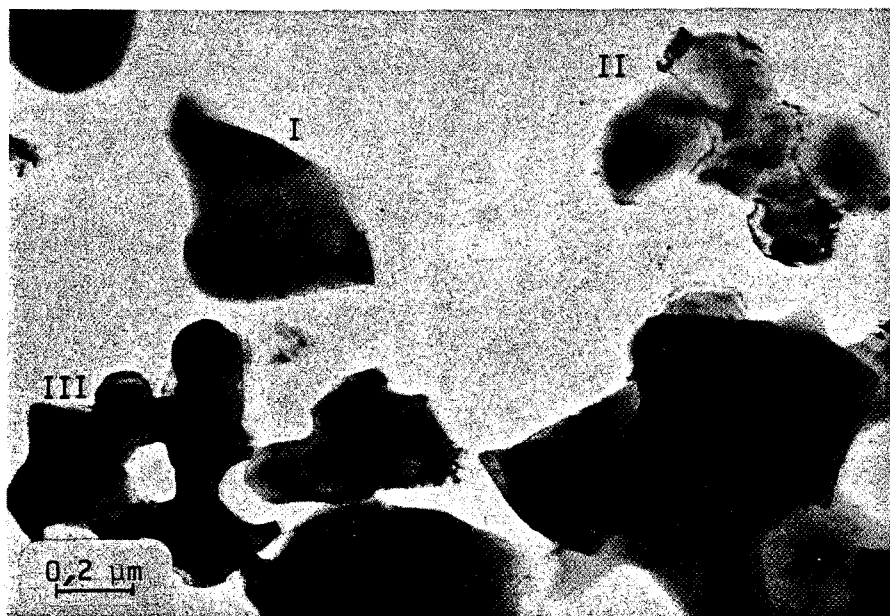


Figure 8 :  $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$  non broyée, classement des particules.

#### IV.2.2 - L'ALUMINE

Le produit non broyé est constitué d'un mélange hétérogène de particules, figure IV.7. Il comporte de gros grains de l'ordre de 2 à 3  $\mu\text{m}$  cotoyant de petites particules de l'ordre de 0,5 à 1  $\mu\text{m}$ . Certains grains sont monocristallins, d'autres polycristallins et possèdent ou non des pores ouverts. Ils sont pour la plupart transparents aux électrons et se présentent donc sous forme de plaquettes.

Par un examen plus approfondi du solide, il est possible de classer tous les grains dans trois familles représentées sur la figure IV.8 :

- \* les grains de type /1/, monocristallins. Ces particules ne présentent pas de contraintes ;
- \* les grains de type /2/, polycristallins. Les cristallites de l'ordre de 0,2 à 0,3  $\mu\text{m}$  sont accolées et présentent un maximum de compacité. Elles sont reliées entre elles par des joints contenant des lignes de dislocations ;
- \* les grains de types /3/, également polycristallins et que nous trouvons en grande quantité dans notre alumine. Les cristallites sont soudées en cercle pour former un pore central ouvert. Nous pouvons observer (flèches) figure IV.9 et IV.10 de nombreuses contraintes radiales que nous appellerons  $C_1$ , partant du pore central et se dirigeant vers l'extérieur du grain.

Après 5 min de broyage, la proportion de petites particules de l'ordre de 0,2 à 0,5  $\mu\text{m}$  augmente, figure IV.11. Il existe toujours de grosses particules de l'ordre de 2 à 3  $\mu\text{m}$ .

Les trois types de grains, définis précédemment, existent encore. Il semble cependant qu'il y ait transformation des grains de type /3/ au profit du type /1/ monocristallin (flèches). Cette transformation implique donc une disparition des contraintes associées au type /3/.





Figure 9 :  $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$  non broyée, mise en évidence des contraintes de type  $C_1$ .



Figure 10 :  $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$  non broyée, contraintes de type  $C_1$ .



Figure 11 :  $Al_2O_3\alpha$  broyée 5 min.

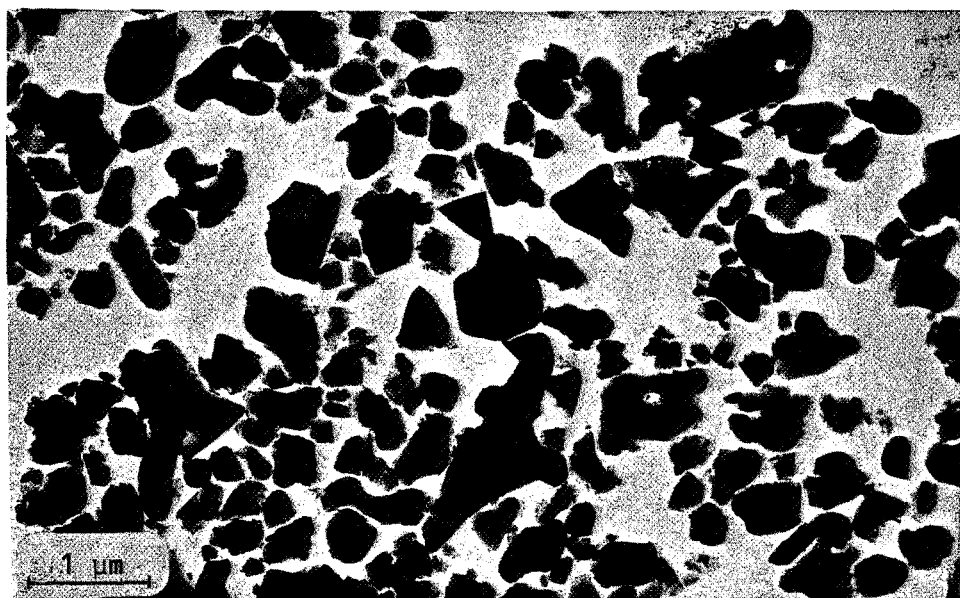


Figure 12 :  $Al_2O_3\alpha$  broyée 10 min.



Figure 13 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  broyée 10 min, fractures conchoïdales.

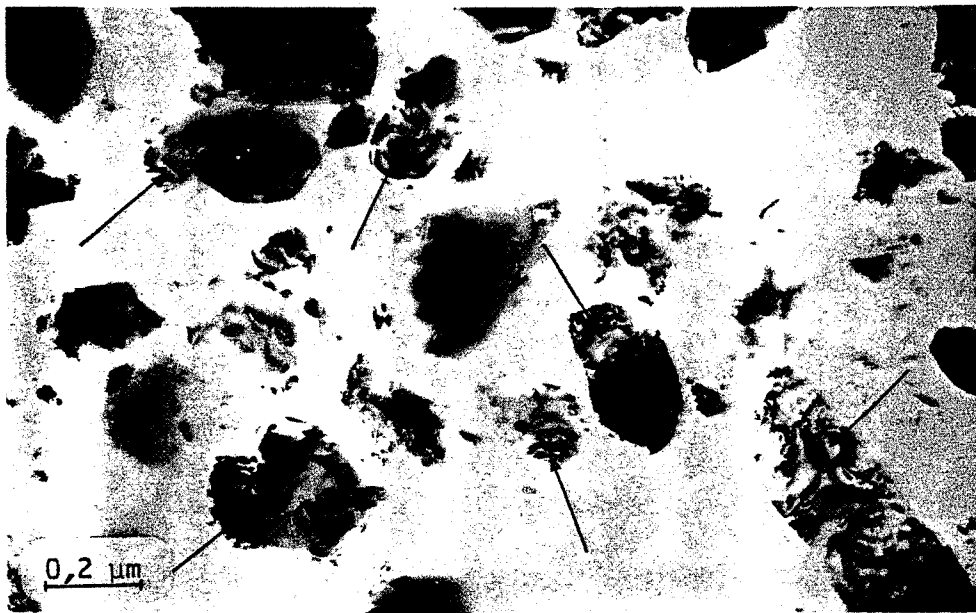


Figure 14 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  broyée 10 min, contraintes de type C<sub>2</sub>.

Pour une durée de broyage plus importante (10 min), nous observons une meilleure homogénéisation de la taille des particules de 0,2 à 1  $\mu\text{m}$ , figure IV.12. Il n'y a pratiquement plus de cristallites soudées, types /2/ et /3/ et les fines particules, dues au broyage, sont monocristallines de type /1/. La disparition des grains de types /2/ et /3/ s'accompagne de la disparition des contraintes de type  $C_1$  observées précédemment. Par contre, les particules monocristallines de type /1/ observées dans les solides non broyés et traités 5 min sont beaucoup plus perturbées. La comminution s'effectue par arrachement sous forme de fractures conchoïdales (flèches), figure IV.13 et accumulation d'un nouveau type de contraintes (flèches)  $C_2$ , figure IV.14. Ces contraintes diffèrent des premières par le fait qu'elles se situent dans le volume de la cristallite et non aux joints.

En fin de traitement, après 60 min de broyage, les particules sont agglomérées sous forme de sphères de 0,1 à 1  $\mu\text{m}$  qui ne sont pas transparentes aux électrons, figure IV.15. Les grains monocristallins sont de plus en plus perturbés par la présence des contraintes de type  $C_2$ , figure IV.16.

\*

\* \*

Ces observations nous permettent de supposer que l'alumine, lors du broyage, est soumise à deux types de fractures :

- \* le type /A/ obtenu par la dissociation des cristallites des particules de type /2/ et /3/, (fractures intercristallites),
- \* le type /B/ engendré par l'arrachement d'éclats aux grains de type /1/, (fractures intracristallites).

En effet, le solide non broyé est constitué essentiellement de grains polycristallins de type /2/ et /3/. Nous pouvons mettre en évidence les cristallites par des photographies en champ sombre. La figure IV.17, montre les différents monodomains de diffraction d'un grain de type /2/.

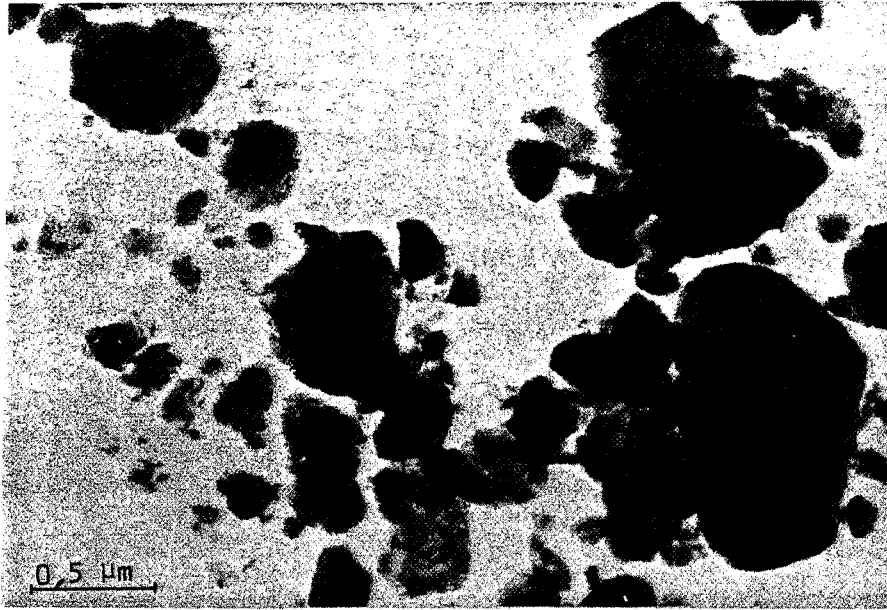


Figure 15 :  $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$  broyée 60 min.

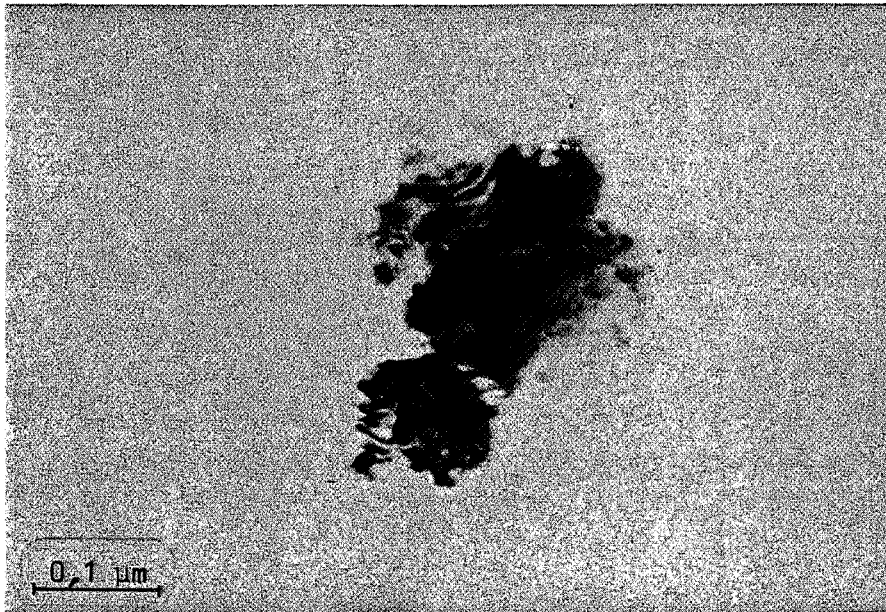


Figure 16 :  $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$  broyée 60 min, concentration de contraintes de type  $C_2$ .

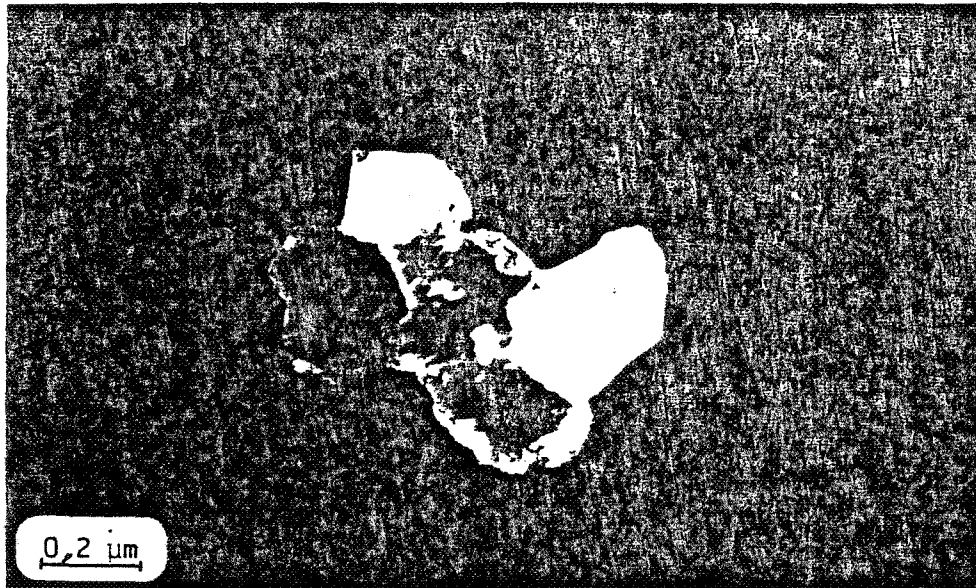


Figure 17 :  $Al_2O_3\alpha$  non broyée, monodomains pour un grain de type 2.

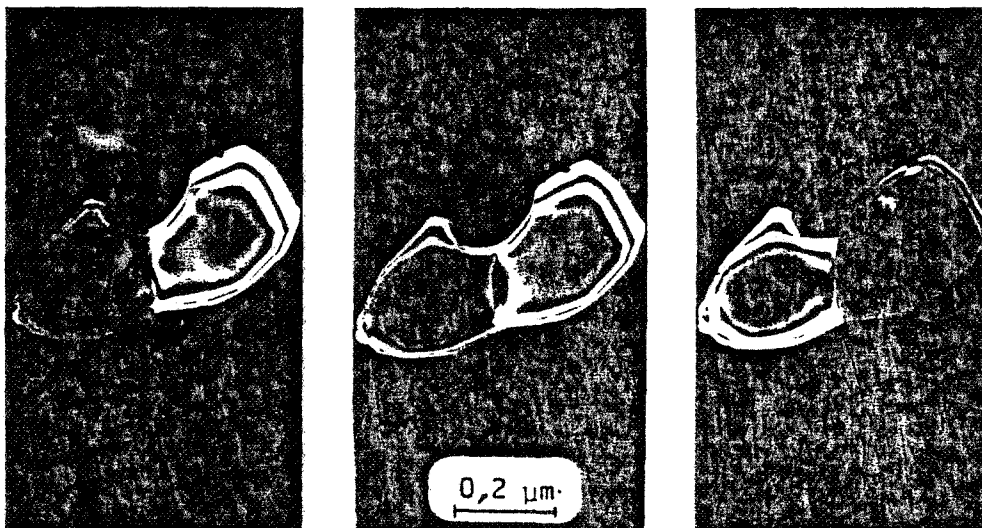


Figure 18 :  $Al_2O_3$  non broyée, contraintes  $C_1$  à la limite de séparation des cristallites.

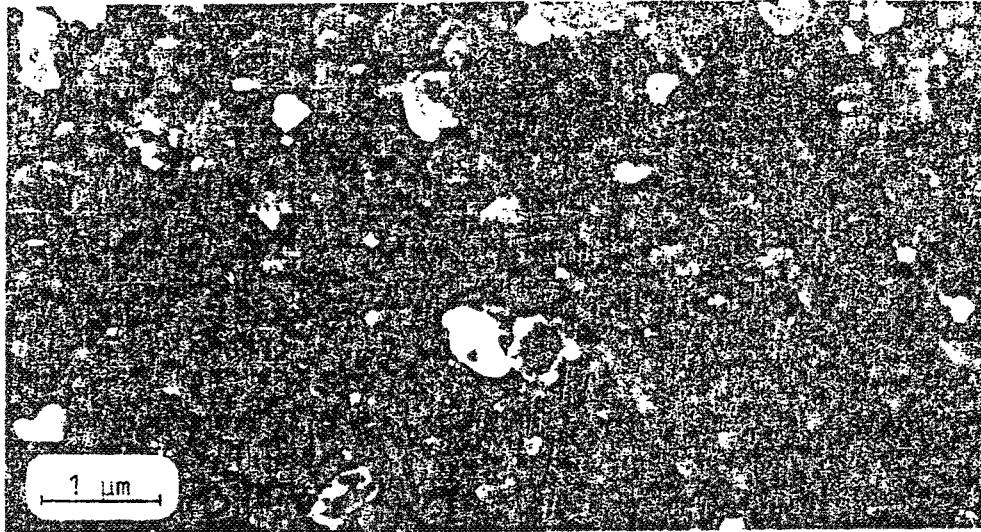


Figure 19 :  $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$  broyée 10 min, monodomains.

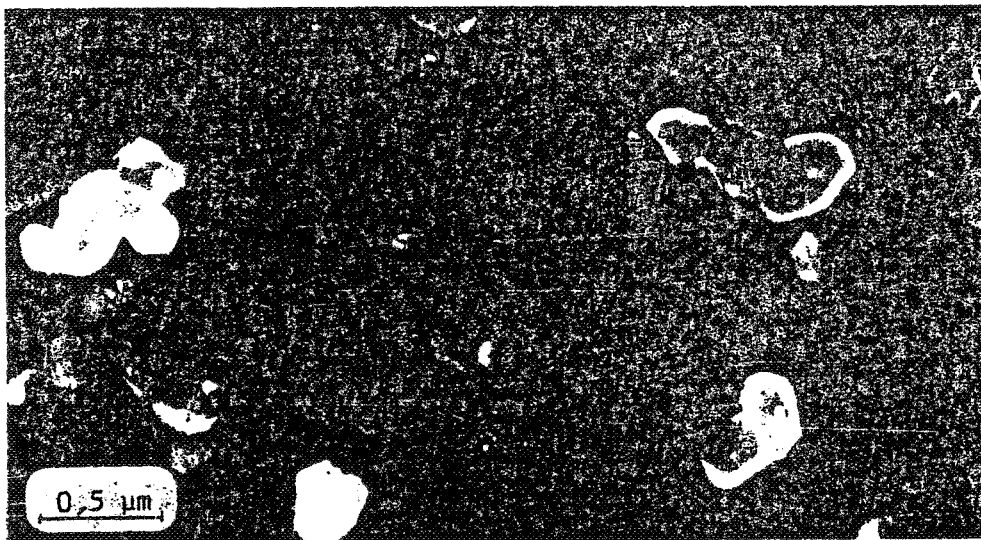


Figure 20 :  $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$  broyée 5 min, pas de fractures intracrystallites.

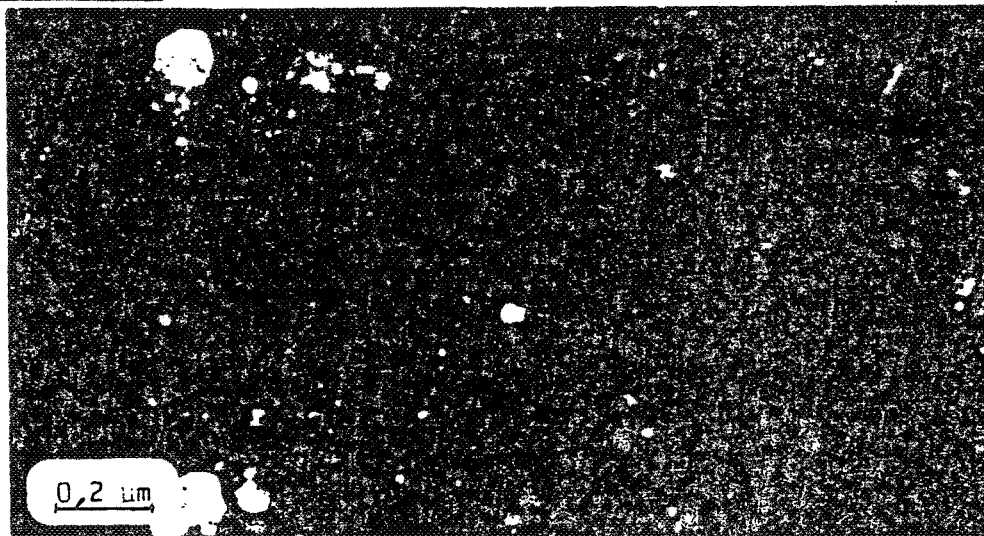


Figure 21 :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  broyée 60 min, augmentation des fractures intracrystallites.

L'analyse du produit non broyé, effectuée pour un grain de type /3/, montre qu'une rotation du porte-échantillon permet de faire diffracter individuellement les cristallites, figure IV.18. Celles-ci sont en effet désorientées cristallographiquement les unes par rapport aux autres. Nous voyons de plus que les contraintes  $C_1$ , sont induites par la désorientation des plans cristallins et qu'elles se situent à la limite de séparation des cristallites.

Les lignes alternativement blanches et noires, épousant les contours des cristallites sont des franges d'égale épaisseur. Ces lignes concentriques n'existent pas au centre de la cristallite, à cause de son épaisseur, à cet endroit, qui peut être trop importante ou de valeur constante. La forme générale des cristallites est donc une forme lenticulaire due à leur croissance autour d'un germe initial.

Les grains polycristallins, au cours des premiers instants du traitement, cassent au niveau des surfaces les plus fragiles, c'est-à-dire, entre les cristallites où il y a concentration des défauts (dislocations, impuretés, lacunes, ...) et des contraintes de type  $C_1$  : c'est la fragmentation de type /A/. Celle-ci est prépondérante pendant les dix premières minutes de comminution avec la disparition des grains de type /2/ et /3/. Nous devons donc observer au cours de ces premières minutes de traitement, une augmentation régulière du nombre des monodomains, avec un maximum pour le produit broyé 10 min, figure IV.19.

Le système de fragmentation de type /B/ débute sur les bords de certains grains. Il se traduit par l'apparition de très petites taches blanches qui représentent les monodomains de diffraction, figure IV.19. Ce type de fracture intracristallite est pratiquement inexistant sur le produit broyé 5 min, figure IV.20 et devient prépondérant pour 60 min de traitement, figure IV.21.





### IV.3 - C O N C L U S I O N

Par microscopie électronique en transmission, nous avons observé que :

- 1 - Le fluorure de lithium est soumis à un système de fracture unique au cours du broyage, le long de plans de clivage ;
- 2 - L'alumine, par contre, subit deux types de fragmentation :
  - \* des fractures intercrystallites provoquées par la présence de contraintes existant à la surface de séparation des microdomaines ;
  - \* des fractures intracrystallites apparemment indépendantes des contraintes visibles dans les particules.

Ces observations ont ainsi révélé le comportement morphologique fondamentalement différent des deux solides.

Dans le chapitre suivant, à l'aide des trois techniques étudiées précédemment, nous allons comparer les différents résultats obtenus et donner une interprétation de l'origine de la triboémission ainsi que du rôle du broyage sur les caractéristiques physico-chimiques du solide.

~~~~~


Interprétation

et

Conclusion

L'essentiel de cette recherche a porté sur le comportement physique de solides soumis à des traitements mécaniques.

Les matériaux étudiés ont été choisis, en raison de leur application industrielle pour l'alumine et la silice, ou pour leur intérêt fondamental dans le cas du fluorure de lithium. Notre choix s'est basé également sur les comportements mécaniques différents des deux catégories de solide.

Lors de l'examen bibliographique du broyage, nous avons indiqué que seuls les broyeurs transmettant les contraintes directement aux solides étaient utilisés dans l'industrie.

Parmi ceux-ci, nous avons sélectionné un broyeur à écrasement (vibro broyeur) et deux broyeurs essentiellement à percussion (planétaire et dangoumau). Nous n'avons pas utilisé de broyeurs à projection, car ils nécessitent des quantités trop importantes de matière.

Pour améliorer la compréhension des phénomènes résultant du broyage, il est utile de mettre en oeuvre de nouvelles techniques permettant de suivre l'évolution des propriétés physiques, structurales ou chimiques des solides. La triboémission et l'émission exoélectronique se sont révélées comme de nouvelles techniques d'investigation des défauts de surface des solides. L'émission exoélectronique paraît liée, aux propriétés chimiques de ces surfaces, alors que la triboémission semble, davantage caractériser leurs propriétés physiques (traitements mécaniques et thermiques).

La triboémission est une technique récente et peu étudiée par les physiciens, qui considèrent cette émission comme perturbatrice de l'émission exoélectronique et l'interprètent par un relâchement de contraintes, lors du chauffage du solide. Actuellement, de nombreuses interrogations restent en suspens, à savoir :

- * quelle est la nature des défauts provoquant le départ des électrons et quelle est leur activité ?

- * le signal triboémissif prend-il naissance à la surface, ou dans le volume du solide ?
- * Comment pouvons-nous expliquer l'évolution des signaux en fonction de la durée du broyage ?

L'objet de ce travail est de répondre à certaines de ces questions. Dans ce but, outre la triboémission, nous avons employé la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission.

Nous avons effectué tout d'abord, une étude systématique de l'évolution des signaux de triboémission, en fonction de la nature et de la durée du broyage. En raison des difficultés rencontrées pour obtenir des résultats reproductibles, nous ne nous intéressons qu'à l'évolution de ces signaux, et non à leurs valeurs absolues.

Dans le cas du fluorure de lithium, il existe deux variétés de défauts triboémissifs. Le nombre de ces défauts décroît avec l'augmentation de la durée du broyage, leur décroissance est d'autant plus rapide que le broyeur est efficace. Ceci nous a permis d'émettre certaines hypothèses :

- * les défauts sont situés dans l'ensemble de la particule. Leurs évolutions peuvent être interprétées soit par la disparition des contraintes, soit par un rapprochement des niveaux pièges de la bande de conduction, facilitant le départ des électrons;
- * les défauts sont situés à la surface du solide, ils disparaissent avec l'apparition de nouvelles surfaces, non triboémissives ou par diffusion dans des particules de plus en plus fines. Les contraintes, la granulométrie et la nature des fractures ont un rôle prépondérant dans la variation du signal. Apparemment, le choix de broyeurs appartenant à des familles différentes, peut paraître superflu étant donné que le nombre de défauts ne varie qu'en fonction de l'efficacité du broyeur.

L'alumine et la silice ont un comportement physique différent du fluorure de lithium, vis-à-vis de la comminution. Dans ces solides il existe deux variétés de défauts qui augmentent dans les premiers temps du broyage pour diminuer par la suite. Ce comportement implique deux phénomènes antagonistes : l'un créateur de défauts, l'autre permettant leur annihilation. Au cours de cette étude, nous avons pu montrer que pour l'alumine, le maximum de triboémission est lié à une taille critique de particules. En effet, nous constatons que la diminution des défauts est provoquée soit par leur diffusion, soit par la création de surfaces différentes. Dans le premier cas, il y a accumulation de contraintes dans le solide, ceci tant que la dimension des particules est suffisamment importante. Quand cette dernière diminue, il y a relâchement spontané de ces contraintes. Dans le deuxième cas envisagé, nous avons ouverture préalable d'un type de surface triboémissive en début de broyage, puis un autre système de fracture intervient en fin de traitement.

La notion de contrainte, associée à la corrélation effectuée précédemment entre l'intensité des signaux et un "diamètre critique", nous conduit alors à étudier l'élargissement des raies de diffraction des rayons X.

Cette technique nous apporte en effet un certain nombre d'informations :

- * la taille des domaines de diffraction cohérents diminue en fonction de la durée du broyage, indépendamment des broyeurs ou des solides utilisés. Avec l'alumine, matériau dur, la diminution est plus lente que celle observée avec le fluorure de lithium considéré comme un matériau au comportement ductile. Sachant qu'il est plus simple de broyer un produit fragile qu'un solide ductile, nous avons vérifié que la variation des tailles est plus importante pour l'alumine. Ces observations sont en liaison avec les comportements mécaniques des solides traités, par contre elles ne nous permettent pas d'associer la taille des cristallites au "diamètre critique" mis en évidence par la triboémission ;
- * les microcontraintes ont des comportements très différents suivant le solide pris en compte. Avec le fluorure de lithium,

elles augmentent régulièrement pour atteindre une valeur constante avec les deux broyeurs. Ceci tend à démontrer qu'il est relativement aisé de favoriser l'accumulation de contraintes dans le fluorure de lithium, mais qu'il doit être difficile de dépasser cette limite. Le comportement des microdistorsions de l'alumine est différent de celui du fluorure de lithium. Il semblerait que ce solide possède peu de contraintes avant broyage, et que le traitement les fait disparaître rapidement. Nous observons en fonction de la durée du broyage, l'apparition puis l'augmentation de microdistorsions, certainement différentes des premières. Toutefois, leur nombre n'atteint pas une valeur limite.

L'évolution des signaux de triboémission et la variation des contraintes, observées en diffraction des rayons X, permettent d'affirmer qu'il n'y a aucune similitude entre ces deux phénomènes. Les contraintes décelées par diffraction sont de type II c'est-à-dire : homogènes, en grande partie de type volumique et se situent dans l'ensemble de la particule. Par contre, en triboémission, nous savons que le signal provient d'une épaisseur de quelques centaines d'angstroems au maximum. Si le signal triboémissif est toujours dû à des contraintes, celles-ci se situent à la surface du solide. Une confirmation de cette hypothèse prouverait que la triboémission est une technique de caractérisation des contraintes de surface, complémentaire de la diffraction des rayons X. Les contraintes décelées par triboémission, et par diffraction des rayons X ont une évolution opposée, ce qui peut laisser présumer cependant une interaction entre elles.

La diffraction des rayons X, nous oriente vers un aspect physique et non cinétique du phénomène donnant naissance à cette émission triboinduite, cet aspect physique étant représenté par la surface du solide. Nous avons analysé celle-ci, dans le cas de l'alumine, avec une autre technique de caractérisation de la surface des solides : l'E.S.C.A.. Nous avons constaté qu'il n'y avait pas de rapport entre les signaux de triboémission, et les défauts décelés par cette technique.

L'hypothèse émise sur l'ouverture de surfaces différentes au cours du broyage, pour l'alumine, peut être admise dans le cas de la silice. La fracture de grain d'alumine et de silice, s'effectue en deux étapes, l'une créatrice de surfaces triboémissives, l'autre révélant des surfaces non émettrices, alors que la fracture du fluorure de lithium est unique, et apporte des surfaces ne donnant aucun signal. Afin de mieux appréhender ces phénomènes d'ouverture de surface, nous avons choisi la microscopie électronique en transmission.

Nous avons observé deux types de fracture dans l'alumine, au cours du broyage, le premier intercrystallin, le second intracrystallin. Le fluorure de lithium, par contre, ne subit qu'un seul système de fracture au niveau de plans de clivage de type {100}.

Dans le cas de l'alumine, les particules initiales, se fragmentent le long de lignes de séparation intercrystallines. Celles-ci sont fragilisées pour trois raisons prédominantes :

- * la présence de défauts structuraux inhérents aux plans de séparation de deux systèmes homogènes désorientés ;
- * la présence de contraintes ;
- * leur faible épaisseur par rapport au centre de la cristallite.

Ceci permet de supposer que les premières fractures se feront à ce niveau, ces lignes étant le domaine le plus fragile de l'édifice. En se fracturant elles vont créer des surfaces, dont la structure sera, lors du chauffage, émettrice d'électrons.

Pour l'alumine vibrobroyée, nous avons vérifié que ce système de cassure intercrystallite était prépondérant pendant les dix premières minutes de comminution. A l'issue de cette étape, nous obtenons un solide constitué, en plus grande partie, par des grains monocristallins. Puis le deuxième système de fracture devient prédominant et provoque la cassure conchoïdale des particules. Les photographies de microscopie ne nous permettent pas de déterminer l'origine de cette fracture, et laissent présumer sa nature aléatoire. Apparemment, les contraintes visibles dans les

particules d'alumine en fin de traitement, ne sont pas en rapport avec cette fracture, et de plus, les surfaces mises à jour par ce système ne sont pas émissives après chauffage. Ceci explique la décroissance du signal de triboémission, après dix minutes de broyage, dans le cas de l'alumine. Les surfaces non émettrices deviennent de plus en plus nombreuses, et les surfaces émissives de plus en plus perturbées perdent leur propriété triboémettrice.

La microscopie nous a apporté en outre un certain nombre de précisions concernant l'interprétation de ces phénomènes. Dans ce qui précède, nous avons montré que l'intensité maximale du signal de triboémission correspondait à un "diamètre critique" de la particule. Par diffraction des rayons X, nous avons montré que ce "diamètre critique" n'était pas relié à la taille des cristallites. Mais nous avons pu vérifier, avec la microscopie électronique en transmission, qu'il correspondait au passage d'une structure polycristalline à une structure monocristalline des particules. Ce passage dépendait évidemment de l'efficacité du broyeur, ce que nous avons observé dans le cas des résultats obtenus en triboémission avec les broyeurs planétaire, dangoumau et vibrobroyeur.

Nous avons également mis en évidence, en microscopie, la présence de deux types de contraintes inter et intracristallines. L'ouverture des surfaces initiales de fractures, provoque la disparition des contraintes de type C_1 observées également aux premiers instants du broyage par diffraction des rayons X. Nous constatons une faible valeur de ces contraintes, étant donné qu'elles n'existent que dans des plans bien particuliers, ne représentant qu'une faible partie de la masse du solide. L'augmentation des microdistorsions en diffraction, se traduit en microscopie, par l'apparition du deuxième type de contraintes C_2 , observé essentiellement dans le produit vibrobroyé pendant soixante minutes. La microscopie nous permet donc de visualiser ces contraintes, et de montrer qu'il existe deux catégories différentes, ce que ne pouvaient réaliser la diffraction des rayons X, ou la triboémission.

*

* *

L'association de ces trois techniques a permis de suivre l'évolution de solides, au cours du broyage. Nous avons pu mettre en évidence un type bien particulier de surface responsable du signal triboémissif, dans le cas de l'alumine. Bien que ces défauts aient été localisés dans ce solide, leur nature exacte n'a pas été déterminée.

Lors de la poursuite de ce travail, il serait intéressant :

- * d'étudier des systèmes de fracture différents, soit en fragilisant ce solide (broyage à basse température), soit en choisissant des matériaux à morphologie différente (particules lamellaire ou en filament) ;
- * d'introduire des défauts connus (dopage), modifiant les signaux de triboémission, afin de suivre leur évolution en fonction de la comminution.

~~~~~



# *Bibliographie*



- [1] P. MARIOGE,  
Rapport DGRST N°76, SGN 307 MIN.
- [2] A. NEGRO,  
Communication personnelle.
- [3] M. SOUSTELLE, B. GUILHOT,  
Ann. Mines, 1978, 21.
- [4] J.P. MERIC,  
La fragmentation, ed. SEBTP, Paris, 1980, 263.
- [5] H. RUMPF,  
Aufber. Techn., 1973, 2, 59.
- [6] R. PLANIOL,  
Symp. Zerhleinern. Verlag chemie Weinheim, VDI Verlag Düsseldorf,  
1962, 503.
- [7] J.P. MERIC,  
Ciments, bétons, plâtres, chaux, 1978, 6, 329.
- [8] C.A. JOUENNE,  
Traité de céramiques et matériaux minéraux, ed. Septima, Paris,  
1975, 307.
- [9] A.M. GAUDIN,  
Trans. A.I.M.E., 1946, 109, 67.
- [10] P. ROSIN, E. RAMMLER, K. SPERLING,  
Bericht N°52 des Reiches-Kohlenrates, 1933.
- [11] J. SVENSSON,  
Trans. Royal Inst. technology, Stockholm, 1955, 88.

- [12] A.A. GRIFFITH,  
Phil. Trans. Roy. Soc., London, 1920, 221 A4, 163.
- [13] C. HUET,  
La fragmentation, ed. SEBTP, Paris, 1980, 25.
- [14] G.R. IRWIN, J.A. KIES,  
Weld J. Res. Suppl., 1954, 33, 1935.
- [15] E. OROWAN,  
Trans. Inst. Eng. Shipbuild, 1954, 89, 165.
- [16] G. HEINICKE,  
Tribochemistry, ed. Akademic Verlag Berlin, 1984, 19.
- [17] J.C. Mac LENNAN,  
Phil. Mag., 1902, 3, 195.
- [18] W. CHRISTOPH,  
Ann. Phys., 1935, 23, 747.
- [19] J. KRAMER,  
Der metallische Zustand, Göttingen, Vandenhoeck et Rupprecht,  
1950.
- [20] J. KRAMER,  
Z. Physik, 1949, 125, 739.
- [21] G. HOLZAPFEL,  
Vacuum, 1972, 22, 467.
- [22] A. SCHARMANN, W. KRIEGSEIS,  
"Exoelectron Emission", Proc. 34th Intern. Meeting, Société de  
Chimie Physique, Microscopic Aspects of Adhesion and Lubrication,  
Paris, Sept. 1981, 489.

- [23] H.J. FITTING, H. GLAEFEKE, W. WILD, M. FRANKE, W. MÜLLER,  
Exp. Tech. Phys., 1979, 27, 13.
- [24] W. KRIEGSEIS, A. SCHARMANN,  
Phys. Stat. Sol., 1975, 29, 407.
- [25] J.A. RAMSEY,  
J. Appl. Phys., 1966, 37, 452.
- [26] I.V. KRYLOVA,  
Phys. Stat. Sol., 1971, 7, 359.
- [27] I.V. KRYLOVA,  
Z. Chemie, 1973, 13, 415.
- [28] G. HOLZAPFEL, M. KRYSTEK,  
Phys. Stat. Sol., 1976, 37, 303.
- [29] B. SUJAK,  
Acta Phys. Pol., 1961, 20, 969.
- [30] G. HOLZAPFEL,  
Phys. Stat. Sol., 1969, 33, 235.
- [31] R.B. GAMMAGE, J.H. THORNGATE,  
Proc. 5th Sym. Exoelectron Emission and Dosimetry, 1976, 82.
- [32] V. SIEGEL, W. RASP, H.H. KIRCHNER,  
Proc. 5th Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry, 1976, 58.
- [33] E. HUSTER, W. MÜLLER-WIRTH, W. SCHLENK,  
Proc. 5th, Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry, 1976, 171.
- [34] I.V. KRYLOVA, N.I. KONYUSHKINA  
Phys. Stat. Sol., 1974, 24, K173.



- [35] K. BECKER,  
Proc. 5th Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry, 1976, 103.
- [36] M. PETEL, G. HOLZAPFEL,  
Proc. 5th Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry, 1976, 142.
- [37] Y. HERBAUT, B. TATAH,  
Rapport C.E.A. 81-05 SPR/LMR dosimétrie.
- [38] D.R. LEWIS,  
Bull. Geol. Soc. Am., 1966, 77, 761.
- [39] M. PETEL, J.P. MASSUE, H. FRANCOIS, J. TRIPIER,  
Radiation Protection Dosimetry, 1983, 4, 189.
- [40] J.F. HUGO,  
Thèse Docteur-Ingénieur, Saint-Etienne, 1982.
- [41] J.E. DAVIES, P.D. TOWNSEND,  
Radiation Protection Dosimetry, 1983, 4, 185.
- [42] M. PETEL,  
Thèse d'Université, Toulouse, 1976.
- [43] M. LEFORT,  
La Chimie Nucléaire, Dunod Paris, 1956.
- [44] D. TURPIN, J.F. HUGO, B. GUILHOT,  
Ann. Chim. Fr., 1982, 7, 395.
- [45] G. HOLZAPFEL,  
Z. Angew. Phys. 1970, 29, 107.
- [46] M.P. MITRIKOV,  
Proc. 5th Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry, 1976, 311.

- [47] I.V. KRYLOVA,  
Proc. 5th Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry, 1976, 40.
- [48] G. HOLZAPFEL, J. LESZ, W. OTTO,  
Radiation Protection Dosimetry, 1983, 4, 243.
- [49] J.T. DICKINSON, P.F. BRÄUNLICH,  
Proc. VITH Int. Symp. on Exoelectron Emission and Application,  
1979, 125.
- [50] M. AOKI, T. NISHIKAWA, S. OKABE,  
Radiation Protection Dosimetry, 1983, 4, 216.
- [51] E. LINKE, J. WOLLBRANDT, U. BRÜCKNER,  
Radiation Protection Dosimetry, 1983, 4, 194.
- [52] B. GUILHOT, M. PETEL, A.M. ROGER, G. THOMAS,  
Ann. Chim. Fr., 1981, 6, 549.
- [53] L. PAULING,  
Chimie Générale, Deuxième édition, 1960, 136.
- [54] A. GUINIER,  
"Théorie et technique de la radio-cristallographie", 1956, Dunod  
Paris, 94.
- [55] A. NONAT,  
Thèse 3ème cycle, Dijon, 1981.
- [56] F.W. JONES,  
Proc. Roy. Soc. (London), 1938, A166, 16.
- [57] J.I. LANGFORD,  
J. Appl. Cryst., 1968, 1, 48.

- [58] A.R. STOKES,  
Proc. Phys. Soc. Lond., 1948, 61, 382.
- [59] C.G. SHULL,  
Phys. Rev., 1946, 70, 679.
- [60] R. CROCHE, L. GATINEAU,  
J. Appl. Cryst., 1977, 10, 479.
- [61] M. TOURNARIE,  
C. R. Acad. Sci. Paris, 1955, 241, 1923.
- [62] M. TOURNARIE,  
Bull. Soc. Fr. Minér. Crist, 1958, 81, 278.
- [63] S. ERGUN,  
J. Appl. Cryst., 1968, 1, 19.
- [64] D. LOUER, D. WEIGEL,  
Acta Cryst. 1969, A25, 338.
- [65] D. LOUER, D. WEIGEL, R. LOUBOUTIN,  
Acta Cryst., 1969, A25, 335.
- [66] R. LOUBOUTIN, D. LOUER,  
Acta Cryst., 1972, A28, 396.
- [67] A.J.C. WILSON,  
Nature (London), 1962 a, 193, 568.
- [68] A.J.C. WILSON,  
J. Appl. Cryst. 1970, 3, 71.
- [69] J.I. LANGFORD,  
J. Appl. Cryst. 1982, 15, 315.

- [70] A. GUINIER,  
"Théorie et technique de la radio-cristallographie", 1956, Dunod  
Paris, 462.
- [71] A. GUINIER,  
"Théorie et technique de la radio-cristallographie", 1956, Dunod  
Paris, 127.
- [72] A. GUINIER,  
"Théorie et technique de la radio-cristallographie", 1956, Dunod  
Paris, 477.
- [73] B.E. WARREN, B.L. AVERBACH,  
J. Appl. Phys., 1950, 21, 595.
- [74] B.E. WARREN,  
X-ray diffraction, Addison Wesley, Reading, MA, 1969.
- [75] B.E. WARREN,  
Prog. Metal. Phys., 1959, 8, 147.
- [76] R. DELHEZ, E.J. MITTEMEIJER,  
J. Appl. Cryst., 1976, 9, 233.
- [77] M. WILKENS,  
J. Appl. Cryst. 1979, 12, 119.
- [78] R.S. SMITH,  
IBM J. Res. Develop., 1960, 4, 205.
- [79] B.Y. PINES, A.F. SIRENKO,  
Sov. Phys. Cryst., 1962, 7, 15.
- [80] G.B. MITRA, N.K. MISRA,  
Acta Cryst., 1967, 22, 454.

- [81] A. GANGULEE,  
J. Appl. Cryst., 1974, 7, 434.
- [82] J. MIGNOT, D. RONDOT,  
Acta Metal., 1975, 23, 1321.
- [83] A.J.C. WILSON,  
Proc. Phys. Soc. (London), 1962, 80, 286.
- [84] N.C. HALDER, C.N.J. WAGNER,  
Advance in X-ray analysis, ed. by MALLET, FAY and MUELLER, 1966,  
9, 91.
- [85] P. SCHERRER,  
Gött. Nachr., 1918, 2, 98.
- [86] R.R. STOKES, A.J.C. WILSON,  
Proc. Phys. Soc. 1944, 56, 174.
- [87] W.H. HALL,  
Proc. Phys. Soc., (London), 1949, 62, 741.
- [88] G.K. WILLIAMSON, W.H. HALL,  
Acta Metal., 1953, 1, 22.
- [89] G.V. KURDYUMOV, L.I. LYSAK,  
J. Tech. Phys., (URSS), 1947, 17, 993.
- [90] F.W. JONES,  
Proc. Phys. Soc. (London), 1938, A166, 16.
- [91] L.E. ALEXANDER,  
J. Appl. Phys., 1948, 19, 1068.

- [92] C.C. MURDOCK,  
Phys. Rev., 1930, 35, 8.
- [93] C.N.J. WAGNER, E.N. AQUA,  
"Advance in X-ray analysis, ed. Plenum Press, New-York, 1964, 7,  
46.
- [94] W. RULAND,  
Acta Cryst., 1965, 18, 581.
- [95] F.R.L. SCHOENING,  
Acta Cryst., 1965, 18, 975.
- [96] N.C. HALDER, C.N.J. WAGNER,  
Acta Cryst., 1966, 20, 312.
- [97] J.I. LANGFORD,  
J. Appl. Cryst., 1978, 11, 10.
- [98] TH. H. DE KEIJSER, J.I. LANGFORD, E.J. MITTEMEIJER, A.B.P. VOGELS,  
J. Appl. Cryst., 1982, 15, 308.
- [99] W. VOIGT,  
Münch, Berlin, 1912, 603.
- [100] H.C. VAN DE HULST, J.J.M. REESINCK,  
Astrophysical J., 1947, 106, 121.
- [101] H.P. KLUG, L.E. ALEXANDER,  
X-ray Diffraction procedures for polycrystalline and amorphous  
materials, ed. by J. WILEY and SONS, New-York, 2nd edition, 1974.
- [102] A. GUINIER,  
"Théorie et technique de la radio-cristallographie", 1956, Dunod  
Paris, 512.

- [103] A. GUINIER,  
"Théorie et technique de la radio-cristallographie", 1956, Dunod  
Paris, 24 et 134.
- [104] J.F. KAISER, W.A. REED,  
Rev. Sci. Instrum., 1977, 48, N°11, 1447.
- [105] A. SAVITZKY, M. GOLAY,  
Anal. Chem., 1964, 36, N°8, 1627.
- [106] J. STEINIER, Y. TERMONIA, J. DELTOUR,  
Anal. Chem., 1972, 44, N°11, 1906.
- [107] W.A. RACHINGER,  
J. Sci. Instr., 1948, 25, 254.
- [108] J.A. BEARDEN, C.H. SHAW,  
Phys. Rev., 1935, 48, 18.
- [109] S.K. ALLISON,  
Phys. Rev., 1933, 44, 63.
- [110] L.G. PARRATT,  
Phys. Rev. 1933, 44, 695.
- [111] L. LADELL, A. ZAGOFKY, S. PEARLMAN,  
J. Appl. Cryst., 1975, 8, 499.
- [112] J. MIGNOT, D. RONDOT,  
J. Appl. Cryst. 1976, 9, 460.
- [113] G. PLATBROOD,  
J. Appl. Cryst., 1983, 16, 24.

[114] R. DELHEZ, E.J. MITTEMEIJER,  
J. Appl. Cryst. 1975, 8, 609.

[115] J.P. EBERHART,  
Ed. Doin, Paris, 1976, 263.







**AUTORISATION DE SOUTENANCE**

---

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,  
VU les rapports de présentation de Messieurs GUILHOT et MERIC

**Monsieur Daniel TURPIN**

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention  
du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Génie chimique

Fait à Saint-Etienne, le 4 février 1985

Le Directeur de l'EMSE,

  
**M. MERMET**  
INGÉNIEUR GÉNÉRAL DES MINES  
DIRECTEUR  
ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES  
MINES DE SAINT-ÉTIENNE





N° D'ORDRE : 41 CI

**RESUME :**

*Cette étude met en évidence le comportement complexe de deux solides soumis au broyage. Pour ce faire, trois techniques principales ont été utilisées :*

- \* la triboémission afin d'obtenir des renseignements sur les défauts de surface ;*
- \* l'élargissement du profil de diffraction des rayons X pour la mesure des microdistorsions et des domaines de diffraction cohérents ;*
- \* la microscopie électronique en transmission pour l'observation des systèmes de fractures.*

*Ce travail a permis de corréler l'évolution des signaux de triboémission des solides avec leurs systèmes de fragmentation au cours du broyage. Pour l'alumine  $\alpha$ , l'effet de la comminution se traduit d'abord par des fractures intercrystallites donnant des surfaces triboémissives, puis par des fractures intracrystallites faisant apparaître des zones non triboémissives. Le fluorure de lithium se fragmente selon un système unique en donnant naissance à des surfaces non émettrices.*

**MOTS CLES :** *Broyage,  
Alumine  $\alpha$ ,  
Fluorure de lithium,  
Triboémission exoélectronique,  
Diffraction des rayons X,  
Microscopie électronique en transmission.*