

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITÉ MENTOURI - CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N^o d'ordre:

Série:

MEMOIRE

**Présenté pour obtenir le diplôme de Magister
En Physique**

OPTION

CRISTALLOGRAPHIE

THÈME

**ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DE QUELQUES KAOLINS AVEC
LA METHODE DE WARREN ET AVERBACH**

PAR

LAKEL ABDELGHANI

Soutenu le 26 / 05 / 2009

Devant le Jury :

Président :	A. BOUDJADA	Prof.	Univ. Mentouri, Constantine
Rapporteur :	A. BOULTIF	Prof.	Univ. Mentouri, Constantine
Examineurs :	M. SEBAIS	Prof.	Univ. Mentouri, Constantine
	A. BOUYOUCEF	M.C.	Univ. Mentouri, Constantine

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Constantine.

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

Je remercie vivement Monsieur A. BOUYOUSSEF, Maître de Conférences à l'Université de Constantine pour avoir accepté de faire partie du jury de mon mémoire.

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

J'adresse mes remerciements les plus respectueux et les plus sincères à Monsieur le Professeur M. SEBAIS, de l'Université de Constantine, pour avoir accepté de juger mon travail de mémoire.

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

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION	01
---------------------------	-----------

CHAPITRE I: GENERALITES

I – INTRODUCTION	03
-------------------------------	-----------

II – LES PARAMETRES DE PROFIL DE RAIE	03
--	-----------

II – 1 – Paramètre position	03
--	-----------

II – 1 – 1 – <u>Position définie par le maximum d'intensité</u>	03
---	-----------

II – 1 – 2 – <u>Position définie par le centre gravité</u>	03
--	-----------

II – 2 – Largeur d'un pic de diffraction	03
---	-----------

II – 2 – 1 – <u>Largeur intégrale</u>	03
---	-----------

II – 2 – 2 – <u>Largeur à mi-hauteur (FWHM)</u>	04
---	-----------

II – 2 – 3 – <u>Facteur de forme</u>	04
--	-----------

II – 3 – L'intensité d'un pic de diffraction	04
---	-----------

II – 3 – 1 – <u>Intensité du fond continu</u>	05
---	-----------

II – 3 – 1 – 1 – <i>Fond continu instrumental</i>	05
---	-----------

II – 3 – 1 – 2 – <i>Fond continu d'échantillon</i>	05
--	-----------

II – 3 – 2 – <u>Facteur d'atténuation de l'intensité diffractée</u>	05
---	-----------

II – 3 – 2 – 1 – <i>Facteur de multiplicité</i>	05
---	-----------

II – 3 – 2 – 2 – <i>Facteur de température</i>	05
--	-----------

II – 3 – 2 – 3 – <i>L'orientation préférentielle</i>	06
--	-----------

II – 3 – 2 – 4 – <i>L'extinction</i>	06
--	-----------

II – 3 – 2 – 4 – 1 – <i>Extinction primaire</i>	06
---	-----------

II – 3 – 2 – 4 – 2 – Extinction secondaire	06
II – 3 – 2 – 5 – <i>Facteur de polarisation</i>	06
II – 3 – 2 – 6 – <i>Facteur de Lorentz</i>	07
II – 3 – 2 – 7 – <i>Correction de Lorentz-polarisation des profils de raie</i>	07
II – 3 – 2 – 7 – 1 – Expression du facteur Lorentz-polarisation	07
II – 3 – 2 – 7 – 2 – <i>Application de la correction à quelques pics de nos kaolins</i>	07
II – 4 – Origine des profils de raie	09
II – 5 – 1 – <u>Fonction instrumental $g(x)$</u>	09
II – 5 – 2 – <u>Fonction intrinsèque ou vrai $f(x)$</u>	10
III – LES TYPES DE FONCTIONS REPRESENTANT LE PROFIL DE RAIE.....	11
IV – METHODES DE DECONVOLUTION DES PROFILS DE RAIES	12
IV – 1 – Méthode L.W.L (Louër, Weigel et Louboutin).....	12
IV – 2 – Autres Méthodes.....	14
IV – 2 – 1 – <u>Méthodes Simplifiées</u>	14
IV – 2 – 2 – <u>Méthode de Stokes</u>	14
IV – 2 – 3 – <u>Méthode itérative</u>	15
IV – 2 – 4 – <u>Méthode de Williamson et Hall</u>	16
IV – 2 – 5 – <u>Analyse de Voigt</u>	16

III – 6 – 3 – <u>Angle de diffraction et intensité des pics des différents composant du kaolin KT2 brut</u>	27
III – 6 – 4 – <u>Enrichissement du kaolin KT2 par un procédé industriel</u>	29

CHAPITRE III : METHODE DE WARREN - AVERBACH

I – INTRODUCTION	31
III – METHODE DE WARREN-AVERBACH	31
III – 1 – Effet des hétérogénéités des déformations élastiques	33
III – 2 – Méthode sur un seul pic de diffraction	33
IV – CONCLUSION	35

CHAPITRE IV : TRAITEMENT DE QUELQUES KAOLINS PAR LA METHODE DE WARREN – AVERBACH

I – QUELQUES DONNEES UTILES SUR LES SPECTRES DE DIFFRACTION DE RAYONS X DES KAOLINS DD1 ET KT2	36
I – 1 – Les différents plans de diffraction des phases existant dans le kaolin DD1	37
I – 2 – Les différents plans de diffraction des phases existant dans le kaolin KT2	37
I – 3 – Obtention du profil instrumental	38
I – 3 – 1 – <u>Standard utilisé</u>	38
I – 3 – 2 – <u>Décomposition du diagramme du quartz</u>	39
II – PREPRATION DES ECHANTILLONS POUR LA DIFFRACTION X	39

II – 1 – Enregistrement des données de diffraction	40
II – 2 – Diffractogramme des kaolins étudiés	40
III – EVALUTION DES TAILLES ET DES CONTRAINTES	41
III–1 – Méthodes d'évaluation de la taille:	41
III–1– 1 – <u>Relation de Scherrer</u>	41
III–1– 2 – <u>Diagramme de Williamson - Hall</u>	42
III–1– 3 – <u>Méthode de Warren – Averbach</u>	42
III – 2 – Méthode d'évaluation de la contrainte:	44
III – 2 – 1 – <u>Méthode de Williamson – Hall</u>	44
III – 2 – 2 – <u>Méthode de Warren – Averbach</u>	44
III–3 – Traitement des données de diffraction du kaolin DD1.....	45
III – 3 – 1 – <u>Calcul du profil vrai des pics de diffraction</u>	45
III – 3 – 2 – <u>Représentation du diagramme Williamson-Hall de DD1</u>	47
III– 3 – 3 – <u>Evaluation de la taille des cristallites dans le Kaolins DD1</u>	47
III – 3 – 3 – 1 – <i>Par utilisation de la Méthode de Warren et Averbach</i>	47
III – 3 – 3 – 2 – <i>Par utilisation de la relation de Scherrer</i>	52
III – 3 – 3 – 3 – <i>Par utilisation du diagramme de willamson&Hall</i>	52
III – 3 – 4 – <u>Distribution des tailles dans la kaolinite présente dans DD1</u>	53
III – 4 – Analyse microstructural du kaolin KT2.....	53
III – 4 – 1 – <u>Calcul du profil vrai des pics de diffraction</u>	53
III – 4 – 2 – <u>Représentation du diagramme Williamson-Hall de KT2</u>	55

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Des phénomènes physiques importants sont à prendre en considération dans l'analyse des spectres de diffraction. En effet, un phénomène d'élargissement des raies de diffraction des RX peut se produire avec une intensité variable, pour les différentes raies des spectres de diffraction obtenus en fonction de l'échantillon. Il en résulte une distribution particulière de la fonction $I(2\theta)$.

La forme de cette distribution (ou profil du pic de diffraction) peut être représentative de plusieurs facteurs physiques caractérisant la microstructure mais aussi des aberrations de l'instrument.

Parmi les facteurs physiques qui influencent le profil d'une raie de diffraction, la microstructure du matériau (tailles et forme des cristallites, contraintes externes et contraintes internes dans les cristaux). Ces paramètres microstructuraux s'obtiennent généralement en commençant par l'extraction du profil vrai de l'échantillon à l'aide d'une opération de déconvolution.

La méthode la mieux adaptée dans une analyse de microstructure, dans le cas où il y a possibilité de présence d'un effet double taille-contraintes, est la méthode de Warren et Averbach. C'est ainsi que cette dernière a été choisie pour ce travail.

Vu le rôle très important que joue la microstructure dans les propriétés physico-chimiques d'un matériau, nous nous sommes intéressés, dans ce présent travail, à l'étude de la microstructure de kaolins de l'Est du pays : le kaolin de Djebel Debbagh DD1 et le kaolin de Tamazert KT2. Nous avons étudié la microstructure de la Kaolinite présente dans ces deux kaolins à partir de l'analyse des profils de raies de diffraction des rayons X. Cette étude est faite dans un cadre de collaboration avec l'entreprise nationale qui exploite les gisements des kaolins (SOALCA).

Dans le chapitre I, nous allons exposer les généralités d'une part sur les profils de raie de diffraction et, d'autre part, sur les méthodes de déconvolution.

Des notions générales sur les céramiques et le kaolin de djebbel-Debbagh DD1 ainsi que sur le kaolin de Tamzert KT2 sont données au deuxième chapitre.

Le troisième chapitre décrit la méthode de Warren et Averbach pour le calcul des tailles et des contraintes dans les kaolins étudiés.

Le dernier chapitre (chapitre IV) est consacré à l'étude des phases cristallines présentes dans les kaolins DD1 et KT2, en particulier la kaolinites. Nous y donnons les résultats de l'analyse microstructurale de nos deux kaolins.

L'interprétation des résultats se fait au fur et mesure de la présentation des résultats.

CHAPITRE I
GENERALITES

I – INTRODUCTION

La représentation graphique de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ est appelée diagramme de diffraction ou diffractogramme ou encore spectre de diffraction.

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

II – LES PARAMETRES DE PROFIL DE RAIE

II – 1 – Paramètre position

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

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

II – 1 – 2 – La position du centre gravité

Le centroïde ou le centre de gravité de la surface du profil de raie s'utilise également pour définir la position d'une raie de diffraction. Le centroïde est défini par :

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

II – 2 – Largeur d'un pic de diffraction

II – 2 – 1 – Largeur intégrale

La largeur intégrale β est égal au rapport de l'intensité intégrale de la distribution $I(2\theta)$ à la valeur de l'intensité I_{\max} . c'est à dire égal au rapport de la surface de profil à la valeur de l'intensité (Laue (1926) [1]):

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

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

II – 2 – 2 – La largeur à mi-hauteur (FWHM)

La largeur à mi-hauteur est une distance angulaire entre deux points. La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil en deux points. La distance entre ces deux points est connue sous le nom de largeur à mi-hauteur et elle est notée FWHM (Full of Width at Half Maximum). Ce paramètre est souvent noté par 2ω , (Scherrer (1918). [2])

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

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

II – 2 – 3 – Le facteur de forme

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

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

II – 3 – **L'intensité d'un pic de diffraction**

L'énergie mesurée par le compteur est appelée "intensité intégrée", elle est définie par la surface en dessous du pic c'est-à-dire limitée par celui-ci. L'intensité intégrée est beaucoup plus intéressante que l'intensité maximale, car la première est plus influencée par le réglage de l'appareil. L'évaluation de cette intensité est aisée dans le cas, assez rare, des réflexions qui ne se chevauchent pas. Lorsque la superposition des raies devient importante, ce qui est la situation habituelle à l'exception des données de très haute résolution et /ou les

structures les plus simples, les intensités intégrées ne peuvent être obtenues que par ajustement du profil. Il faut noter que l'équation de l'intensité diffractée dépend de la géométrie de diffraction employée.

II – 3 – 1 – L'intensité du fond continu

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

II – 3 – 1 – 1 – *Fond continu instrumental*

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

II – 3 – 1 – 2 – *Fond continu d'échantillon*

Il a pour origine soit d'autres processus d'interaction du faisceau incident avec l'échantillon, soit de certaines particularités structurales de l'échantillon. Alors que les premiers processus génèrent un fond continu monotone, les derniers sont à l'origine d'un signal plus ou moins structuré.

II – 3 – 2 – Facteur d'atténuation de l'intensité diffractée

II – 3 – 2 – 1 – *Facteur de multiplicité*

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

II – 3 – 2 – 2 – *Facteur de température*

Lorsque la température augmente, il en résulte:

- une expansion de la maille primaire ce qui provoque des changements dans les distances interréticulaires d , donc dans les positions des raies de diffraction 2θ .

- une diminution de l'intensité du pic de diffraction.
- une augmentation de l'intensité du fond continu.

II – 3 – 2 – 3 – *L'orientation préférentielle*

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

II – 3 – 2 – 4 – *L'extinction*

On peut distinguer deux types d'extinction :

II – 3 – 2 – 4 – 1 – Extinction primaire

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

II – 3 – 2 – 4 – 2 – Extinction secondaire

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

II – 3 – 2 – 5 – *Facteur de polarisation*

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

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

II – 3 – 2 – 6 – Facteur de Lorentz

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

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

II – 3 – 2 – 7 – Correction de Lorentz-polarisation des profils de raie

II – 3 – 2 – 7 – 1 – Expression du facteur Lorentz-polarisation

Les deux effets précédents sont exprimés par terme unique appelé facteur de Lorentz polarisation LP .

Dans le cas où on utilise un monochromateur, ce facteur est donné par l'équation suivante (Warren [5]) :

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

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

II – 3 – 2 – 7 – 2 – Application de la correction à quelques pics de nos kaolins

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

La figure 1 représente le premier pic (pic (010)) où on voit la différence au début du pic et un autre pic (pic (100)) où on voit la bonne superposition du pic corrigé et du pic non corrigé.

De même, sur la même figure on voit le premier pic du diffractogramme de KT2 (pic (100)) où la différence est visible au début du pic et un deuxième pic (pic (020)) où on voit le négligeable effet de la correction de Lorentz-Polarisation.

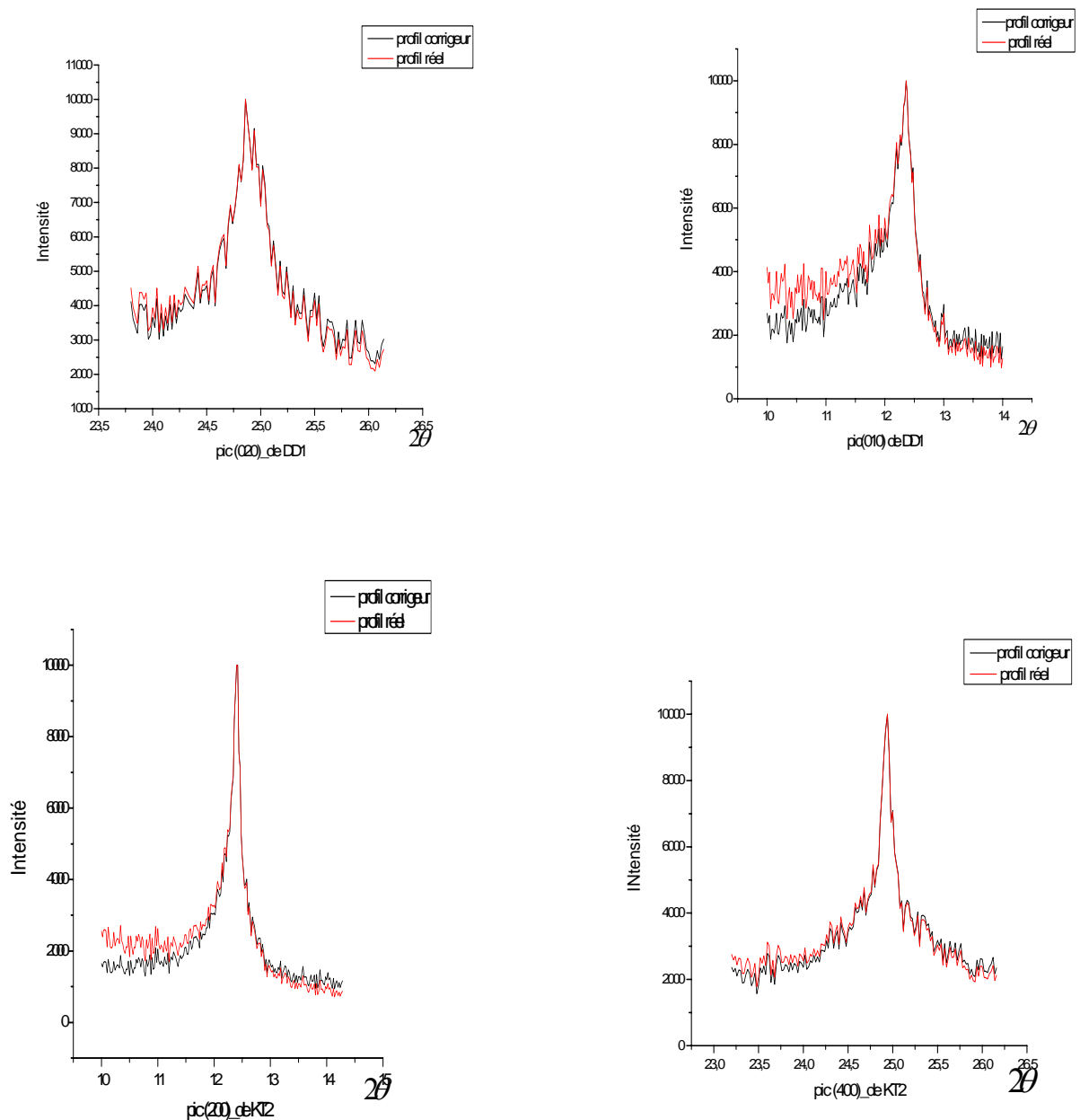


Figure 1 : Effet de la correction Lorentz-polarisation sur quelques pics des kaolins étudiés rouge pic corrigé noir pic non corrigé.

II – 4 – Origine des profils de raie

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

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

où :

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

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

II – 4 – 1 – Fonction instrumentale $g(x)$

La fonction instrumentale représente l'ensemble des aberrations dues à l'appareillage .

Le nombre des aberrations instrumentales étant élevé, une bonne solution pour décrire cette fonction est de l'établir expérimentalement.

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

Une autre approche est d'utiliser un échantillon standard polycristallin (par exemple le feldspath orthose, le BaF₂, le quartz, ...) avec des tailles de grains supérieures à 10 μm et sans contraintes externes et internes.

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

La figure 5 montre le pic d'un échantillon standard (pic 1 représentatif du quartz à gros grains et sans contraintes internes) et le pic de l'échantillon analysé (pic 2 représentatif de la kaolinite en développement dans le kaolin KT2).

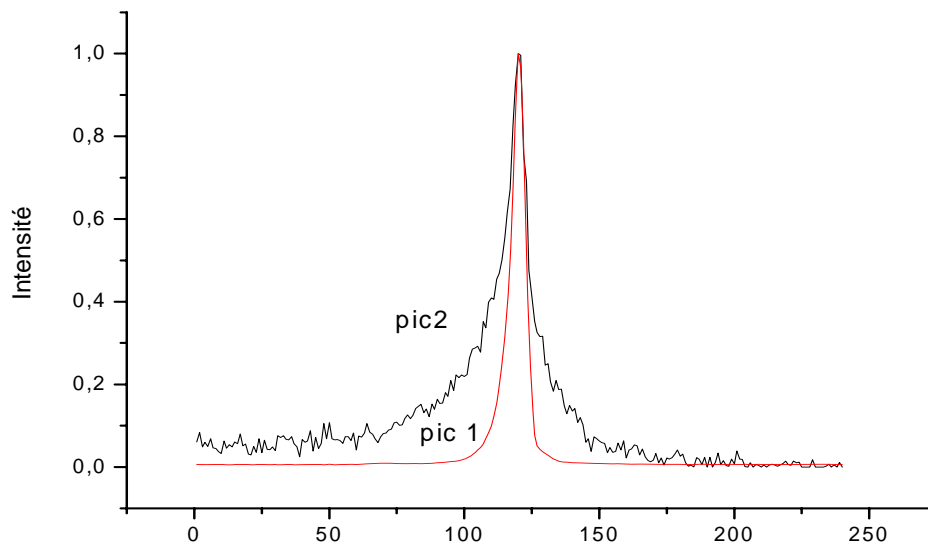


Figure 1 : pic du standard(1) et pic de l'échantillon(2)

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

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

II – 4 – 2 – La fonction intrinsèque ou profil vrai $f(x)$

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

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

III – Les types de fonctions représentant le profil de raie

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

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

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

IV – METHODES DE DECONVOLUTION DES PROFILS DE RAIE

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

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

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

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

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

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

C'est à dire pour:

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

Le problème revient donc à résoudre l'équation suivante :

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

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

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

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

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

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

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

Dans la relation (3) :

- A : est un opérateur linéaire qui dépend de g . Cet opérateur est instable. Il s'agit de la matrice qui exprime la relation (4) à l'aide d'une formule de quadrature ;

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

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

La matrice A est donnée par :

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

IV – 2 – Autres Méthodes

IV – 2 – 1 – Méthodes Simplifiées:

Parallèlement aux méthodes d'analyse faisant appel aux déconvolution rigoureuses précédentes, des méthodes simples sont souvent employées pour séparer les largeurs des fonctions convoluées. L'erreur intrinsèque à ces méthodes a été traitée notamment par Delhez *et al.* [7], Langford *et al.* [8] et Zorn [9]. Pour être fiable, la qualité de l'enregistrement, avec des temps suffisamment longs, est requise. Ceci rend difficile l'étude de composés de basse symétrie où le chevauchement des raies est plus important. En outre, dans ces méthodes, la déconvolution s'effectue toujours à partir d'hypothèses sur les profils des composantes mises en jeu. Les résultats microstructuraux qui en découlent peuvent différer notablement d'une hypothèse à l'autre.

Grâce à des méthodes de Fourier proposées par Gangulee [10] et Mignot & et Rondot [11], qui s'appliquent à des raies individuelles, l'exploitation des diagrammes de basse symétrie devient possible. Néanmoins, des restrictions sont introduites dans ces méthodes. Elles concernent les transformées de Fourier dues à l'effet de taille et aux contraintes $\langle e^{-t^2} \rangle$ qui doivent être respectivement de forme $1-t/\langle D \rangle$ (Adler & Houska, [12]) et $a+b/t$.

IV – 2 – 2 – Méthode de Stokes

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

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

$$F = H/G$$

où :

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

IV – 2 – 3 – Méthode itérative

La méthode de déconvolution d Ergun est fondée sur des convolutions

Successives. Le produit de convolution s'écrit:

$$h = f * g.$$

Ergun définit un incrément u_n de la manière suivante :

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

l'itération se réalisant par

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

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

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

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

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

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

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

IV – 2 – 4 – La méthode de Williamson et Hall.

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

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

IV – 2 – 5 – Analyse de voigt

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

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

où $y = \beta_L / (\pi^{1/2} \beta_G)$ et $\text{erf}(y)$ est la fonction erreur, ou par l'approximation (de Keijser et al, 1982):

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

Quant aux largeurs β_{fG} et β_{fL} , elles s'obtiennent à l'aide des formules (Warren, 1969):

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

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

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

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

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

Le facteur de forme φ est calculé par la formule empirique suivante (De Keijser, et al [18]) :

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

ou par la relation (Ahtee et al 1984)

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

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

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

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

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

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

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

IV – 2 – 6 – Cas de fonctions avec valeurs discrètes

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

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

CHAPITRE II
QUELOUES CARACTERISTIQUES DES KAOLIN
DE DJBBEL DEBBAGH ET DE TAMAZERT

I – INTRODUCTION

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

Le terme céramique, dont la racine grec signifie cuire, caractérise donc cette opération fondamentale qu'est la cuisson et qui transforme des matières premières minérales en matériaux solides. Mais la définition du mot a évolué pour désigner aujourd'hui une variété considérable de matériaux solides (Kingery, (1960[19])) a proposé la définition suivante d'une céramique : « Une céramique est un produit solide composé essentiellement de matériaux non métalliques et non organiques obtenus par cuisson, frittage ou calcination tel les poteries, porcelaines, réfractaires, abrasifs, émaux, verres, matériaux magnétiques non métalliques, matériaux ferroélectriques ».

D'après la "British Céramique (Society (1998) [20]), les céramiques sont des matériaux ni métalliques ni organiques et qui font appel à des traitements thermiques pour les élaborer. Les céramiques se trouvent sous plusieurs formes composées ou simples : des oxydes, nitrures, carbures et borures. Le tableau 1 montre quelques types de céramiques.

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

Tableau 1 : Quelques types de céramiques

II – RAPPEL SUR LES CERAMIQUES

II – 1 – Nature des céramiques

II – 1 – 1 – Notion de composant

La structure des céramique peut aller de la forme la plus simple c'est à dire celle d'un solide constitué d'une seule phase (cristallisée ou vitreuse) jusqu'à celle d'un composite constitué par la juxtaposition de plusieurs phases, théoriquement incompatibles, mais dont la réaction à haute température n'a été que partielle et donc qui coexistent après refroidissement (Ecravain (1986) [21]).

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

II – 1 – 2 – Nature chimique des composants

D'après la définition ci-dessus, ces composants sont donc avant tout des minéraux, c'est à dire des corps solides à température ambiante, cristallisés ou non, dont la composition n'est ni métallique ni organique(Charmant (1989) [22]).

Cela revient à dire que, du point de vue de leur composition chimique, ces matériaux ne peuvent être constitués que de métalloïdes libres et de leurs combinaisons d'un ou plusieurs métalloïdes et d'un ou plusieurs métaux. Les liaisons chimiques entre ces atomes ne peuvent être que de nature ionique et/ou covalente (Hilmi(1997) [23]).

II – 2 – La microstructure

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

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

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

Nature chimique des composants	Exemples
- Métalloïdes libres.	Carbone (graphite)
- Combinaison de métalloïdes.	Carbure de bore (B_4C)
- Combinaison d'un métalloïde et d'un métal.	Nitrure d'aluminium (AlN).
- Combinaison d'un métalloïde et de plusieurs métaux.	Combinaisons d'oxydes telles que $MgO.Al_2O_3$ (spinelle)
- Combinaison de plusieurs métalloïdes et d'un métal.	$Ca_5(PO_4)_3F$ (apatite)
- Combinaison de plusieurs métalloïdes et de plusieurs métaux.	Silicate mixte tels que $4SiO_2Al_2O_3K_2O$ (leucite).

Tableau 2 : Exemples de céramique réelles, et de composants de céramique[24].

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

III – LES KAOLINS

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

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

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

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

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

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

III – 1 – La Halloysite

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

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

III – 2 – Propriétés du kaolin

Résumons les propriétés du kaolin dans le tableau 3.

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

Tableau 3 : propriétés générales du kaolin [23,24,25].

III – 3 – Composition chimique

La formule chimique du kaolin est $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O)$ ce qui correspond aux teneurs massiques suivantes: 39.55% d' Al_2O_3 , 46.50% de SiO_2 et 13.95% de H_2O ; sa masse molaire est de 258 g. Ces rapports changent selon le degré de pureté du kaolin. On considère le meilleur type du kaolin celui qui contient 45.5% en pourcentage massique d'alumine, ce qui est rare dans la nature.

III – 4 – Structure cristalline

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

$$a = 5.155 \text{ \AA} \quad b = 8.945 \text{ \AA} \quad c = 7.405 \text{ \AA}.$$

$$\alpha = 91.70^\circ \quad \beta = 104.86^\circ \quad \gamma = 89.82^\circ$$

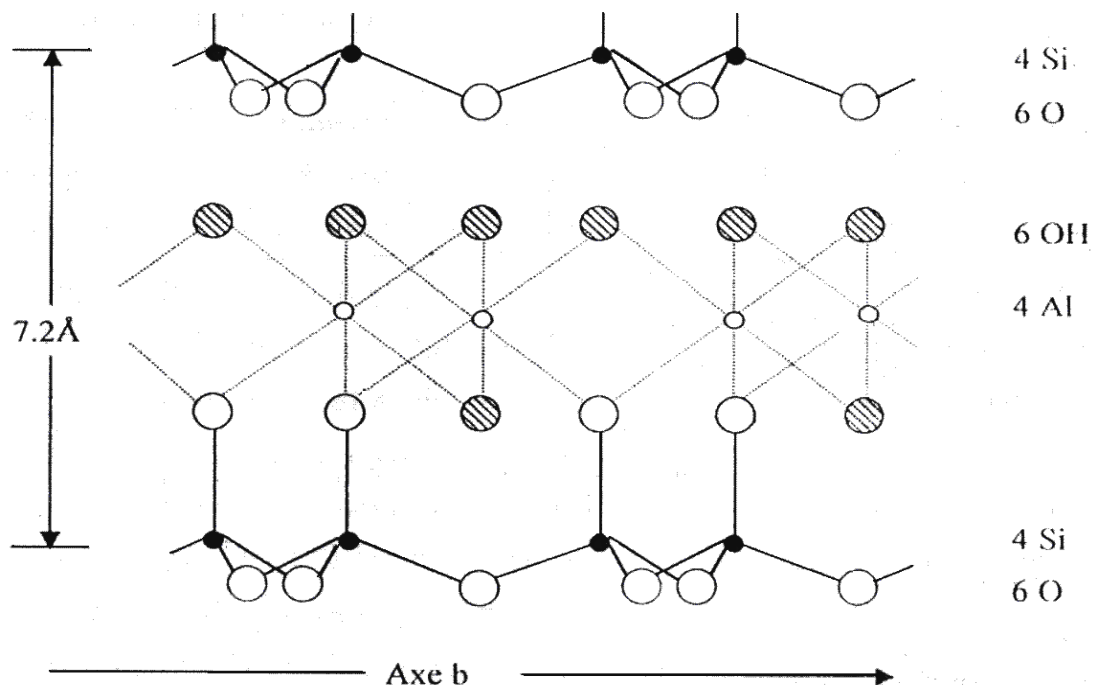


Figure 1 : structure cristalline de la kaolinite $((OH)_8Al_4Si_4O_{10})$ (Pask (1991) [26]).

III – 5 – Le Kaolin de Djebbel Debbagh (Kaolin DD)

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

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

D'une manière générale, les différentes qualités du kaolin DD sont classifiées en quatre catégories ou nuances selon la concentration des impuretés d'oxydes métalliques (voir tableau 1).

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

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

Les d_{hkl} correspondants sont: $d_{hkl(max)} = 9.83 \text{ \AA}$, $d_{hkl(moy)} = 7.38 \text{ \AA}$, $d_{hkl(min)} = 5.54 \text{ \AA}$. La valeur $d_{hkl(moy)} = 7.38 \text{ \AA}$ peut représenter la distance inter-feuillets et elle s'écarte légèrement de la valeur communément admise de 7 \AA pour la kaolinite (7.2 \AA donnée par Pask et al(1991) [26].).

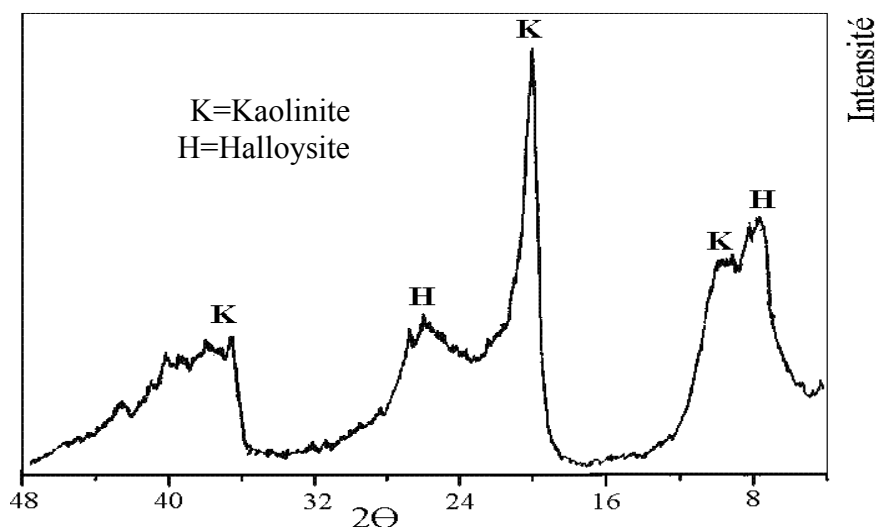


Figure 2 : Diffractogramme des RX kaolin DD (Bouyoucef (2003)[27])

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

Une mesure possible du nombre de molécules d'eau supplémentaires dans la kaolinite est possible à partir de la mesure de la perte au feu de l'échantillon : c'est l'écart en poids entre l'échantillon déshydraté à 1110°C pendant 24h et l'échantillon calciné au-delà de la transformation de la kaolinite en métakaolinite. Cette mesure permet d'établir le rapport halloysite/kaolinite.

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

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

Comme nous l'avons annoncé plus haut, la qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extraction. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métalliques inférieurs à 1% en poids et parfois des concentrations inférieures à 0.5% en poids (tableau 4).

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

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

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

(P. F. perte au feu).

Tableau 4: Composition chimique de plusieurs échantillons de kaolin DD selon les catégories. (Bouyoucef (2003)[27])

III – 6 – Le Kaolin de Tamazert (Kaolin KT2)

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

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

III – 6 – 1 – Le Kaolin KT2 brut

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

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

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

P.F : perte au feu à 1000°C

Tableau 5: *Compositions chimiques du kaolin de Tamazert brut (% en poids)*. (Bouyoucef (2003)[27]).

III – 6 – 2 – Les Différentes phases du kaolin de Tamazert brut

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

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

Les méthodes utilisées consistent en un tamisage mécanique et une lévigation. Ces méthodes ayant une efficacité limitée, on aboutit non pas à une séparation complète des

phases mais plutôt à un enrichissement qui est une étape intermédiaire. La séparation totale nécessite les méthodes physiques de flottaison à l'aide d'un liquide lourd de densité voulue, le triage électrolytique ou le triage électromagnétique.

La méthode de lévigation, utilisée sur une quantité assez importante de kaolin brut (= 100 kg) donne, après étuvage à 100°C (perte de l'eau de gâchage) une phase enrichie en kaolinite(29,6% en kaolinite avec un résidu de 70,4%) (Bouyoucef (2003)[27]).

La deuxième méthode utilisée est un simple tamisage (0,5mm) appliqué au résidu. Cette méthode donne les résultats suivants (Bouyoucef (2003)[27]):

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

III – 6 – 3 – Angle de diffraction et intensité des pics des différents composant du kaolin KT2 brut

Le tableau suivant donne les angles de diffraction des différents plans réticulaires de chaque phase ainsi que les distances interréticulaires d_{hkl} (Å) et les intensité relatives exprimées en pourcentage de la plus forte d'entre elles (Bouyoucef (2003)[27]).

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

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

BF : est l'intensité du bruit de fond ;le nombre 100 est affecté à l'intensité maximale du spectre

Tableau 6 : *Dépouillement des diffractogrammes des RX pour les trois phases.* (Bouyoucef (2003)[27]).

Ci-dessous, nous donnons quelques précisions sur les phases indiquées dans le tableau précédent (Bouyoucef (2003)[27]) :

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

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

- * le premier est une solution solide où les atomes de *Fe* ou *Mg* sont en substitution de l'*Al*, alors que le *Na* substitue le *K* : la formule serait alors : $(K.Na) (Al, Mg, Fe) (Si_3.Al). O_{10}. (OH)_2$ (muscovite 3T fichier ASTM 7-042).
- * le second est une muscovite pure avec cependant certains radicaux OH remplacés par l'ion *F*: $K.Al_2. (Si_3. Al).O_{10}. (OH, F)_2$ (muscovite 2M₁ fichier ASTM 6-0263a).

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

III – 6 – 4 – Enrichissement du kaolin KT2 par un procédé industriel

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

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

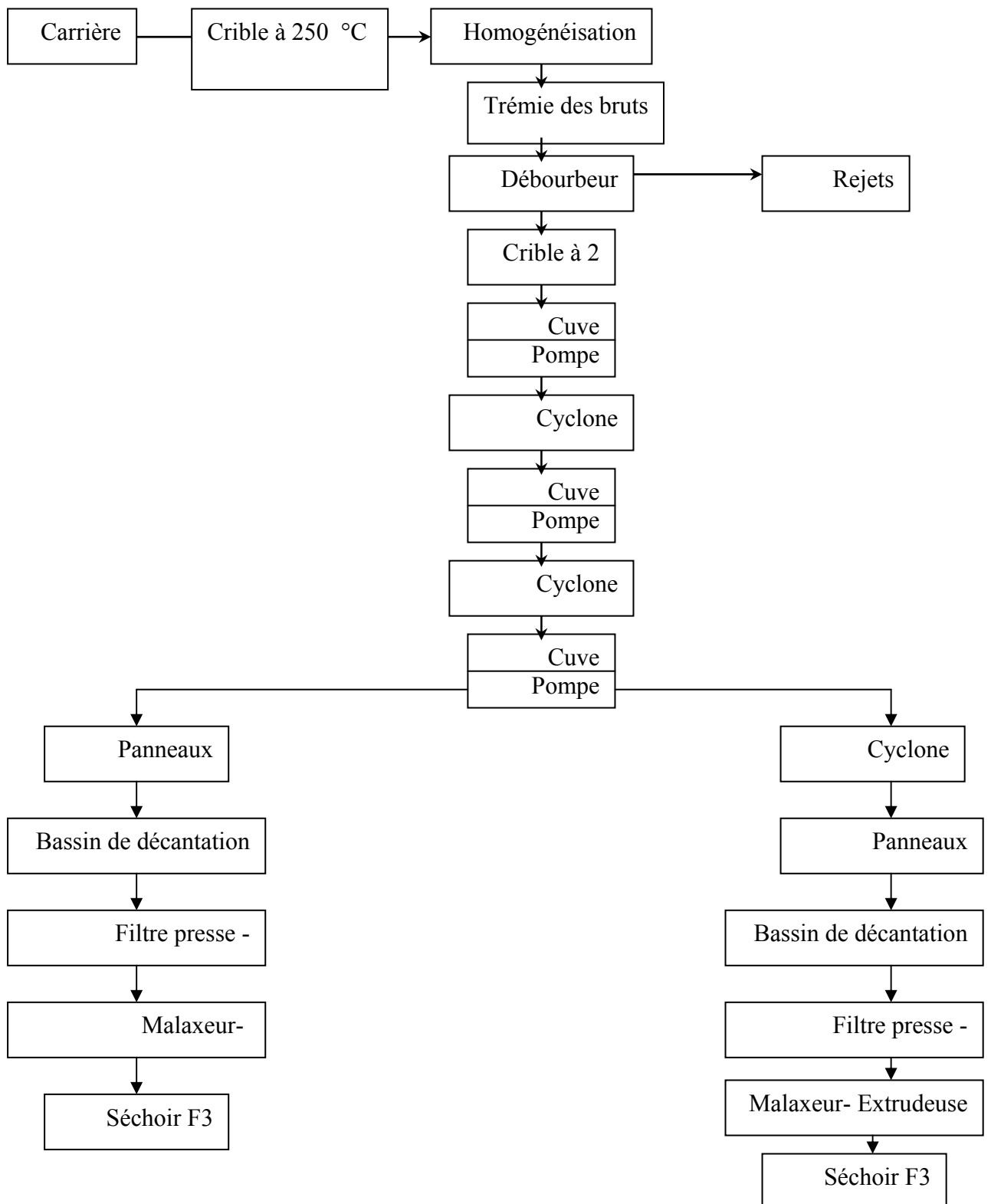


Figure 3 : Enrichissement du kaolin brut : lévigation par cyclone, filtration et séchage.

(Source ENOF, El-Milia) (Bouyoucef (2003)[27]).

CHAPITRE III

METHODE DE WARREN -
AVERBACH

I – Introduction

Dans le cas des cristaux contenant des défauts, des distributions d'intensité naissent au voisinage des nœuds du réseau réciproque qui correspondent aux réflexions de Bragg vraies. La nature de cet élargissement est déterminée en partie par les déplacements des diverses mailles du cristal et en général par les déformations, celles-ci étant caractérisées par les probabilités de déplacement.

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

En principe, la meilleure méthode d'analyse de la distribution des altérations dans les cristallites, de leurs dimensions par l'étude de la diffraction des rayons X sur les polycristaux est la méthode de l'analyse de Fourier des profils de diffraction X adoptée par Warren et Averbach. [28]. En effet,

le profil peut être décomposé en série de Fourier dont les coefficients sont en relation étroite avec la microstructure de l'échantillon étudié.

II – Méthode de Warren-Averbach

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Le coefficient de distorsion est déterminé par

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

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

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

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

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

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

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

:

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

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

La représentation graphique des logarithmes des coefficients $A(l, s_n)$ en fonction de $2\pi^2 l^2 s^2$ permet d'évaluer A^s et $\langle e_i^2 \rangle$, si, toutefois, deux ordres au moins de la même réflexion sont disponibles (Monica (2004) [28]).

II – 1 – Effet des hétérogénéités des déformations élastiques

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

L'influence des HDE entre les cristaux d'un polycristal sur l'élargissement des pics de diffraction des rayons X a été étudiée par P. Marbelly (1996) [29] et J.M. Sprauel (1996)[30]. Pour traduire l'état d'hétérogénéité des déformations élastiques internes au volume diffractant, de nouveaux termes sont introduits dans le modèle de type Warren-Averbach. En supposant que le profil de diffraction $f(x)$ a une forme de Voigt, on peut obtenir une expression de ces paramètres en fonction des trois paramètres d'analyse microstructurale $\langle D \rangle$, ε_0 et ε_1 :

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

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

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

II– 2– Méthode sur un seul pic de diffraction

L'analyse de Warren-Averbach nécessite l'enregistrement d'au moins deux ordres de réflexion hkl . Cependant, il n'est pas toujours possible dans les conditions d'expérience de disposer de plusieurs ordres de réflexion. Dans le cas de l'analyse d'un seul profil, des hypothèses supplémentaires sont nécessaires pour séparer l'effet de taille et l'effet de déformation. Ce type d'analyse introduit souvent d'importantes erreurs de calcul, mais néanmoins reste d'une grande importance en pratique.

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

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

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

$$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2} = \frac{\beta_G^f}{2 (2\pi)^{1/2} \tan \theta} \quad (10).$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

III – CONCLUSION

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

Dans la méthode de Sprael, les coefficients de Fourier sont déterminés en lissant chaque profil de diffraction par une fonction mathématique (en général de Voigt), ajustée aux valeurs expérimentales par une optimisation par moindres carrés. De plus, cette méthode, permet de prendre en compte les effets dus à l'hétérogénéité des déformations élastiques. L'analyse est encore effectuée sur deux ordres de la même réflexion. Les méthodes basées sur l'analyse d'un seul pic de diffraction reposent sur des hypothèses assez restrictives quant à la forme des pics et à la contribution des effets de taille et de déformation. Elles sont plutôt des méthodes d'analyse qualitative, mais facile et rapide d'application. Les résultats obtenus dans les cas les plus simples (matériaux isotropes cubiques) sont en accord avec ceux qu'on peut obtenir avec les méthodes basées sur l'analyse de deux ordres de réflexion.

CHAPITRE IV

TRAITEMENT DE QUELQUES
KAOLINS PAR LA METHODE DE
WARREN - AVERBACH

I – QUELQUES DONNEES UTILES SUR LES SPECTRES DE DIFFRACTION DE RAYON X DES KAOLIN DD1 ET KT2

Le kaolin de Djebel-Debbagh que nous appellerons kaolin DD1, dans sa forme la plus pure contient la kaolinite $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ et l'halloysite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ (figure1). La composition chimique de ce kaolin est donnée par le tableau 1.

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

Tableau 1 : Composition chimique du kaolin DD (% en poids)

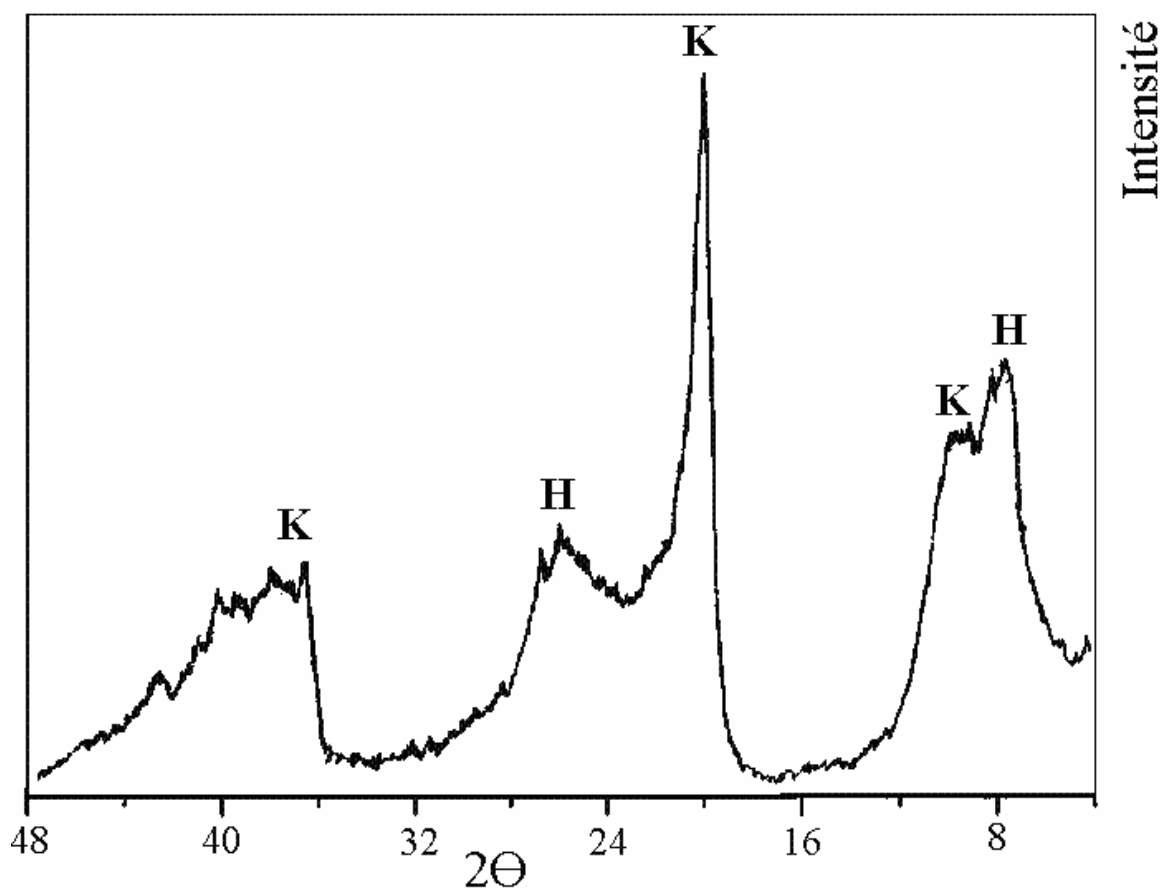


Figure 1 : Diffractogramme du kaolin DD1 (H : Halloysite, K : Kaolinite).

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

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

I – 1 – Les différents plans de diffraction des phases existantes dans le kaolin DD1

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

phase	(hkl)	2θ
L'halloysite	(010)	12.36
	(020)	29.28
La kaolinite	(200)	19.90
	(300)	35.02
	(011)	36.06
	(201)	38.54

Tableau 2 : les plans de diffraction des deux phases principales de DD1.

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

De la même manière que pour le kaolin DD1, l'analyse qualitative par diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la présence, dans le kaolin KT2, des phases cristallines suivantes du tableau 3.

Phase	(hkl)	2θ
kaolinite	(100)	12.40
	(010)	19.88
	(200)	24.94
	(001)	38.52
Quartz	(201)	20.88
Quartz+Mica	(101)	26.66
Mica+kaolinite	(011)	35.00

Tableau 3 : les plans de diffraction des phases présentes dans KT2

I- 3- Obtention du profil instrumental

I- 3 - 1 - Standard utilisé

En vue d'obtenir le profil instrumental de notre diffractomètre, un Advanced D8 de Bruker, nous avons utilisé le quartz comme standard. Le spectre de diffraction des rayons X est représenté sur la figure 2.

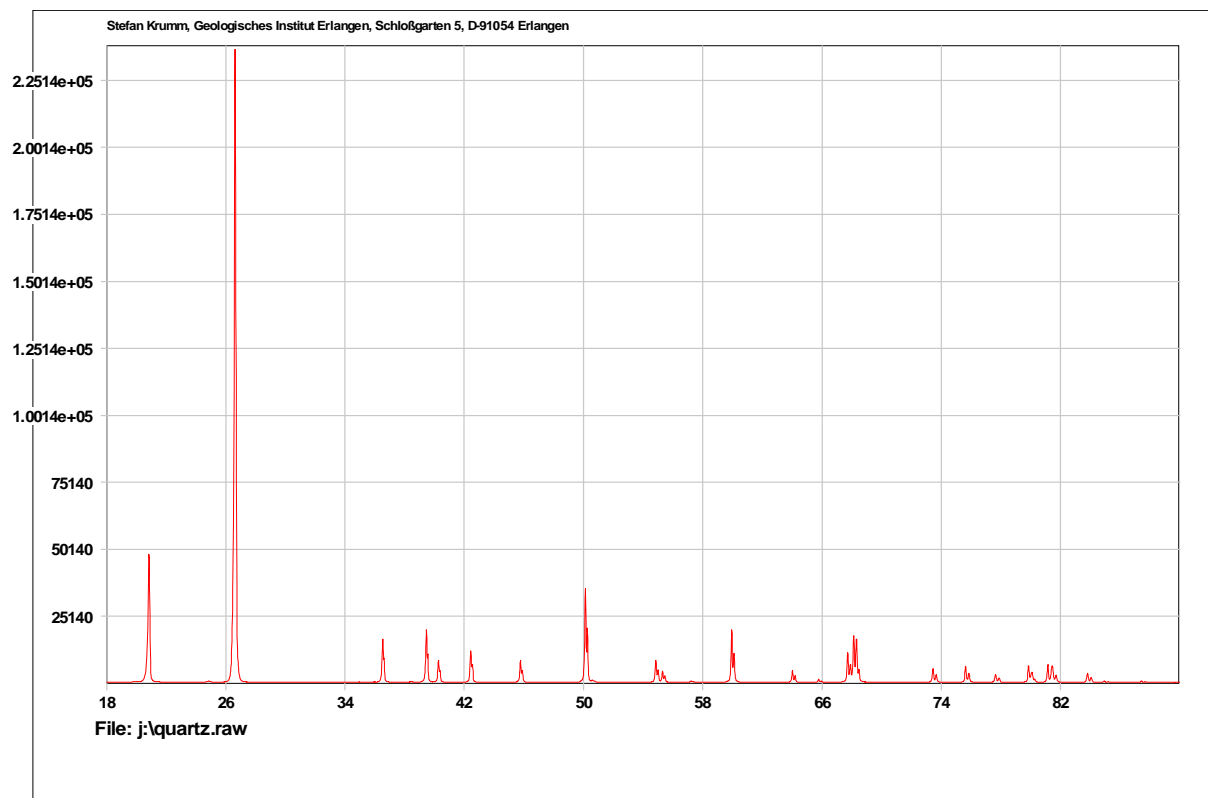


Figure 2 : diagramme de diffraction X du quartz.

I-3-2 – Décomposition du diagramme du quartz

Les résultats de la décomposition du profil instrumental de quartz sont regroupés dans le tableau 4.

h	k	l	$2\theta_g$ Bragg	$2w_g$	β_g	Φ_g
1	0	0	20.843	0.051	0.069	0.739
1	0	1	26.631	0.055	0.066	0.833
1	1	0	36.529	0.050	0.059	0.847
1	1	1	40.276	0.059	0.070	0.843
2	0	0	42.440	0.065	0.077	0.844
1	1	2	50.126	0.070	0.085	0.823
0	0	3	54.854	0.071	0.083	0.855
2	1	1	59.947	0.072	0.088	0.818
1	1	3	64.019	0.080	0.096	0.833
2	0	3	68.133	0.079	0.095	0.831
1	0	4	73.461	0.089	0.012	0.795
2	1	3	79.884	0.097	0.119	0.815
3	1	0	81.471	0.121	0.141	0.858
3	1	1	83.803	0.123	0.149	0.825
3	1	2	90.793	0.131	0.160	0.819
1	0	5	94.633	0.121	0.146	0.829

Tableau 4 : Paramètres des différents pics du diffractogramme X du quartz.

II – PREPARATION DES ECHANTILLONS DES KAOLINS POUR LA DIFFRACTION X

Nous avons réalisé des enregistrements de diffraction X sur nos kaolins sur le diffractomètre Advanced D8. Pour cela, nous avons suivi les étapes suivantes.

Un broyage de la poudre a été fait pour rendre les grains homogènes. La poudre est ensuite déposée sur le porte échantillon et pressée par une lame en verre de surface plane sans trop appuyer sur la poudre afin d'éviter les orientations préférentielles.

Il est à noter que la préparation de l'échantillon est un paramètre essentiel à l'obtention des résultats de qualité, car les informations principales, obtenues à partir des données de diffraction, sont influencées par l'échantillon. Ces informations sont :

- la position des raies,
- l'intensité des raies,
- la forme des raies,
- le fond continu.

II – 1 – Enregistrement des données de diffraction

Une fois la poudre déposée sur le porte échantillon, il reste à lancer l'enregistrement sur le diffractomètre. L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire préalablement définie avec un pas de 0.02 (2θ) et un temps de comptage par pas de trois secondes.

II – 2 – Diffractogramme des kaolins étudiés

Les diagrammes de diffraction des rayons X par les kaolin DD1 et KT2 sont représentés sur les figures 3 et 4.

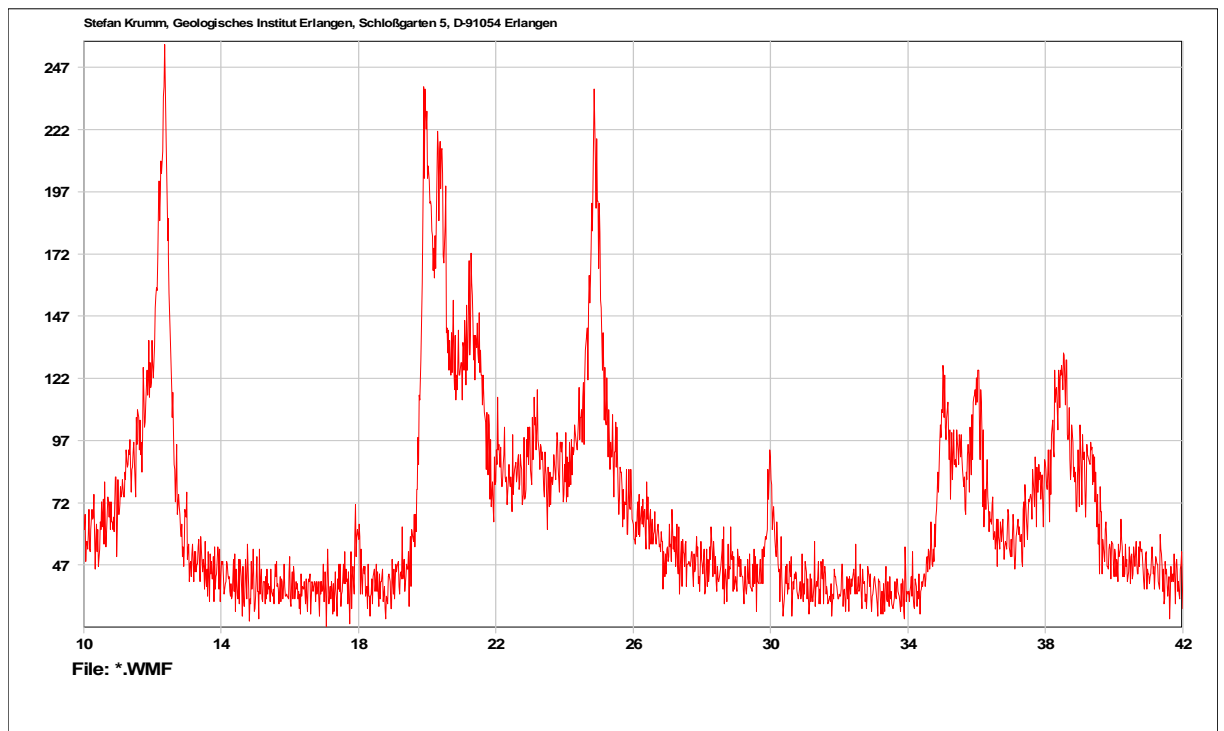


Figure 3 Spectre de diffraction RX du kaolin DD1.

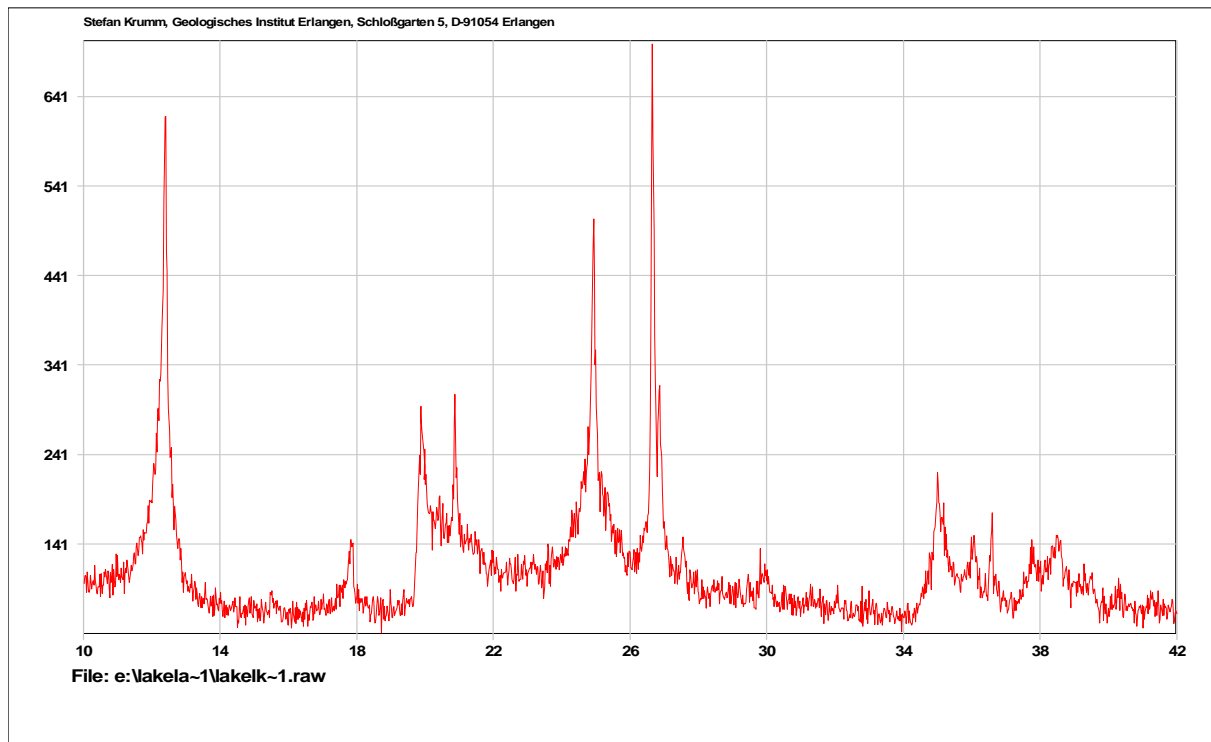


Figure 4 Spectre de diffraction RX du kaolin KT2.

III – EVALUATION DES TAILLES ET DES MICRO-CONSTRAINTES

III – 1 – Méthodes d'évaluation de la taille

Pour calculer la taille moyenne, il y a plusieurs méthodes en cas l'absence de microcontraintes dans l'échantillon.

III-1 – 1 – Relation de Scherrer

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

$$D^f = \frac{C\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Pour les largeurs exprimées en } 2\theta ;$$

C : est un coefficient qui peut prendre les valeurs comprises entre 0.9 et 1. Pour notre part, nous avons pris $C = 1$.

$$D^f = \frac{1}{\beta^*}$$

Pour les largeurs exprimées en unités réciproques

où θ est l'angle de Bragg, D^f est la taille moyenne des grains, λ est la longueur d'onde et β^* est la largeur intégrale caractérisant l'élargissement, exprimé en réseau réciproque.

III – 1 – 2 – Diagramme de Williamson - Hall

Le diagramme de Williamson et Hall [31] donne la variation de β^* en fonction de la variable réciproque d^* . Ce graphe, devant être une droite, donne des indications sur la présence ou l'absence des microcontraintes dans l'échantillon. La pente de la droite témoigne de la présence de ces dernières. Elle est représentée sur la figure 5.

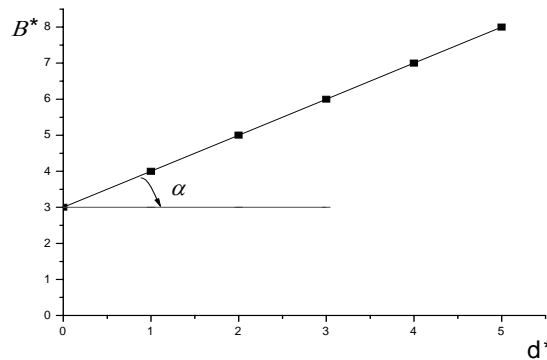


Figure 5 : forme du Diagramme de Williamson & Hall.

$$\beta^* = 1/D^f + d^*$$

D^f est la taille moyenne des grains.

D'où :
$$1/D^f = \beta^* - d^*$$

III – 1 – 3 – Méthode de Warren - Averbach

Si l'échantillon ne comporte pas de microcontraintes, on a : $A^D(l, s) = 0$,
donc $A(l, s_n) = A^s(l)$.

La pente à l'origine de la courbe donnant $A(l, s_n)$ en fonction de la longueur L des colonnes (voir § III, chapitre III) est inversement proportionnelle à la dimension apparente des cristallites suivant une direction perpendiculaire au plan (hkl) considéré (voir figure 6). Cette dimension apparente est donnée par l'équation suivante :

$$1/D_f = \left| \frac{d A(l, s_n)}{dL} \right|_{L \rightarrow 0}$$

où $L = l\Delta s$ avec $\Delta s = \lambda/2 (\sin \theta_2 - \sin \theta_1)$,

θ_1 et θ_2 sont les valeurs des angles limites qui définissent le profil.

A partir de la figure ci-dessous, le point d'intersection de la pente à l'origine de la courbe avec l'axe des abscisses (L) fournit la taille D_f (Harièche (1996) [32]).

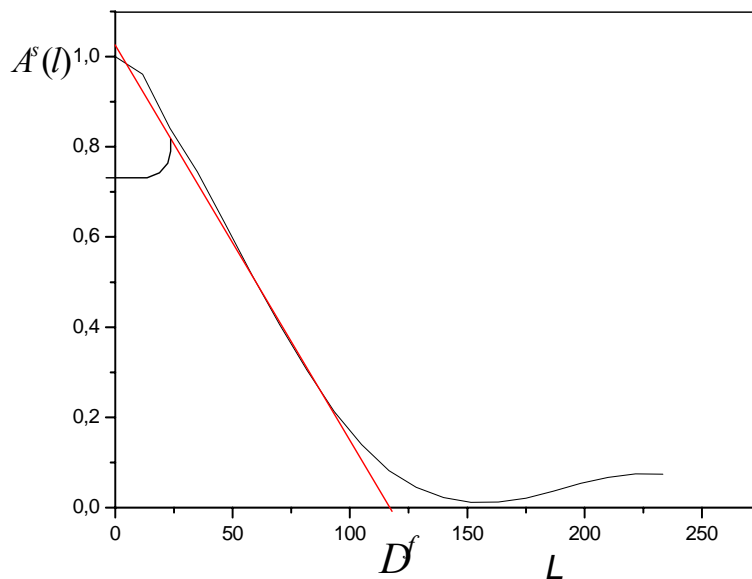


Figure 6 : Coefficients de fourier $A^s(l)$ en fonction de L .

III – 2 – Méthode d'évaluation des contraintes

III – 2 – 1 – Méthode de Williamson – Hall

Dans le cas de la présence de micro-contraintes, nous utilisons la relation suivante (Williamson-Hall) qui permet d'obtenir la taille moyenne des cristallites et une estimation des micro-contraintes :

$$\beta(\cos \theta / \lambda) = (1 / D^f) + e_l (d \sin \theta / \lambda)$$

e_l est la valeur associée à la contrainte.

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

III – 2 – 2 – Méthode de Warren – Averbach

La méthode la plus valable pour la séparation de l'effet de taille et de l'effet de contraintes est celle de Warren – Averbach que nous avons présentée au chapitre III. Rappelons que cette méthode est basée sur l'utilisation des données de la forme non pas d'une seule raie, mais de plusieurs raies correspondant à différents ordres de réflexion d'une même famille de plans. Les données du profil sont exprimées en fonction des coefficients réels de Fourier $A(l, s)$ et les relation entre la valeur moyennes des micro-contraintes et coefficient est :

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

c'est-à-dire :

$$\langle e_l^2 \rangle = \frac{\ln A(l, s_2) - \ln A(l, s_1)}{2\pi^2 (s_1 - s_2)^2 l^2}$$

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

III – 3 – Traitement des données de diffraction du kaolin DD1

III – 3 – 1 – Calcul du profil vrai des pics de diffraction

La décomposition des raies de diffraction de kaolin DD1 a été réalisée par les programmes WinFit et WinPlotr.

Les résultats de la décomposition du profil sont regroupés dans le tableau 5.

$2\theta_M$	12.36	19.90	24.86	29.28	35.02	38.54
I_{\max}	104	170	140	53	69	123
Surface (s)	63	75	98	24	32	64
FWHM (2ω)	0.428	0.349	0.408	0.249	0.409	0.471
Largeur intégrale β	0.602	0.440	0.698	0.448	0.467	0.423
Exposant - gauche	0.203	0.567	0.777	0.992	0.257	0.152
Exposant - droit	0.216	0.570	0.800	0.890	0.254	0.131
FWHM - gauche	0.212	0.178	0.202	0.123	0.203	0.229
FWHM - droite	0.216	0.171	0.206	0.126	0.206	0.242
β - gauche	0.300	0.200	0.340	0.227	0.247	0.211
β - droite	0.302	0.240	0.358	0.221	0.220	0.212

Tableaux 5 : Les paramètres de profil obtenus pour le kaolins DD1.

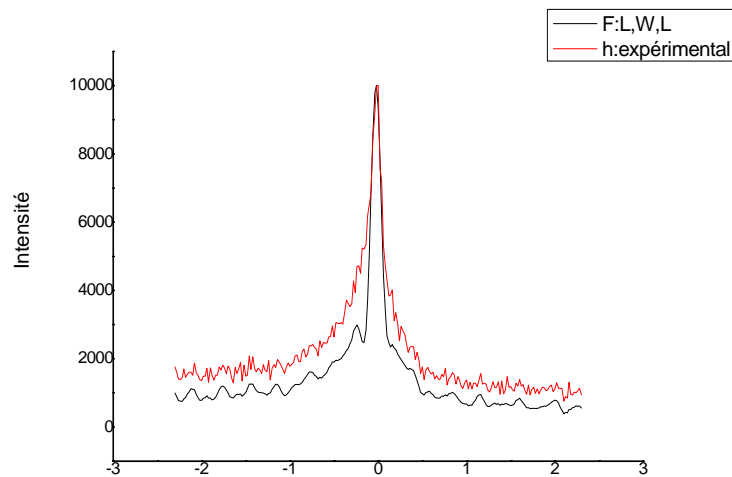


Figure 8 : profil vrai du pic (200) du kaolin DD1.

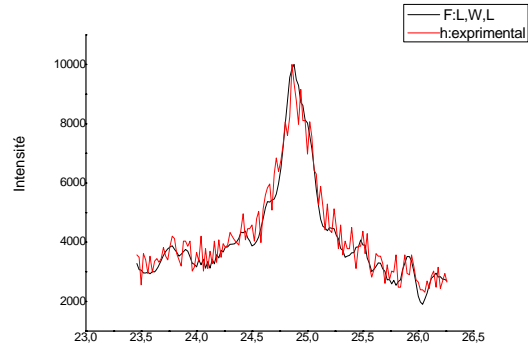


Figure 9 : *profil vrai du pic (300) du kaolin DD1.*

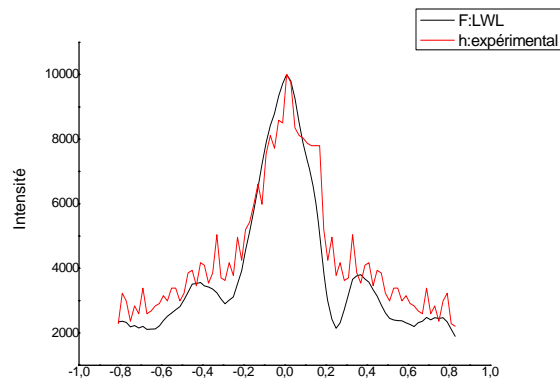


Figure 10 : *profil vrai du pic (011) du kaolin DD1.*

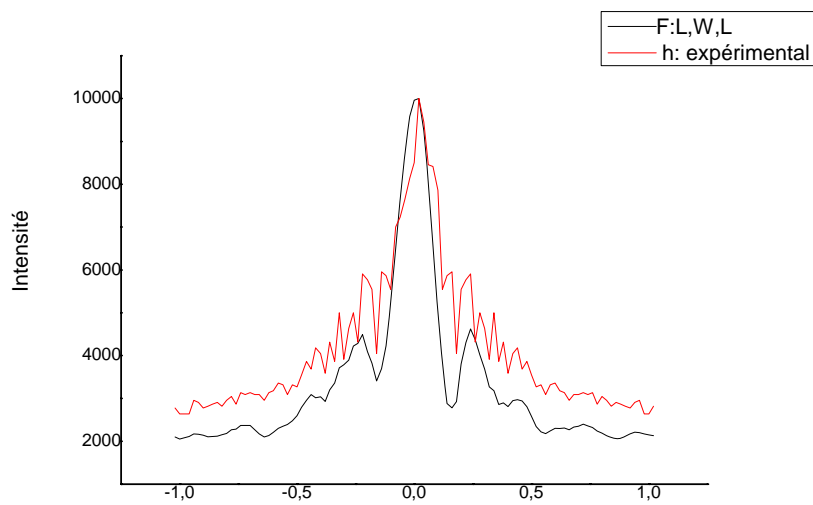


Figure 11 : *profil vrai du pic (201) du kaolin DD1.*

III- 3- 2 – Représentation du diagramme Williamson-Hall de DD1

Le diagramme de Williamson-Hall du Kaolins DD1 est donné sur les figures 12. Nous représentons les valeurs de $\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda$ en fonction de $d^* = d \sin \theta / \lambda$. On remarque que la courbe est une droite de pente quasiment nulle. La valeur négative de cette pente est vraisemblablement due à la précision des données (obtention des données de diffraction et *fitting*). Nous déduisons donc qu'il n'y a pas de contraintes substantielles dans les cristaux de kaolinite.

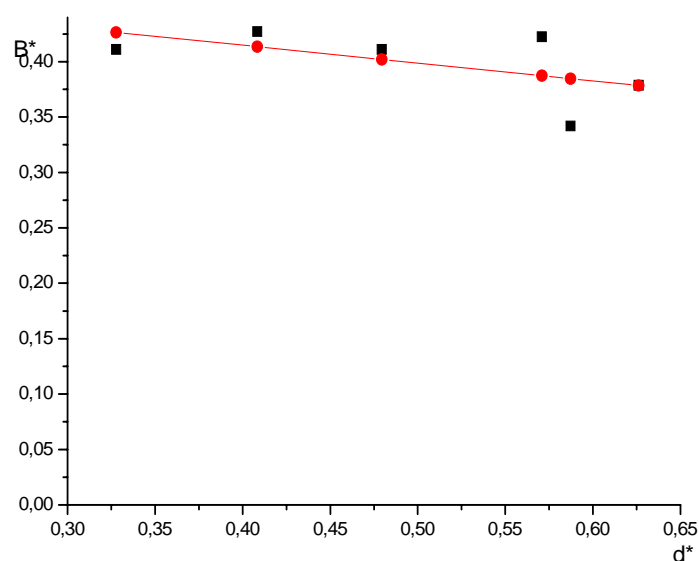


Figure 12 : *Diagramme de Williamson-Hall du kaolin DD1.*

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

III- 3- 3- 1 – Par utilisation de la Méthode de Warren et Averbach

La taille des cristallites a été également déterminée à partir des coefficients de Fourier du profil vrai des pics de diffraction. Les tableaux 5 et 6 donnent les coefficients de Fourier (réels et imaginaires) de quelques pics de Kaolin DD1.

On remarque que les valeurs des coefficients imaginaires sont très faibles pour tous les kaolins, comparés aux valeurs des coefficients réels. Ceci signifie que les pics présentent une bonne symétrie,

chose qui peut être aisément observée sur les figures représentant les profils des deux pics donnés en exemple pour les kaolins DD1 sur les figures 6 et 7

Pic (011)		Pic (200)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$	$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00	.1000000E+01	.0000000E+00
.7213349E+00	-.2509104E-01	.6657595E+00	.1828247E-01
.4426698E+00	.1425558E+00	.3315190E+00	.1825664E+00
.3898236E+00	.1666602E+00	.2788931E+00	.9325197E-01
.2123441E+00	.1988568E+00	.1199883E+00	.1481939E+00
.1888388E+01	.2254524E+00	.2402091E+00	.1545677E+00
.7719811E+01	.2171527E+00	.5200167E+01	.9749552E-01
.8699849E+01	.2267925E+00	.7732586E-02	.3833719E-01
.2662729E+02	.1735346E+00	.3411984E+01	.5927886E-01
.2669757E+02	.2066669E+00	.5225310E-01	-.2941865E-01
1684425E-01	-.7684425E-01	.1604483E-01	-.2515193E-02
.1509802E+00	-.7387777E-01	.4560167E-01	-.2200524E-02
.2106154E+00	-.1462073E+00	-.1819469E-01	-.2193196E-02
.1123915E+00	-.1333931E+00	.8670044E-01	.4350412E-01
.1281365E+00	-.1224077E+00	.2266450E-02	.2981952E-01
.6821906E-01	-.1387066E+00	.4911071E-01	.2228414E-01
.3791541E-01	-.4310976E-02	.5644365E-02	.5011833E-03
-.1686873E+00	-.4148108E-01	.1392028E-01	.1374134E-01
-.1347159E+00	-.2960375E-01	-.1471790E-01	.1306142E-01
-.1121189E+00	-.6685283E-01	.4941288E-02	.5106465E-03
-.1197496E+00	-.5420725E-01	-.1233843E-01	-.7433041E-02
-.1142096E+00	-.6447116E-01	.1411455E-01	.2354760E-01
-.8462162E-01	-.7216252E-01	-.1546560E-01	-.1416974E-02
-.5831496E-01	-.8119789E-01	.2903888E-01	.3865424E-02
-.3577844E-01	-.5323673E-01	-.8700280E-01	-.7006126E-02
-.7504172E-01	-.4589087E-03	.8654473E-02	.1392093E-01
-.1763884E-01	-.3999628E-01	-.1224985E-01	-.1038219E-02
.1163823E-01	-.1681771E-01	.8984582E-02	.1816323E-01
-.1533883E-01	-.3514672E-01	-.5769630E-01	-.1255260E-02
.2308613E-01	-.1799677E-01	.6249993E-02	.1463788E-01
.1222683E-01	-.1869914E-01	-.6723993E+02	-.1250830E-01
.3937580E-02	.5147260E-02	.2436966E-02	.1371982E-01
.1483849E-01	-.4976114E-02	-.4905039E-01	-.1493272E-02
.2096225E-01	.3449613E-02	.1092780E-02	.1359559E-01
.6587378E-02	.4949676E-02	-.4101229E-02	-.1724289E-01
.2517184E-02	.4444344E-02	.1290138E-02	.1539348E-01
.4237583E-02	.2303881E-02	-.3165402E-01	-.1490049E-02
.2140525E-02	.3460364E-02	-.1305752E-01	.1583729E-02
.5046648E-02	.2349074E-02	.2705994E-03	-.1535888E-01
-.2389130E-02	-.3514872E-01	-.1463735E-01	.1584706E-02
.5732070E-02	-.1793477E-01		

Tableau 6 : coefficients de Fourier réels $A(l, s_n)$ et imaginaires $B(l, s_n)$ du Kaolin DD1.

Pic (300)		Pic (201)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$	$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	0000000E+00	.1000000E+01	.0000000E+00
.2659770E+00	.2662233E-01	.7705113E+00	.6898469E-01
.8547185E+00	.1316533E+00	.5410225E+00	.3579881E+00
.6174080E-01	.7504670E-01	.3280264E+01	.3776812E+00
.1217720E+00	-.3902220E-01	.3997234E+00	.1027679E+00
.7517096E-01	-.7987119E-02	.3419558E+00	-.1705788E-01
.1306634E+00	-.1122668E+00	.2777997E+00	-.1650783E+00
.2110279E-02	-.2775192E-01	.2160488E+00	-.1812709E+00
.5121675E-02	-.9495185E-01	.1037671E+00	-.2318554E+00
.1017312E+00	-.3325284E-01	.5559306E-01	-.2227216E+00
.1000812E+00	-.8658554E-01	.7487697E-01	-.2229756E+00
.8370709E-01	-.9486152E-01	-.1069995E+00	-.2096238E+00
.2210084E-01	-.8754970E-01	.2140197E+00	-.1514565E+00
.6705534E-01	-.1304414E+00	-.2044303E+00	-.5113665E-01
-.1806474E+00	-.2007645E+00	-.2266345E+00	-.1285602E-02
.1397217E-01	-.3811164E-01	.3917903E-01	-.1342006E+00
.1134218E+00	-.8586620E-01	.1566858E+00	-.1016425E+00
.1081169E+00	-.1951160E+00	.1553401E+00	-.1287702E-01
-.6127156E-01	-.6595352E-02	.1661709E+00	.5085219E-02
.2862354E-01	.1502674E-01	.1333206E+00	.6261581E-01
.5669265E-01	-.2836338E-02	.1438632E+00	.8271287E-01
-.4429773E-01	.1025566E-01	.1234627E+00	.1029753E+00
.2958633E-01	.1549043E-01	.5938829E-01	.9609693E-01
.2240149E-01	-.5372117E-01	.4233279E-01	-.3379958E-01
-.1990571E-02	-.5285783E-01	.9072274E-01	-.4443190E-01
-.7490782E-01	-.2177702E-01	.7976873E-01	-.4681242E-01
.2727745E-01	-.4206059E-01	.4649786E-01	-.4817184E-01
.3575089E-01	-.9202446E-01	.2525250E-01	-.4259422E-01
.7204620E-01	-.6231131E-01	.1695569E-01	-.5249358E-03
.1468902E-01	-.1790749E-01	-.2466099E-01	-.2987206E-01
.7619426E-01	.3836333E-01	-.3183764E-01	-.2211442E-02
-.3626508E-01	.2240520E-01	-.3210577E-01	-.2160255E-01
.2306534E-01	.3255310E-01	-.1202059E-01	-.2107343E-01
.2890480E-01	-.1485712E-01	.1215521E-02	-.1319828E-01
-.1535148E-01	.3006694E-02	.1356611E-01	-.1650717E-02
.1665282E-01	-.1379033E-02	-.2288560E-01	.2071404E-02
.1431028E-01	-.1690281E-05	.9377314E-02	.5041110E-02
.1665372E-01	.1382701E-02	.2718280E-01	.3325824E-02
-.1535061E-01	-.3010823E-02	.8442455E-02	.2186376E-02
.2890055E-01	.1486124E-01	.1985513E-02	-.1411061E+00
.2307088E-01	-.3255456E-01		
-.3626788E-01	-.2240215E-01		
.7618973E-01	-.3836791E-01		
.1469817E-01	.1791099E-01		
-.7204818E-01	-.6231362E-01		
.3574463E-01	.9201738E-01		
.2728458E-01	.4206792E-01		
.2177311E-01	-.7490740E-01		
.5285829E-01	-.1995213E-02		
.5372167E-01	.2240133E-01		

Tableau 7 : coefficients de Fourier réels $A(l, s_n)$ et imaginaires $B(l, s_n)$ du Kaolin DDI.

Les figures 13, 14 et 15 représentent la variation des coefficients de Fourier en fonction de L (nombre harmonique).

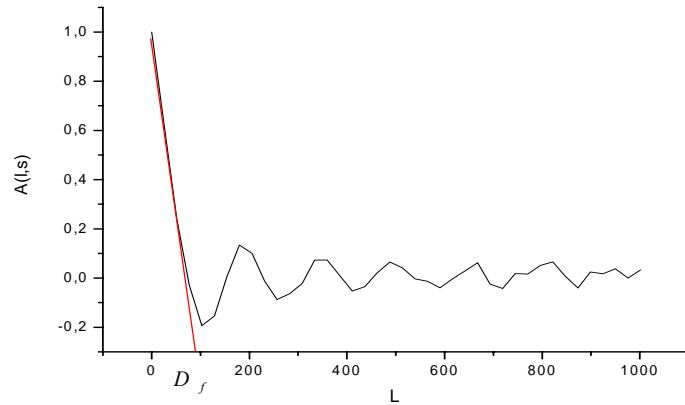


Figure 13 : *Variation des coefficients de Fourier réels du pic (200) en fonction de L.*

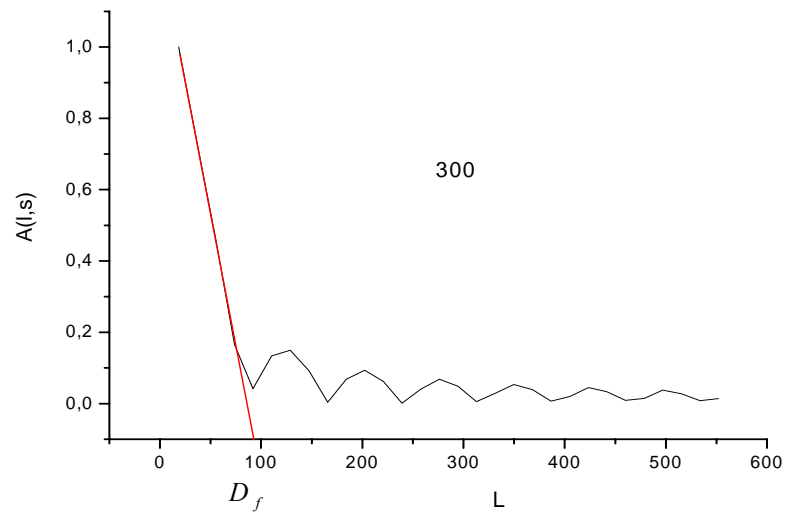


Figure 14 : *Variation des coefficients réels de Fourier du pic (300) en fonction de L.*

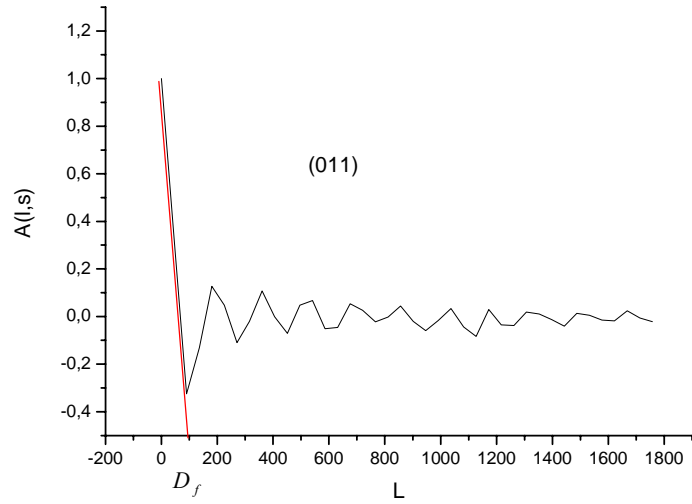


Figure 15 : Variation des coefficients réels de Fourier du pic (011) en fonction de L .

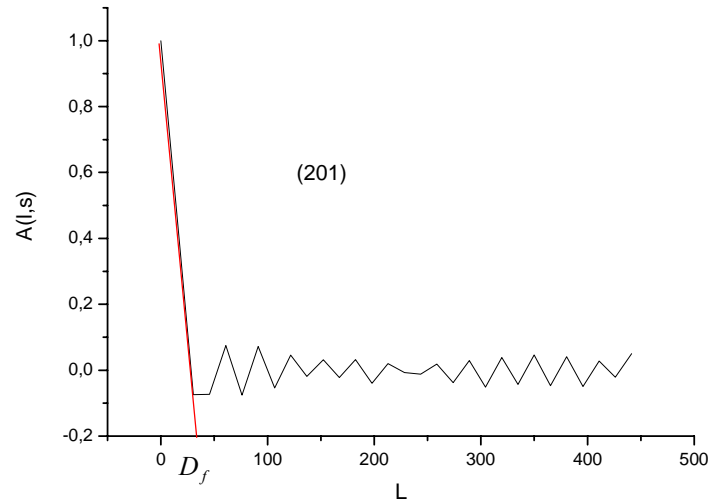


Figure 16 : Variation des coefficients réels de Fourier du pic (201) en fonction de L .

Pic	D_f (Å)
(200)	98
(300)	94
(011)	100
(201)	80
Taille moyenne $\langle D \rangle = 93$ (Å)	

Tableau 8 : la taille des cristallites du kaolin DDI à partir des différents pics de diffraction.

III – 3 – 3 – 2 – Par utilisation de la *relation de Scherrer*

Rappelons la relation de Scherrer :

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

Les valeurs obtenues pour la taille des cristallites des kaolins DD1 étudiés sont reportées dans le tableau 9

Les Pics	D_f (Å)
(200)	102
(300)	97
(011)	101
(201)	99
Taille moyenne $\langle D_f \rangle = 99$ Å	

Tableau 9 : la taille des cristallites du kaolin DD à partir des différents pics de diffraction.

III – 3 – 3 – 3 – Par utilisation du diagramme de Williamson & Hall

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

$$D_f = 118 \text{ (Å)}.$$

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

- Par la relation de Scherrer : $D_f = 99$ Å.
- Par le diagramme de Williamson – Hall : $D_f = 118$ Å.
- Par la méthode de Warren & Averbach : $D_f = 93$ Å.

III – 3 – 4 – Distribution des tailles dans la kaolinite présente dans DD1

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

Pics	Taille dominante (Å)
(200)	32
(300)	35
(011)	40
(201)	42

Tableau 10 : *Taille dominante de la phase principale du kaolin DD1.*

III – 4 – Analyse microstructurale du kaolin KT2

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

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

Les résultats de la décomposition sont reportés dans le tableau 11.

$2\theta_M$	12.40	19.88	20.88	24.94	26.66	35.00	38.52
I_{\max}	111	115	176	175	241	69	150
Surface (s)	99	30	90	102	71	32	267
FWHM (2ω)	0.600	0.198	0.304	0.390	0.256	0.409	0.249
Largeur intégrale β	0.897	0.258	0.512	0.582	0.294	0.467	0.778
Exposant - gauche	0.154	0.253	0.445	0.148	0.099	0.817	0.592
Exposant - droite	1.150	1.019	0.800	0.143	0.101	0.814	0.600
FWHM - gauche	0.290	0.097	0.150	0.192	0.127	0.213	0.123
FWHM- droite	0.310	0.101	0.154	0.198	0.129	0.196	0.126
β - gauche	0.458	0.128	0.254	0.290	0.146	0.237	0.386
β - droite	0.439	0.130		0.292	0.148	0.230	0.392

Tableaux 11 : *Les paramètres de profil obtenus pour les kaolins KT2.*

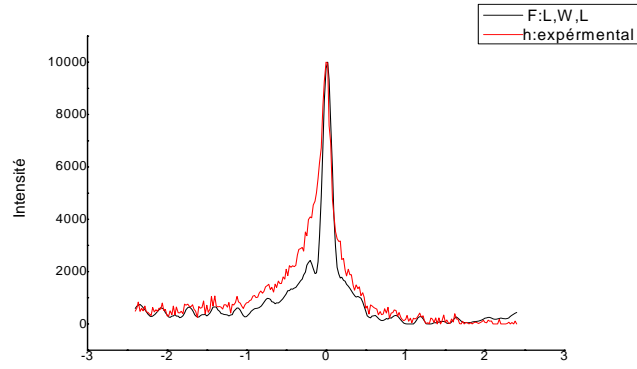


Figure 17 *profils vrais du pic (100) du kaolinKT2.*

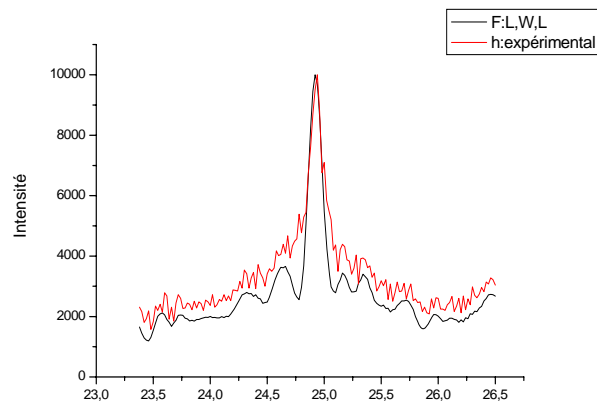


Figure 15 *profil vrai du pic(200)du kaolinKT2*

Figure 18 *profils vrais du pic (010) du kaolinKT2.*

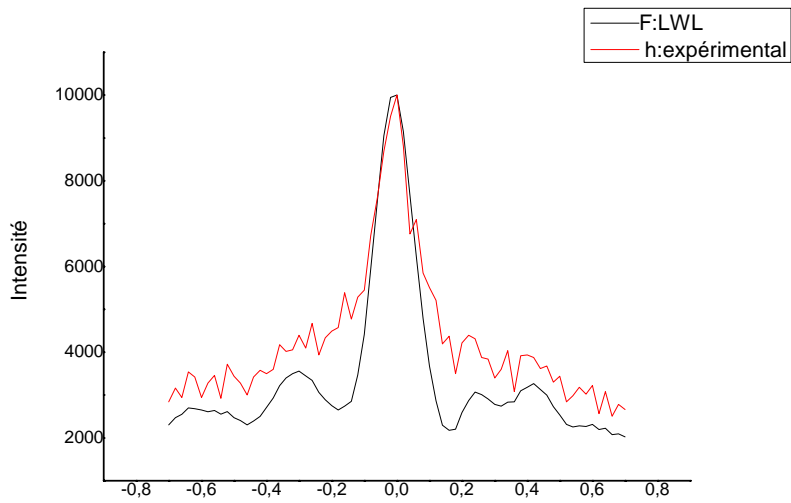


Figure 19 *profils vrais du pic (200) du kaolinKT2.*

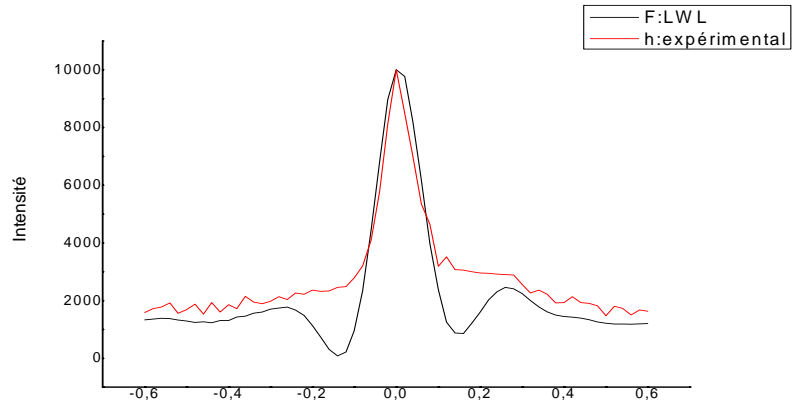


Figure 20 *profils vrais du pic (001) du kaolin KT2*

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

La figure 18 représente le diagramme de Williamson-Hall du Kaolin KT2. On remarque que la courbe est une droite de pente non nulle. Donc il existe des micro-contraintes dans l'échantillon.

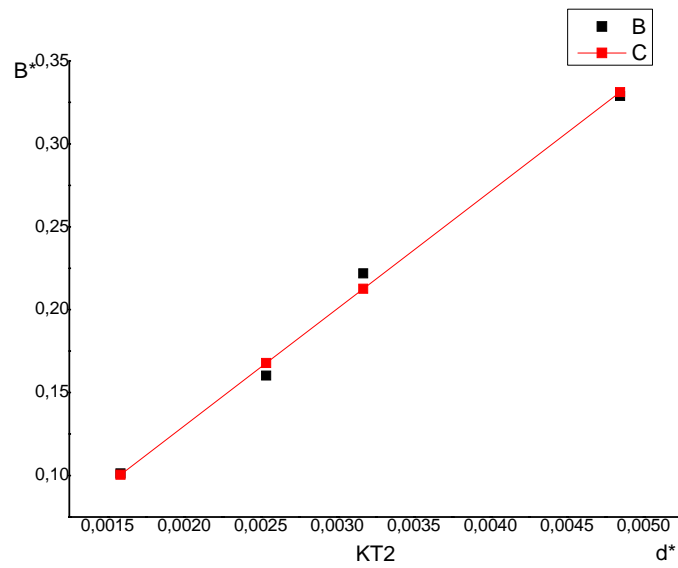


Figure 12 : *Diagramme de Williamson-Hall du kaolin KT2.*

III – 4 – 3 – Evaluation de la taille des cristallites dans le Kaolin KT2

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

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

Les valeurs des coefficients de Fourier (réels et imaginaires) du profil vrai des pics de diffraction sont reportées dans le tableau 11.

Pic (200)		Pic (100)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$	$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00	.1000000E+01	.0000000E+00
.7705113E+00	.6898469E-01	.9904332E+00	.7907312E-01
.5410225E+00	.3579881E+00	.9808664E+00	.1763081E+00
.3280264E+01	.3776812E+00	.6574289E+00	.1737177E+00
.1027679E+01	.3997234E+00	.6567455E+00	.1628636E+00
.3419558E+00	-.1705788E-01	.4402471E+00	.8405174E-01
.2777997E+00	-.1650783E+00	.4693688E+00	.2834109E-01
.2160488E+00	-.1812709E+00	.3066130E+00	-.3531647E-01
.1037671E+00	-.2318554E+00	.4426255E+00	.5932082E-02
.5559306E-01	-.2227216E+00	.1854831E+00	-.7724136E-02
-.2229756E+00	-.7487697E-01	.1827625E+00	.4084970E-02
-.2096238E+01	-.1069995E+00	.3436303E-01	-.2308576E-01
-.1514565E+00	-.2140197E+00	.3557154E-01	-.1076394E-01
-.5113665E-01	-.2044303E+00	-.1953108E-01	-.6570362E-02
-.1285602E-01	-.2266345E+00	.8950465E-02	.3938438E-02
.3917903E-01	-.1411061E+00	-.1992086E-01	-.4013729E-02
.1566858E+00	-.1342006E+00	.3346728E-01	.1533379E-01
.1553401E+00	-.1016425E+00	.9057643E-01	.9087633E-02
.1661709E+00	-.1287702E-01	.1248662E-01	-.1592097E-01
.1333206E+00	.5085219E-02	.6725188E-01	.1271695E-01
.1438632E+00	.6261581E-01	-.3392851E-01	-.3819172E-02
.1234627E+00	.8271287E-01	-.3055040E-01	-.2051523E-03
1029753E+00	.5938829E-01	-.2461970E-01	.1238689E-02
.9609693E-01	.4233279E-01	.1188280E-01	.1070888E-02
.9072274E-01	-.3379958E-01	-.5951970E-01	.4704335E-06
.7976873E-01	-.4443190E-01	.1188022E-01	-.1070895E-01
.4649786E-01	.4681242E-02	-.2461597E-01	-.1238683E-02
.2525250E-01	-.4817184E-01	-.3055331E-01	.2046234E-03

.1695569E-01	-.4259422E-01	-.3392490E-01	-.1163940E-03
-.2466099E-01	-.5249358E-03	-.3819629E-01	-.6725985E-02
-.3183764E-01	-.2987206E-02		
-.3210577E-01	-.2211442E-02		
-.1202059E-01	-.2160255E-01		
.1215521E-02	-.2107343E-01		
.1356611E-01	-.1319828E-01		
-.2288560E-02	-.1650717E-02		
.9377314E-02	.2071404E-02		
.2718280E-01	.5041110E-02		
.8442455E-02	.3325824E-02		
.4975513E-02	.2186376E-02		

Tableau 13 : Coefficients de Fourier réels $A(l, s_n)$ et imaginaires $B(l, s_n)$ du Kaolin KT2.

Pic (010)	
$A(l, s_n)$	$B(l, s_n)$
.1000000E+01	.0000000E+00
.7281020E+00	-.4226045E-01
.4562040E+00	-.8602150E-01
.2546356E+00	-.3760079E-01
.2724083E+00	-.1154007E+00
.2682565E+00	-.5317008E-01
.2190182E+00	-.1681785E+00
.2237329E+00	-.9252196E-01
.2448603E+00	-.1616427E+00
.2796311E+00	-.4893656E-01
.1632435E+00	-.1768361E+00
.1353199E+00	-.1676002E+00
.8505445E-01	-.2181858E+00
.8939602E-01	-.9959347E-01
.3248530E-01	-.1656650E+00
.5766156E-01	-.7425092E-01
.5568615E-01	-.9799099E-01
.1727259E-01	-.2688195E-02
.1481120E-01	-.5407212E-01
.6816864E-02	-.8157393E-02
.2137052E-01	-.2519869E-01
.1390205E-01	-.1381358E-01
.8325625E-02	-.1469753E-01
.1159169E-02	-.2178574E-02
.8615781E-02	-.1765141E-01
.1219532E-01	.2196962E-02
.7437492E-02	-.1638779E-01
.2471792E-02	.2682653E-02
.2347595E-03	-.6509893E-02
.1957723E-02	.5065747E-02
.3238026E-03	-.8220187E-02
.3862388E-02	.3581336E-02
.2674479E-02	-.4707407E-02

.6806705E-02	.5276212E-02
.4439289E-02	-.5272876E-02
.5172760E-02	.4678422E-02
.5498572E-02	-.5593328E-02
.3061412E-02	.3979838E-02
.5685120E-02	-.5864500E-02
.3095838E-02	.4326069E-02

Tableau 14 : coefficients de Fourier réels $A(l, s_n)$ et imaginaires $B(l, s_n)$ du Kaolin KT2.

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

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

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

ces relations sont utilisables avec des raies harmoniques. Dans notre cas, nous avons seulement deux harmoniques, ce sont : (100) et (200). Nous appliquons donc la méthode aux profils de ces deux raies :

- pour le pic (100) et $l = 1$:

$$\ln A(1, s_{(100)}) = \ln A^s(1) - 2\pi^2 s_{(100)}^2 \langle e_1^2 \rangle \quad (I)$$

- pour le pic(200) et $l = 1$:

$$\ln A(1, s_{(200)}) = \ln A^s(1) - 2\pi^2 s_{(200)}^2 \langle e_l^2 \rangle$$

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

$$\langle e_l^2 \rangle = \frac{\ln A(1, s_{(200)}) - \ln A(1, s_{(100)})}{2\pi^2 (s_{(100)}^2 - s_{(200)}^2)}$$

Les valeurs estimées pour ces contraintes sont contenues dans le tableau 15. La moyenne de l'ensemble est $\langle e_l \rangle = 0.15$.

l	e_l
1	0,456
2	0,864
3	1,494
4	1,0041
5	0,786
6	0,598
7	0,508
8	0,391
9	0,370
10	0,319
11	0,343
12	0,406
13	0,317
14	0,320
15	0,264
16	0,226
17	0,213
18	0,233
19	0,146
20	0,241
21	0,138
22	0,118
23	0,097
24	0,177
25	0,029
26	0,062
27	0,016
28	0,050
29	0,078

30	0,052
31	0,045
32	0,080
33	0,069
34	0,075
35	0,073
36	0,057
37	0,032
38	0,058
39	0,103
40	0,055
$\langle e_l \rangle$	0.1513

Tableau 15 : Evaluation des contraintes s'exerçant sur les plans diffractant (hkl).

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

Le diagramme de Williamson – Hall, représenté sur la figure 12, fournit la valeur estimées pour ces contraintes : $\langle e_l \rangle = 0.21$.

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

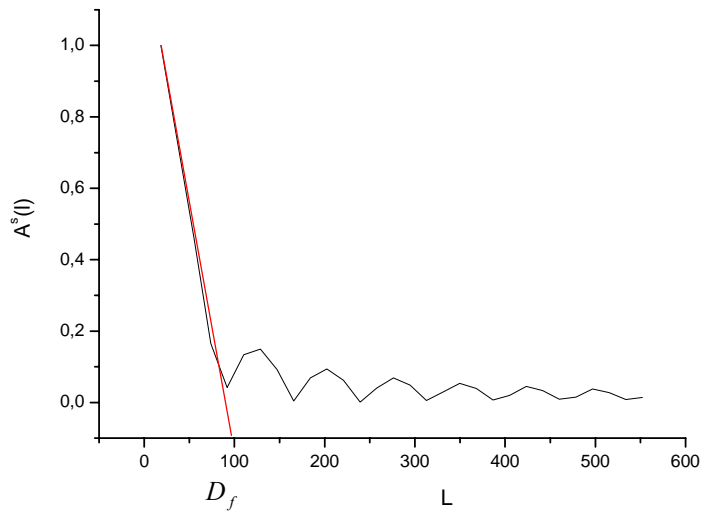
III – 4 – 3 – 2 – 1 – Par la méthode de Warren et Averbach

A partir la relation 1, on trouve les valeurs de la composante $A^S(l)$ de $A(l, S)$. Les valeurs de ces composantes sont écrites dans le tableau 16.

l	$A^s(l)$
1	30066,27
2	113963,48
3	211568,87
4	34600,674
5	45888,624
6	521,14103
7	61602,043
8	77992,924
9	86551,21
10	980,58271
11	103,15978
12	1153,91856
13	12161,5665
14	1360,01514
15	141611,031
16	15181,5161

17	16302,7843
18	17747,7001
19	181,16485
20	19587,3618
21	20776,2231
22	21993,6631
23	225,81717
24	2391,41634
25	24681,9707
26	251246,054
27	26751,0913
28	27363,2889
29	28499,5897
30	29803,022
31	30133,6026
32	31302,5491
33	3259,80175
34	3322,37089
35	3486,73241
36	35361,4019
37	3683,51446
38	371,58646
39	3892,52242

Tableau 16 : La valeur de la composante $A^s(l)$.



Figurer 21 Variation des coefficients réels de Fourier $A(l,s)$ en fonction de L

A partir de ce graphe, nous tirons la valeur de la taille moyenne des cristallites dans le kaolin KT2. Cette valeur est : $\langle D_f \rangle = 100 \text{ \AA}$.

III – 4 – 3 – 2 – 2 – A partir du diagramme de willamson&Hall

Le diagramme de Williamson – Hall, représenté sur la figure 12 fournit la valeur moyenne pour la taille des domaines cohérent de diffraction dans KT2. La valeur trouvée est :

$$\langle D_f \rangle = 112 \text{ \AA}.$$

Cette valeur est comparable avec celle trouvée avec le diagramme de Williamson – Hall qui est de 90 \AA.

III – 4 – 4 – Distribution des tailles de la kaolinite présente dans KT2

Les valeurs de la distribution des tailles évaluées par la relation de la dérivée seconde des coefficients $A^s(l)$ en fonction de L du Kaolin KT2 sont données dans le tableau 17.

1	$P(L)$
1	10
2	14
3	18
4	21
5	25
6	23
7	32
8	36
9	40
10	43
11	47
12	51
13	50
14	58
15	57
16	52
17	49
18	47
19	46
20	40
21	43
22	33
23	27
24	24
25	18
26	12
27	10

Tableau 17 : *Distribution des tailles du Kaolin KT2.*

III – 4 – 5 – La Taille dominante

Pour le kaolin KT2 et pour appliquer la méthode de Warren-Averbach, nous n'avons disposé que de deux pics : (100) et (200). Ces deux pics présentant la même orientation, seul le premier a servi à évaluer la taille et, par conséquent, pour déterminer la distribution de taille. Cette distribution a donné pour la taille dominante la valeur de 108 Å.

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la microstructure de la phase kaolinite, composant commun des kaolins DD1 et KT2.

La détermination de la taille et des microcontraintes de la kaolinite a été effectuée par la méthode de Warren & Averbach et Williamson – Hall. Pour le cas qui s’y prête et dans un but de confirmation des résultats, nous avons appliqué la formule simple de Scherrer.

Nous avons tenté de déterminer la symétrie de la maille en vue de confirmer les résultats fournis dans la littérature, mais la tentative a échoué pour cause d’un nombre de raies insuffisant.

L’analyse microstructurale de la kaolinite du kaolin DD1, aussi bien avec la méthode de Williamson – Hall qu’avec l’analyse de Fourier, a montré l’absence de contraintes.

Dans le kaolin DD1 la taille des cristallites de la phase kaolinite a été trouvée entre 80 Å à 100 Å (taille moyenne 93 Å) par la méthode de Warren et Averbach et entre 97 Å et 102 Å par la relation de Scherrer (taille moyenne 99 Å). La valeur moyenne trouvée à partir du diagramme de Williamson - Hall est de 118 Å.

Pour la kaolinite du kaolin KT2, les méthodes de Williamson – Hall et l’analyse de Fourier ont révélé toutes deux la présence de microcontraintes.

Les cristallites de la kaolinite de KT2, d’après les résultats tirés du diagramme de Williamson – Hall, possèdent une taille de 112 Å. Selon Warren – Averbach, cette taille est en moyenne de 100 Å.

La valeur moyenne des microcontraintes fournie par la méthode de Warren - Averbach est : $\langle e_l \rangle = 0.15$. La valeur obtenue à partir du diagramme de Williamson – Hall est, quant à elle, de $\langle e_l \rangle = 0.21$.

Nous avons calculé la distribution de tailles de la kaolinite dans le kaolin DD1. La valeur trouvée pour la taille dominante est de 99Å. La distribution correspondant à cette taille dominante est de l'ordre de 32.

L'étude de la distribution de tailles de la kaolinite dans le kaolin KT2 a donné une valeur moyenne de 108 Å pour la taille dominante, celle-ci a une distribution de l'ordre de 42.

Abstract

EETUDE OF THE MICROSTRUCTURE OF SOME KAOLINS with the method of Warren and Averbach

In this work, we have studied the Djebbel of Debbagh Kaolin (kaolin DD1) consists of two main phases (kaolinite and Halloysite) and Tamazert kaolin (kaolin KT2) whose main constituents are kaolinite, quartz and mica .

Our choice was set on the component that is Kaolinite because of the existence of the latter in both kaolins.

A correction of Lorentz-Polarization was carried out prior to the diffraction data, this has been achieved through a program that was written as part of this work. The true profile was extracted by the program using the LWL method.

The methods used for the micro structural analysis of the Kaolinite of the two kaolins (DD1 and KT2) were those of Warren - Averbach and Williamson - Hall. Scherrer's relationship has been applied in cases where the compound is devoid of strains.

The study found that the kaolin Kaolinite DD1 is devoid of micro constraints. As against, this analysis has shown that the Kaolinite in KT2 incorporates the strains. This was confirmed by the Williamson - Hall method as well as Fourier analysis.

The evaluation of strains in the Kaolinite of KT2 was made by the method of Warren - Averbach and from Williamson – Hall diagram. The average value of the constraint found by the first method is: = 0.15; the second method gave: = 0.21.

The average size of crystallites of the Kaolinite in DD1 was found between 80 Å and 100 Å by the method of Warren - Averbach and about 118 Å by the method of Williamson - Hall.

For the second Kaolinite, the size obtained was respectively 100 Å and 112 Å.

The study of the size distribution showed that the dominant size of Kaolinite in DD1 and KT2 is, respectively, about 99 Å (32) and 108 Å (42).

Many computer manipulation concepts have been carried out during the thesis work includes a number of small useful programs for the laboratory.

Key words: Powder diffraction, DD1 Kaolin, KT2 kaolin, Kaolinite and Halloysite, Crystallites size, Micro constraints, LWL method, Williamson-Hall and Warren & Averbach methods, Distribution of sizes.

الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الكاولان. كاولين جبل دباغ و الذي يتكون من طورين هما الهالوسيت و الكاولينيت. وكاولين تامزيرت و الذي يتكون من عدة أطوار هي: الكاولينيت و الكوارتز و الميكا. ولقد ارتكز عملنا على الكاولينيت الطور المشترك لكل من المسحوقين.

وبعد تحصلنا على طيف المسحوقين أدخلنا تصحيح لورنتز الذي أعطي لنا نتائج مطابقة لطيف المسحوقين.

ولإيجاد الدالة الحقيقية استعملنا برنامج باستخدام طريقة LWL .

ولدراسة البنية المجهرية (حجم الحبيبات. التشوه) قمنا باستعمال طريقة و ران أفرباك و يليامصون و هال و.

علاقة شرر طبقة في الحالة التي لا تكون فيها الاجهادات (التشوه)

لدراسة الكاولينيت في الكاولين DD1 وجدنا أنه لا يحتوي على الإجهاد بينما كاولينت الكاولن KT2 وجدنا أنها يحتوي على الإجهاد ذلك أكد بطريقة و يليامصون و هال وبالمثل تحليل فوري.

انطلاقا من مخطط و يليامصون و هال وجدنا الاجهادات في الكاولينت KT2 بطريقة و ران أفرباك وجدنا القيمة

المتوسطة 0.21 أما الثاني 0.15

الحجم المتوسط بليرات محصور بين 80Å و 102Å وهذا بطريقة و ران أفرباك و 118Å بطريقة و يليامصون

و هال من اجل الكاولينيت الثانية الحجم المتحصل عليه على التوالي 100Å و 112Å.

الدراسة توزيع حجم الحبيبات بينة الحجم الغالب للكاولينيت في DD1 و KT2 هي قريبة من 99 (ب-30) و 108

Å (ب-42).

قمنا بإجراء عدمن البرامج الحسابية أثناء هذا العمل الذي تركز على الأعلام الآلي.

الكلمات المفتاحية:

علم البلورات للمساحيق, الكاولان DD1 و الكاولان TK2, الكاولينيت, الهالوسيتز, تحديد حجم الحبيبات, التشوه, طريقة و ران و أفرباك, طريقة LWL, طريقة و يليامصون و هول, توزيع حجم الحبيبات, تصحيح لورنتز, الطور الرئيسي.

BIBLIOGRAPHIE

Références

- [1] M.Laue, F.Z.cristal.64, p.115(1926).
- [2] P.Scherrer,G.Wiss,Nachr.Ges,P.98 (1918).
- [3] J.Ian.Longford, D.Louer,Rep.Prog.phys.59,131-234 (1996).
- [4] A.Lebail, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Rennes (1976).
- [5] B.E Warren, X-ray diffraction Addison-Wesley, New York (1969)
- [6] Louër, Weigel et Louboutin,J.Appl.Cryst.5 p353_359 (1972).
- [7] Delhez *et al.*Aust.J.phys 41,p.173-187 (1988)
- [8] Langford *et al.* (1988) JAust.J.Phys.41 p.173—187 (1988).
- [9] Zorn ,Aust.J.Phys.41,237
- [10] Gangulee (A),-J.Appli cryst.,3,pp.272-277(1970).
- [11] Mignot & et Rondot J.Appl Cryst.,pp460-465(1975)
- [12] Adler & Houska, J.phy.,8,p731_737 (1979).
- [13] Stokes Appl.Phys,19,p.1068(1948).
- [14] Ergun,S.J.Appl.Cryst.1,19 (1968).
- [15] Langford, 1978,J.Appl.Cryst.11,p.10 (1978).
- [16] Wagner, Met.Soc.Conf.,36,p219(1963) .
- [17] Langford, ,NIST,Special Publ.,864,p.1101992
- [18] De Keijser, *et al* press,p132-166(1982).
- [19] Kingery
- [20] British Ceramic" Society C.JMc CONVILLE.W.ELEE and J.H.Transactions Vol 79,N 4 (1998).
- [21] L Ecraivin, Technique de l'ingénieur, A.7290, pp. 1-23 (1986).
- [22] J.Charmant, Les céramiques Thermomécaniques, Press du CNRS. pp 20-40 (1989).
- [23] M, A.Hilmi, Métallurgie Ed.Angelot, Egypte, pp.100-300 (1997).
- [24] S.Cailer,S.Henin et M.Rautureau,Minéralogie des Argiles,Ed.Masson,pp.1-20 (1982).
- [25] R.Arthar et V.Hipel, les diélectriques et leurs applications,Ed.Dunod,Paris,pp.232-234 (1961)
- [26] J.Pask and A.Tomisa,J.Am.Ceram.soc.,74[10]2367-63 (1991).
- [27] A. BOUYOUCHEF,-Thèse de doctorat d'état, Université de Mentouri constantine (2003).

- [28] B.E. Warren and B.L. Averbach, J. App. Phys., vol 21, 1950, 595
- [28] Monica CERETTI, Thèse de Doctort d'Etat, Université de paris_sud Centre d'Orsay (2004)
- [29]P. Marbelly, Contribution à l'étude des pics de diffraction. Approche expérimentale et modélisation micromécanique, Thèse de doctorat, ENSAM, Centre d'Aix-en-Provence, 1996
- [30] J.M. Sprael and L.Castex, in Analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X etdes neutrons, Chapitre 3.2, Eds A. Lodini, M. Perrin, DIST CEA/Saclay 96038, ISBN 2 7272 01826(1996).
- [31] Williamson et *al.*(GKK),Hall(W.H),-Acta Metallurgica.1,(1953),pp.22 (1953)
- [32] R. HARIECHE, Thèse de Magister, Université de Constantine (1996).

RESUME

Dans ce travail, nous avons étudié le Kaolin de Djebbel Debbagh (kaolin DD1) constitué de deux phases principales (la Kaolinite et la Halloysite) et le kaolin de Tamazert (kaolin KT2) dont les constituants principaux sont : la Kaolinite, le Quartz et le Mica.

Notre choix s'est fixé sur le composant qu'est la Kaolinite du fait de l'existence de cette dernière dans les deux kaolins.

Une correction de Lorentz-Polarisation a été effectuée préalablement sur les données de diffraction, ceci a été réalisé au moyen d'un programme qui a été écrit dans le cadre de ce travail.

Le profil vrai a été extrait par le programme utilisant la méthode L.W.L.

Les méthodes utilisées pour l'analyse microstructurale de la Kaolinite des deux kaolins (DD1 et KT2) sont celles de Warren – Averbach et de Williamson – Hall. La relation de Scherrer a été appliquée dans le cas où le composé est dépourvu de microcontraintes.

L'étude a révélé que la Kaolinite du kaolin DD1 est dépourvue de microcontraintes. Par contre, l'analyse a montré que la Kaolinite de KT2 intègre, quant à elle, des microcontraintes. Ceci a été confirmé par la méthode de Williamson – Hall ainsi qu'avec l'analyse de Fourier.

L'évaluation des contraintes dans la Kaolinite de KT2 s'est faite par la méthode de Warren – Averbach et à partir du diagramme de Williamson – Hall. La valeur moyenne de ces contraintes trouvée par la première méthode est : $\langle e_l \rangle = 0.15$; la deuxième méthode a donné : $\langle e_l \rangle = 0.21$.

La taille moyenne des cristallites de la Kaolinite de DD1 a été trouvée comprise entre 80 Å et 100 Å par la méthode de Warren – Averbach et de l'ordre de 118 Å par la méthode de Williamson – Hall.

Pour la deuxième Kaolinite, la taille obtenue a été respectivement de 100 Å et 112 Å.

L'étude de la distribution de tailles a montré que la taille dominante de la Kaolinite dans DD1 et dans KT2 est, respectivement, d'environ 99 Å (avec 32) et 108 Å (avec 42).

Beaucoup de manipulations de notions informatiques ont été réalisées pendant le travail de thèse notamment la construction d'un certain nombre de petits programmes utiles pour le laboratoire.

Mots clef : Diffraction sur poudre, Kaolin DD1, Kaolin KT2, la Kaolinite et la Halloysite, Taille des grains, Microcontraintes, Méthode L.W.L, Méthode de Williamson-Hall, Méthode de Warren & Averbach, Distribution des tailles.