

50376
1988
185

N° d'ordre : 248



50376
1988
185

THESE
présentée à
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS
pour obtenir le titre de
DOCTEUR
Mention : SPECTROCHIMIE
par

Denis COTTINET

ETUDE D'UN NOUVEAU PROCÉDE DE TRAITEMENT THERMIQUE DE BRAI
DE HOUILLE PAR MICRO-ONDES.
CONTRIBUTION DE LA MICROSPECTROMETRIE RAMAN
A LA CARACTERISATION DE CES MATERIAUX

Soutenue le 30 JUIN 1988 devant la Commission d'Examen

| | | |
|--------------------------|-------------------------|-------------------|
| Membres du Jury : | M. J. CORSET | Président |
| | Mme A. OBERLIN | Rapporteur |
| | MM. P. EHRBURGER | Rapporteur |
| | A.J. BERTEAUD | Examineur |
| | P. DHAMELINCOURT | Examineur |
| | P. COUDERC | Examineur |

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué en partie au Laboratoire de Recherches de la Société NORSOLOR, département Huiles, Goudrons et Dérivés, dans l'établissement de VENDIN-LE-VIEIL.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur P. COUDERC, Directeur du Service Recherches du Département H.G.D., qui a initié ce travail et qui m'a apporté une collaboration précieuse.

Les travaux de caractérisation des matériaux carbonés par microspectrométrie Raman ont été réalisés au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (L.A.S.I.R.), à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, sous la responsabilité de Monsieur le Professeur P. DHAMELINCOURT.

Je souhaite assurer de ma très vive reconnaissance Monsieur P. DHAMELINCOURT pour m'avoir accueilli et pour m'avoir initié aux techniques de microspectrométrie Raman. Je lui suis très reconnaissant du temps qu'il m'a consacré aux nombreuses discussions scientifiques, des précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer et de la façon dont il a su me guider dans mes recherches.

Je suis également très sensible à l'honneur que me fait Monsieur J. CORSET, Directeur de Recherches au CNRS, et Directeur du L.A.S.I.R., en acceptant de présider le jury de ma thèse, témoignant ainsi de l'intérêt qu'il porte à mes travaux de recherche.

Madame A. OBERLIN, Directrice du Laboratoire Marcel Mathieu, de l'Université de Pau, et Monsieur P. EHRBURGER, Directeur de Recherches au Centre de Recherches sur la Physico-chimie des Surfaces Solides de Mulhouse, ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteur et membre du Jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur A.J. BERTEAUD, Directeur de Recherches du Laboratoire "Organisation moléculaire et macromoléculaire" de Thiais, pour sa présence dans ce jury, manifestant ainsi de l'intérêt qu'il porte à ce

travail et à l'axe de recherche matériau et micro-ondes.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à Monsieur J.L. SAINT-ROMAIN pour sa collaboration active ainsi que pour ses précieux conseils dont il m'a fait bénéficier.

Je tiens également à remercier les collaborateurs de Monsieur P. EHRBURGER et plus particulièrement Monsieur C. RAYMOND pour les travaux de caractérisation des brais par Analyse Enthalpique Différentielle et surtout pour leurs interprétations des paramètres de relaxation obtenus par cette technique.

Le traitement informatique des données du plan d'expérience a pu être effectué grâce à Monsieur M. BARILLOT (Service procédé CERCHAR). Je l'en remercie pour sa compétence et son amabilité.

Je remercie également les membres du Laboratoire du Centre de Recherches du département H.G.D. de la Société NORSOLOR, qui m'ont apporté leurs encouragements et leur aide au cours de ces trois dernières années, et en particulier Monsieur S. BENCTEUX pour ses connaissances techniques concernant les brais et Monsieur E. DELOISON pour son aide technique efficace et précieuse qui m'a été indispensable pour mener à bien cette étude.

Je remercie les chercheurs et les techniciens du L.A.S.I.R. dont j'ai pu apprécier leur présence et qui ont su préserver une bonne ambiance de travail.

J'adresse mes sincères remerciements plus particulièrement à Madame C. DESCAMPS qui a eu la tâche ingrate de dactylographier ce travail et avec qui j'ai pu travailler efficacement à la mise en forme définitive de ce mémoire.

Je remercie enfin la Direction des Recherches du groupe C.D.F. Chimie et de sa Division NORSOLOR pour le soutien financier sans lequel ce travail n'aurait pu être mené à bien.

A mes Parents,

A Jocelyne,

A ma fille Marie, et à nos futurs enfants

A toute ma famille

*Chercher n'est pas une chose, trouver une
autre chose, le gain de la recherche est la
recherche elle-même.*

Saint Grégoire de Nysse

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION..... | 1 |
| | |
| <u>PREMIERE PARTIE : ETAT DES CONNAISSANCES ACTUELLES</u> | |
| SUR LES BRAIS..... | 3 |
| | |
| I. OBTENTION ET UTILISATION DES BRAIS..... | 3 |
| I.1. Obtention des brais, technologies de fabrication..... | 3 |
| I.2. Utilisation des brais..... | 5 |
| | |
| II. PARAMETRES ANALYTIQUES MESURES SUR LES BRAIS..... | 6 |
| | |
| III. COMPORTEMENT DES BRAIS AU COURS D'UN | |
| TRAITEMENT THERMIQUE..... | 12 |
| III.1. De l'ambient à 250°C..... | 12 |
| III.2. De 250°C à 350°C..... | 12 |
| III.3. De 350°C à 500°C..... | 12 |
| | |
| IV. PROPRIETES DES MESOPHASES..... | 15 |
| IV.1. Formation des sphérules de mésophase..... | 16 |
| IV.2. Aspect cinétique de la formation..... | 17 |
| IV.3. Influence des Q.I. primaires et des noirs de carbone..... | 18 |
| IV.4. Influence du taux de radicaux libres..... | 19 |
| IV.5. Influence de la pression..... | 20 |
| | |
| <u>DEUXIEME PARTIE : APPORT DE LA MICROSPECTROMETRIE</u> | |
| RAMAN A L'ETUDE DES BRAIS..... | 22 |
| | |
| I. CONTRIBUTION DE LA SPECTROMETRIE RAMAN AUX | |
| MATERIAUX CARBONÉS..... | 23 |
| I.1. Cas du graphite..... | 23 |
| I.2. Cas des carbonés..... | 26 |

| | |
|---|-----------|
| II. CONTRIBUTION DE LA MICROSPECTROMETRIE RAMAN | |
| A L'ETUDE DES BRAIS DE HOUILLE..... | 32 |
| II.1. Préparation des échantillons..... | 32 |
| II.2. Présentation des échantillons..... | 33 |
| II.3. Caractérisation des échantillons par microscopie optique.. | 34 |
| II.4. Conditions expérimentales d'étude..... | 35 |
| II.5. Exploitation des résultats..... | 35 |
| II.6. Autres techniques utilisées..... | 38 |
| III. INTERPRETATION DES RESULTATS..... | 41 |
| | |
| <u>TROISIEME PARTIE : GENERALITES SUR LES MICRO-ONDES.....</u> | 46 |
| | |
| I. PRINCIPE DU CHAUFFAGE PAR PERTES DIELECTRIQUES..... | 46 |
| I.1. Principe..... | 46 |
| I.2. Propriétés..... | 46 |
| I.3. Mécanismes d'absorption de l'onde par la matière..... | 49 |
| | |
| II. INSTRUMENTATION..... | 51 |
| II.1. Les générateurs hyperfréquences..... | 51 |
| II.2. Les guides d'ondes..... | 56 |
| | |
| III. ESSAIS PRELIMINAIRES : LES BRAIS ABSORBENT-ILS LES | |
| MICRO-ONDES ?..... | 57 |
| III.1. Le montage expérimental utilisé..... | 57 |
| III.2. Protocole expérimental et choix des échantillons..... | 60 |
| III.3. Résultats..... | 61 |
| III.4. Discussion..... | 62 |
| | |
| <u>QUATRIEME PARTIE : APPORT D'UN TRAITEMENT THERMIQUE</u> | |
| <u>PAR MICRO-ONDES A LA MATURATION</u> | |
| <u>DES BRAIS DE HOUILLE.....</u> | 66 |
| | |
| I. ETUDE DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES DU BRAI A LA | |
| TEMPERATURE DE 405°C..... | 66 |

| | |
|---|-----|
| I.1. Choix des différentes variables..... | 67 |
| I.2. Résultats expérimentaux..... | 68 |
| I.3. Interprétation statistique des résultats..... | 72 |
| I.4. Discussion des résultats..... | 78 |
| I.5. Interprétation..... | 85 |
| I.6. Conclusion..... | 103 |
| | |
| II. DETERMINATION DES FACTEURS INFLUANT SUR LA VALEUR D'USAGE DES BRAIS TRAITES PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES ET PAR CHAUFFAGE CLASSIQUE..... | 103 |
| II.1. Matrices d'expériences et résultats..... | 103 |
| II.2. Interprétation du plan d'expérience..... | 109 |
| II.3. Interprétation des résultats..... | 122 |
| II.4. Conclusion..... | 132 |
| | |
| CONCLUSION..... | 133 |
| | |
| <u>ANNEXES</u> | 135 |
| | |
| ANNEXE A : MICROSPECTROMETRIE RAMAN..... | 135 |
| I. Principe..... | 135 |
| II. Instrumentation..... | 137 |
| | |
| ANNEXE B : CHROMATOGRAPHIE PAR PERMEATION DE GEL..... | 145 |
| | |
| ANNEXE C : ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE..... | 149 |
| I. Principe..... | 149 |
| II. Description de l'instrument..... | 149 |
| III. Echantillonnage..... | 150 |
| IV. Détermination de Tg et ΔT_g | 150 |
| V. Détermination des paramètres de relaxation..... | 153 |
| | |
| ANNEXE D : MONTAGE EXPERIMENTAL DE TRAITEMENT THERMIQUE..... | 155 |
| | |
| ANNEXE E : LES PLANS D'EXPERIENCE..... | 161 |

ANNEXE F : CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ETUDE..... 164

BIBLIOGRAPHIE..... 168

INTRODUCTION

Les brais de houille résultent de la distillation des goudrons de cokerie. Ils se présentent sous la forme de solides noirs et cassants à température ambiante. Ce sont des mélanges complexes de composés aromatiques dont la nature dépend à la fois de la composition du goudron de départ et du procédé d'élaboration.

La principale utilisation des brais est aujourd'hui la fabrication des anodes en carbone utilisées pour la production industrielle d'aluminium.

Jusqu'à ces dernières années, les producteurs de brai disposaient de sources d'approvisionnement stables, les goudrons provenant le plus souvent des cokeries situées à proximité des unités de distillation. Cet état de fait permettait de cerner assez facilement la qualité des brais obtenus par un certain nombre de critères semi-empiriques. Les utilisateurs de brai pouvaient de cette façon définir des spécifications permettant de relier les propriétés des matériaux carbonés à celles des électrodes.

Depuis une dizaine d'années environ, l'activité des cokeries a beaucoup évolué. La fermeture progressive des plus vieilles installations a perturbé les approvisionnements des distillateurs de goudron. Les cokeries modernes, travaillant dans des conditions différentes, qualité du charbon, température, temps d'enfournement, etc...) donnent des goudrons de moins en moins aromatiques.

Cette évolution des matières premières, a conduit les producteurs de brai à adjoindre, au simple traitement de distillation, un traitement thermique complémentaire. Il permet d'ajuster la qualité du brai afin de respecter les spécifications imposées par les producteurs d'aluminium.

Ces traitements posent cependant un certain nombre de problèmes : mal maîtrisés, ils peuvent donner lieu à des problèmes de cokéfaction nuisibles pour la qualité du brai et pour l'entretien des installations.

C'est pourquoi nous avons jugé utile d'étudier un nouveau procédé de traitement thermique par micro-ondes. Ce procédé devrait permettre d'avoir une homogénéité de température lors de la maturation des brais et de s'affranchir des réactions de craquage qui ont lieu en présence des gradients thermiques inévitables

lorsque l'on porte, par un procédé classique de chauffage, un brai à haute température.

Après un bref rappel sur la fabrication, les utilisations et les techniques industrielles de caractérisation des brais, nous décrirons leurs comportement au cours de traitements thermiques et nous décrirons les propriétés des mésophases qui se sont formées au sein du matériau carboné.

La deuxième partie sera consacrée à l'apport de la microspectrométrie Raman en tant que technique de caractérisation de la structure du squelette carboné des brais. A la lumière des résultats, nous montrerons qu'il est possible de suivre l'évolution du degré d'organisation structurale de la phase isotrope du brai et de la mésophase lors d'un traitement thermique de maturation.

Ensuite, nous aborderons le principe du chauffage par pertes diélectriques ou micro-ondes, nous décrirons l'instrumentation utilisée par cette technique, et nous aborderons la question de savoir si un brai absorbe et s'échauffe sous irradiation micro-ondes.

Enfin, dans la dernière partie, nous comparerons les traitements thermiques en continu par un chauffage classique (four tubulaire chauffé extérieurement par des résistances électriques) et par chauffage micro-ondes. En nous aidant de la méthode des plans d'expérience, nous étudierons les avantages de cette nouvelle technique et déterminerons les effets des différents paramètres retenus caractérisant une maturation sur la valeur d'usage du brai obtenu.

PREMIERE PARTIE

ETAT DES CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LES BRAIS

I. OBTENTION ET UTILISATION DES BRAIS

I.1. Obtention des brais, technologies de fabrication

Les brais de houille sont les concentrats de la distillation des goudrons de houille. Ce sont des mélanges complexes :

1) de molécules polyaromatiques, éventuellement porteuses de courtes chaînes aliphatiques ;

2) de molécules polaires à caractère acide ou basique (phénols, naphtols, carbazole, bases pyridiniques, etc...) ;

3) éventuellement, de particules insolubles en suspension (particules de type noir de carbone, céosphères ou particules de coke polluées plus ou moins par des impuretés minérales).

Les goudrons de houille résultent de la condensation des produits volatils provenant de la pyrolyse du charbon. Leur composition est directement liée à la nature de ce dernier, mais aussi aux conditions de la pyrolyse, c'est à dire à la température et aux temps de séjour des gaz dans le four à coke.

Ils sont obtenus à des températures comprises entre 900 et 1300°C. Au cours de cette opération, les matières volatiles ayant subi un craquage important, sont acheminées vers des condenseurs où l'on recueille le goudron. Ce procédé conduit à des produits riches en composés aromatiques qui vont des Benzène-Toluène-Xylène à des composés plus complexes possédant plusieurs noyaux benzéniques (Fig. 1).

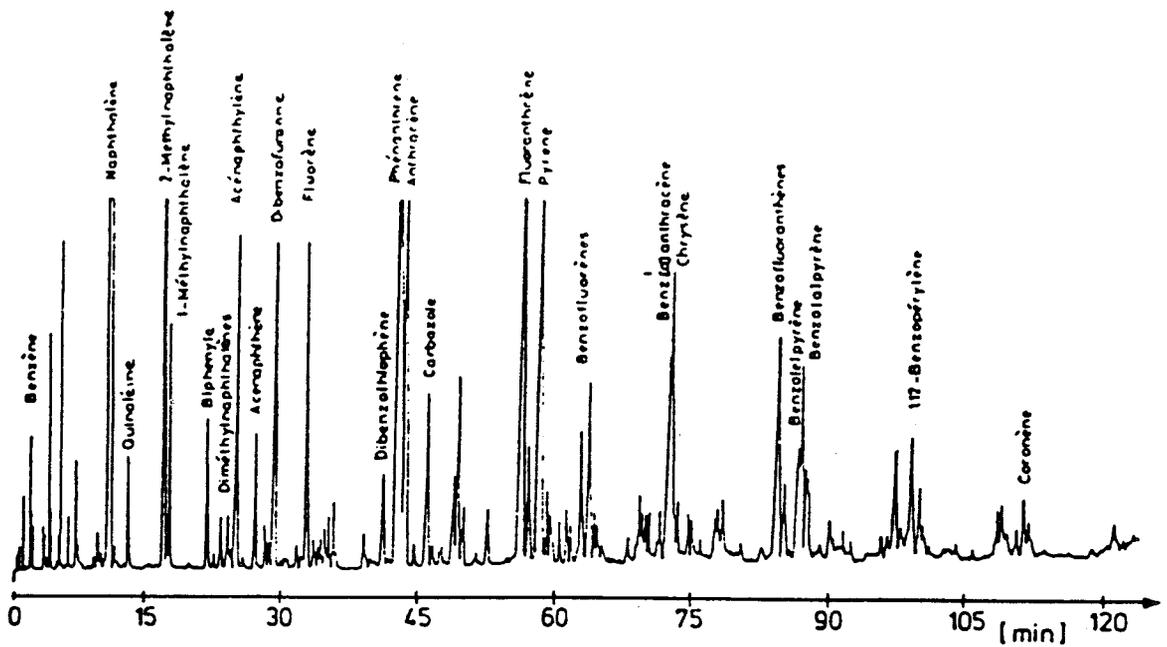


Fig. 1 : Chromatographie en phase gazeuse d'un goudron de cokerie

Les brais représentent environ 50% du goudron brut. Leurs caractéristiques sont très liées à celle du précurseur. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines traditionnels comme :

- l'agglomération de fines de charbon
- les revêtements anti-corrosion
- les applications fonderies et réfractaires
- les peintures et vernis
- les mélanges époxy-polyuréthane
- les liants routiers
- les électrodes et pièces en graphite.

Mais ils peuvent également être utilisés dans la fabrication de matériaux carbonés à très haute valeur ajoutée, tels que les fibres de carbone, les mésophases, les brais mésophasiques, les composites carbone/carbone, ...

C'est sur cette dernière application traditionnelle des brais (électrodes et pièces en graphite) que repose l'économie des goudrons (elle a consommé 70% de la production de brai dans les années 80) et elle nécessite aujourd'hui des produits carbonés de plus en plus élaborés.

I.2. Utilisation des brais

Les électrodes en carbone ou en graphite, utilisées pour l'élaboration des métaux ferreux et non ferreux, sont fabriquées industriellement à partir d'un mélange de brai de houille et de coke de pétrole, la teneur en brai étant de 15 à 20%. Ce dernier a pour rôle d'assurer la cohésion des grains de coke ainsi que l'obstruction des pores au cours de l'élaboration de l'électrode. On le préfère en général aux autres liants en raison de sa très forte aromaticité. Il accroît de plus la qualité des électrodes, ce qui se traduit au niveau de ces dernières par :

- 1) une meilleure densité et résistance à la compression
- 2) une diminution de la résistivité électrique.

Les électrodes utilisées pour l'électrolyse de l'aluminium suivant le procédé Hall-Héroult sont, soit sous forme "précuites", soit sous forme de pâte (anode Söderberg). Le mélange coke-brai est effectué vers 150-180°C dans des malaxeurs jusqu'à l'obtention d'une pâte homogène. Pour les électrodes précuites, la pâte est mise en forme par pressage ou vibro-compactage puis carbonisée jusqu'à des températures de l'ordre de 1200°C. Cette anode est consommable et participe à la réaction d'oxydo-réduction. Mais dans certaines usines travaillant encore selon le procédé Söderberg (procédé de moins en moins utilisé), on utilise directement la pâte crue. Dans ce cas, la carbonisation a lieu in situ dans la cellule d'électrolyse au contact du bain électrolytique.

Pour les autres applications, les électrodes précuites et pièces en carbone sont transformées en graphite par cuisson prolongée à 2500-2800°C. Dans certains cas, il est nécessaire de densifier la pièce au préalable par immersion vers 200-250°C et sous une pression de 5 à 10 bars dans un brai spécial à bas point de ramollissement et à faible teneur en insolubles. Ce brai est appelé brai d'imprégnation, son rôle étant de remplir les pores formés lors de la cuisson à 1200°C (la porosité représente jusqu'à 20% du volume de l'électrode). Les pores sont dus au départ des matières volatiles contenues dans le brai liant.

Les propriétés finales des électrodes vont dépendre non seulement de la nature des constituants, mais encore de leurs interactions au cours de la mise en forme. Si le choix du coke semble à priori plus facile, il n'en est pas de même du brai qui, compte-tenu de sa complexité, n'a pu jusqu'à présent être défini que par un ensemble de propriétés plus ou moins empiriques.

II. PARAMETRES ANALYTIQUES MESURES SUR LES BRAIS

Les brais sont caractérisés par différentes données analytiques, dont la connaissance permet d'apprécier leur valeur d'usage pour l'application choisie. Les caractéristiques les plus utilisées sont le point de ramollissement, la teneur en insolubles dans différents solvants, le carbone fixe, les rapports atomiques C/H du brai et des insolubles, le taux de cendres, la viscosité apparente et son affinité vis à vis du coke.

a) Le point de ramollissement

Les brais ne possèdent pas de température nette de fusion. Lorsqu'ils sont chauffés à partir de l'état solide, on assiste à un ramollissement progressif qui permet de passer de façon continue à l'état liquide. On effectue alors une mesure de fluage sous charge qui dépend donc de la viscosité du produit. C'est une propriété importante pour les utilisateurs, car elle permet de fixer la température de malaxage du mélange brai-coke.

Pour cette mesure, deux méthodes peuvent être utilisées :

- La méthode Kraemer-Sarnow (K.S.) qui détermine la température à laquelle une goutte de mercure traverse une couche de brai d'épaisseur constante qui obstrue l'orifice d'un tube calibré.

- La méthode "Cube in Air" (C.I.A.) qui nous donne une valeur du point de ramollissement de 16 à 20°C supérieure au K.S.

b) La teneur en insolubles

Les brais peuvent être fractionnés par dissolution dans différents solvants organiques appropriés. On peut donc définir pour chaque brai trois fractions :

- Les résines α ou Q.I.
- Les résines β
- Les résines δ

Résines α ou Q.I.

C'est la partie insoluble dans la quinoléine qui est, avec l'huile anthracénique, un des meilleurs solvants du brai.

Parmi les résines α , on distingue les résines α primaires résultant de la décomposition thermique des molécules organiques au cours du processus de cokéfaction, et les résines α secondaires ou mésophases qui sont formées dans le brai liquide lors de traitements thermiques prolongés au dessus de 350°C.

Les résines α primaires sont des particules de type noir de carbone souvent polluées par des poussières de charbon ou de coke entraînées mécaniquement lors de l'obtention du goudron. Ces poussières contiennent des particules minérales et aussi des particules de cénosphères (sphères carbonées creuses provenant de particules de charbon pyrolysées, de diamètre compris entre 30 et 100 μ m et se trouvant aussi sous une forme éclatée).

Résines β et δ

Les résines β sont la partie restante insoluble dans le toluène ou le benzène, de pouvoir solvant moindre que celui de l'huile anthracénique. Enfin, les résines δ sont la fraction soluble dans le toluène.

c) Le carbone fixe

Cette valeur permet d'avoir accès au rendement en coke d'un brai. La méthode SERS, qui a été utilisée dans notre étude, consiste à chauffer un échantillon de brai jusqu'à 650°C, sous atmosphère inerte, dans un four à montée en température programmée.

L'échantillon est pesé avant et après cokéfaction et le "Carbone Fixe" ou (C.F.S.) est donné par le pourcentage de résidu. Cette valeur permet surtout aux utilisateurs de brai d'estimer la perte en brai lors de la cuisson de la pâte à coke.

d) Le rapport atomique C/H

C'est le rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'atomes d'hydrogène obtenus à partir de l'analyse élémentaire.

Les rapports C/H du brai et des résines α sont des données importantes qui permettent d'évaluer le caractère aromatique du composé.

Cette valeur est généralement comprise, pour les brais de houille, entre 1,6 et 1,8.

e) Le taux de cendres

Il représente la fraction qui reste, après combustion du coke (environ 0,1 à 0,5% de la masse totale du brai). Des analyses complémentaires permettent d'en déduire le taux d'impuretés métalliques. Ces impuretés, en particulier le Sodium et le Zinc, peuvent être très gênantes car elles accélèrent la dégradation des électrodes par oxydation en cours d'électrolyse et polluent le métal.

f) La viscosité apparente

La viscosité des brais est mesurée en général dans une gamme de température comprise entre 120° et 200°C, ce qui correspond à la température de malaxage de la pâte coke-brai lors de la fabrication des électrodes. Pour un brai classique (de K.S. = 90°C), la viscosité est de l'ordre de 150 à 250 mPa.s à 200°C.

g) L'affinité coke-brai

Le principe de la mesure de l'affinité coke-brai a été mis au point par les laboratoires des Sociétés S.E.R.S. et ALUMINIUM-PECHINEY (1)(2). La Société H.G.D. (3)(4) a mis au point un appareil de mesure automatique de la pénétration d'une goutte de brai dans un lit de coke de granulométrie donnée.

La hauteur d'une goutte de brai reposant sur un lit de coke est mesurée lors de la disparition de celle-ci en fonction de la température. Les mesures sont effectuées en utilisant un coke de pétrole de granulométrie de l'ordre de 120 à 200 μm avec une loi de chauffe fixée à 20°C/h.

On assiste dans un premier temps à la formation d'une goutte qui, lorsque la température croît, commence à pénétrer lentement dans la coke. On observe donc une diminution de la hauteur H de la goutte jusqu'au moment où la presque totalité du brai a disparu dans le lit de coke (Fig. 2).

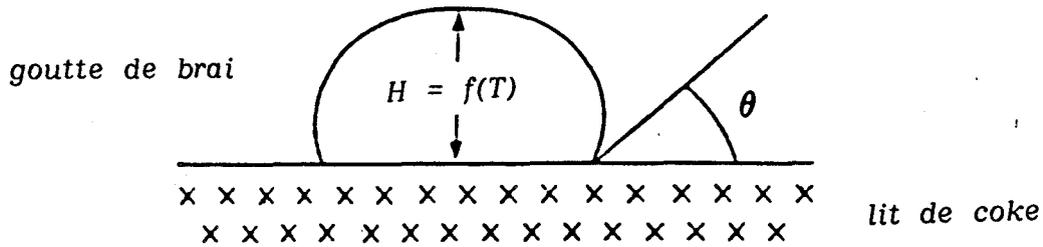


Fig. 2 : Principe de la mesure de l'affinité brai-coke

La mesure de la hauteur H permet de classer les brais en trois catégories selon leur aptitude à pénétrer le réseau poreux (Fig. 3).

1) Brai à pénétration franche (A) :

EHRBURGER et LAHAYE (5) ont montré que cette courbe pouvait être décrite à l'aide d'une équation, établie à partir d'une relation rhéologique simple, ne dépendant que de la viscosité, de l'angle de mouillage θ et de l'énergie de surface.

2) Brai à pénétration retardée (B) :

Nous observons l'apparition d'une "trainée" sur les courbes de pénétration.

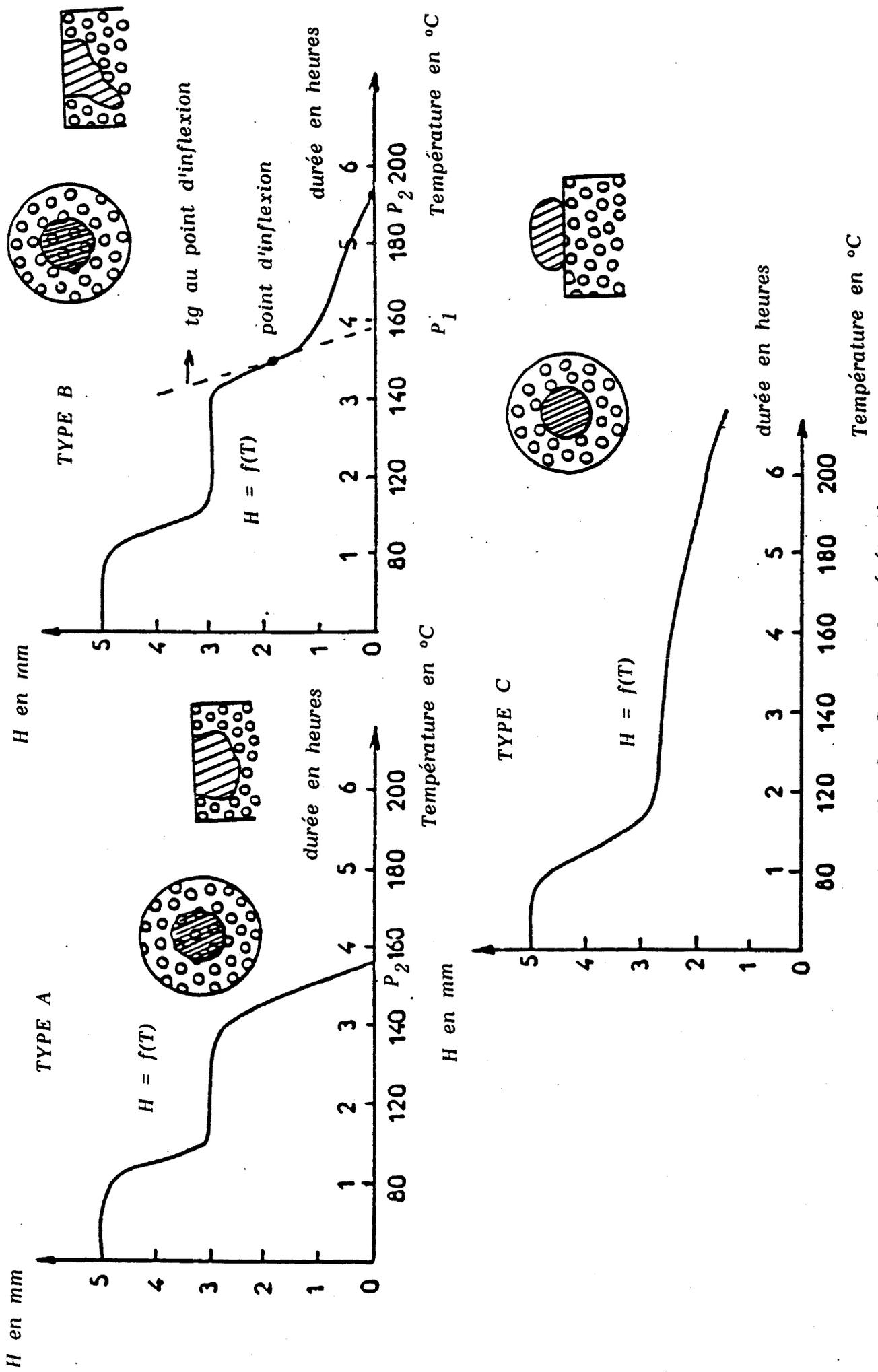


Fig. 3 : Courbes de pénétration

Température en °C

3) Brai à pénétration incomplète (C) :

Nous ne pouvons plus parler de température de fin de pénétration. Le résidu de brai, restant sur le lit de coke, ne peut plus pénétrer.

Ces courbes sont caractérisées par un couple de température P_1 et P_2 :

- P_1 étant la valeur théorique obtenue par extrapolation dans le cas où la courbe $H = f(T)$ est du type B. Cette température est déterminée à partir de l'intersection entre la tangente au point d'inflexion à $H = f(T)$ et la ligne de base correspondant au lit de coke ($H = 0$).

- P_2 étant la température à partir de laquelle il y a disparition totale de la goutte de brai dans le lit de coke.

Le retard à l'écoulement est exprimé par la différence entre P_2 et P_1 .

SAINT-ROMAIN (6) a montré que, dans le cas où la composition chimique du brai ne variait pas lors de la pénétration, une courbe du type B ou C est significative d'un brai possédant de mauvaises propriétés de mouillage ou présentant en son sein de larges particules solides (céosphères, mésophases dont le diamètre est supérieur à $15\mu\text{m}$). Les autres phénomènes de retard à l'écoulement s'expliquent par le fait d'une variation de la composition chimique du brai lors du test de pénétration. Enfin, il a montré que le fait d'avoir de mauvaises propriétés d'écoulement n'est pas nécessairement lié à la présence de mésophase dans ces brais.

Les spécifications exigées par les brais, varient d'un producteur d'aluminium à l'autre, chacun se basant sur sa propre expérience et sur ses conditions de travail. C'est pourquoi, on ne peut prévoir à coup sûr les performances des électrodes fabriquées. La qualité des brais va dépendre essentiellement du goudron d'origine et des traitements thermiques qu'il aura subis.

Depuis quelques années, les producteurs de brai cherchent à s'adapter le mieux possible à l'arrivée sur le marché de goudron peu craqués. Ces goudrons proviennent principalement des cokeries modernes où les temps de séjour des matières volatiles sont les plus courts possibles pour des raisons de rendement énergétique. Il en résulte des goudrons de moins en moins riches en résines α et

les brais provenant de la distillation de ces derniers donnent des produits qui s'écartent des spécifications traditionnelles.

Pour améliorer leurs propriétés physico-chimiques, on les soumet à des traitements thermiques de maturation. Ceux-ci ont pour effet global d'augmenter le caractère aromatique du brai par polycondensation des produits carbonés légers en composés de masses plus élevées.

III. COMPORTEMENT DES BRAIS AU COURS D' UN TRAITEMENT THERMIQUE

Le brai n'est pas un corps pur. C'est un matériau complexe dont le spectre moléculaire est très étendu et dont l'aspect à température ambiante est celui d'un solide noir et cassant.

Nous pouvons distinguer trois étapes distinctes dans le processus de cokéfaction (Fig. 4).

III.1. De l'ambient à 250°C

La viscosité, d'abord presque infinie, décroît rapidement jusqu'à des valeurs variant entre quelques dizaines et quelques centaines de centipoises à 250°C. L'énergie thermique est encore trop faible pour permettre au système d'évoluer chimiquement. Toutefois, on observe des départs de produits volatils.

III.2. De 250°C à 350°C

La viscosité continue à décroître pour atteindre son minimum vers 350°C (7)(8). Cette plage de température est importante, car elle correspond au début de la transformation chimique du système. Lorsque le brai atteint ces températures, la perte en poids peut aller jusqu'à 5%.

III.3. De 350°C à 500°C

La viscosité croît de nouveau. Cette propriété s'explique par le fait qu'il existe maintenant au sein du brai une phase liquide isotrope composée d'un spectre moléculaire très large, et une autre phase cristal liquide anisotrope (9) de type discotique et plus visqueux, les disques étant alors des unités polyaromatiques (10). Cette phase discotique appelée mésophase, est inexistante au départ du traitement

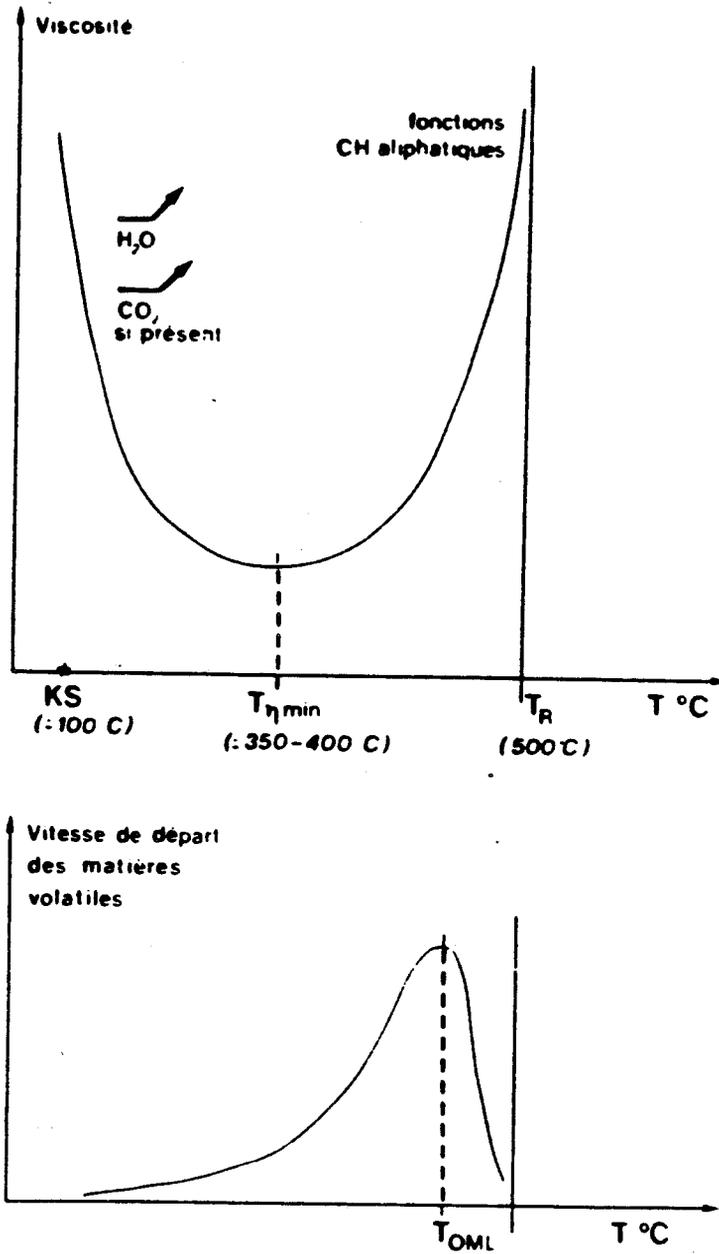


Fig. 4 : Courbe type de viscosité d'un brai au cours de sa carbonisation, et vitesse de perte de poids correspondante
 T_{OML} : Orientation moléculaire locale T_R : resolidification (d'après P. OLLIVIER, 1985 (18)).

thermique, apparaît sous forme de sphère vers 350°C pour croître progressivement par rapport à la phase isotrope. Celles-ci vont coalescer, c'est à dire que deux sphères vont se joindre et n'en former plus qu'une seule (Fig. 5) pour donner, en fin de traitement, des domaines anisotropiques (stade dit de semi-coke).

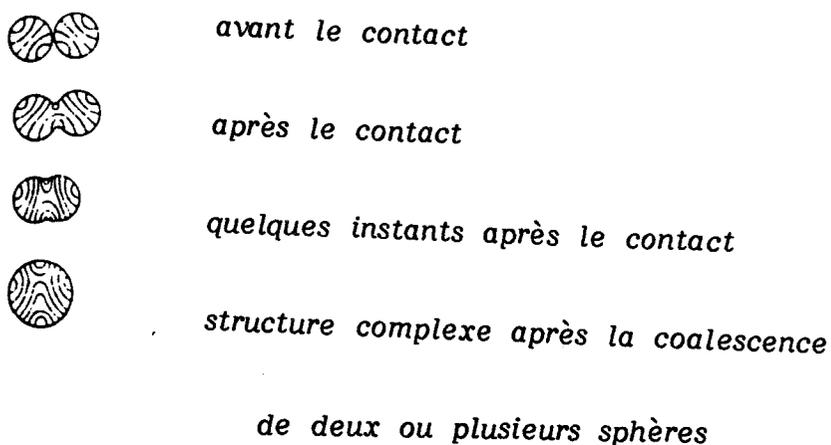


Fig. 5 : Réarrangement structural lors de la coalescence de deux sphères de mésophase.

Il est important de souligner que le degré d'ordre du semi-coke à 500°C gouverne la graphitabilité ultérieure et qu'il est lui-même dépendant de l'évolution structurale du brai tout au long du traitement thermique.

IV. PROPRIETES DES MESOPHASES

Dès leur découverte, J.D. BROOKS et G.H. TAYLOR (1965) (9) ont pensé rapprocher la structure lamellaire des sphérules de mésophase à celle des cristaux liquides nématiques (Fig. 6). En effet, les analogies sont très grandes entre les cristaux liquides discoïdes nématiques et les mésophases hydrocarbonées (11).

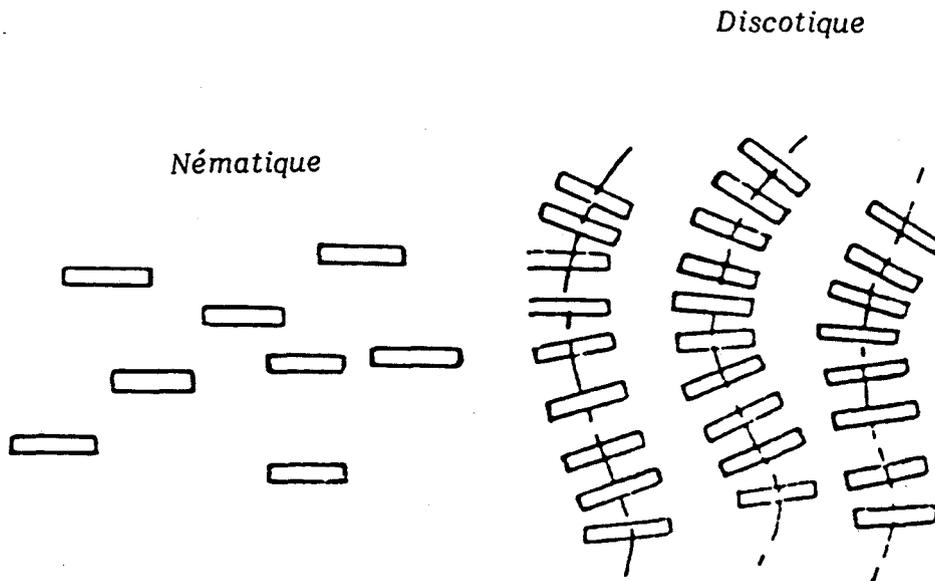


Fig. 6 : Ordres nématiques et discotiques d'un cristal liquide

Leur principale particularité est d'être des "liquides thermodynamiquement stables" présentant une biréfringence optique les différenciant des liquides classiques optiquement isotrope. Ces cristaux liquides sont aussi appelés phases mésomorphes ou mésophases.

L'étude des mésophases s'est d'abord faite essentiellement au microscope optique en lumière polarisée, elle s'est poursuivie par d'autres méthodes, notamment la Cristallographie qui a montré que la structure de ces mésophases était intermédiaire entre l'arrangement tridimensionnel des cristaux classiques et l'état désordonné des liquides.

IV.1. Formation des sphérules de mésophases

La mésophase apparaît au cours de la pyrolyse de matériaux tels que charbons bitumineux ou composés organiques qui donnent un brai isotrope, liquide et visqueux. En portant la température au voisinage de 350-400°C, des sphérules anisotropes de quelques dixièmes de micron apparaissent par démixion de la phase isotrope. Ces sphérules croissent par élévation de température ou en maintenant constante la température pendant plusieurs heures.

La mésophase est en fait le reflet de la polycondensation de molécules aromatiques pour donner des systèmes de masse moléculaire supérieure à 1000 (u.m.a.). Elle se forme à partir de molécules polyaromatiques suffisamment planes. On peut en fait se représenter les molécules de la mésophase soit par des unités polyaromatiques larges, soit par des molécules formées d'unités polyaromatiques moins grandes, liées entre elles par des pontages les rendant approximativement parallèles entre-elles.

BROOKS et TAYLOR ont montré, en particulier par l'étude de coupes ultra-minces de sphérules en microdiffraction électronique, que la disposition des molécules dans ces sphères était un empilement suivant la structure lamellaire représentée sur la Figure 7, mais il existe aussi d'autres possibilités de texture (radiale, concentrique ou alternée).

D'autres études suggèrent que la polymérisation se fait par condensation et deshydrogénation (12). YAMADA (13) nous prouve que, dans le mécanisme de formation de la mésophase, la réaction qui détermine la cinétique d'ordre un est la formation de radicaux libres.

Enfin, les sphères de mésophase une fois formées, croissent par coalescence et forment des régions anisotropiques (14). La transition de la phase liquide isotrope en phase cristal liquide nématique discoïde est réversible dans certaines conditions et se fait sans changement de composition chimique comme dans le cas des cristaux liquides classiques (15).

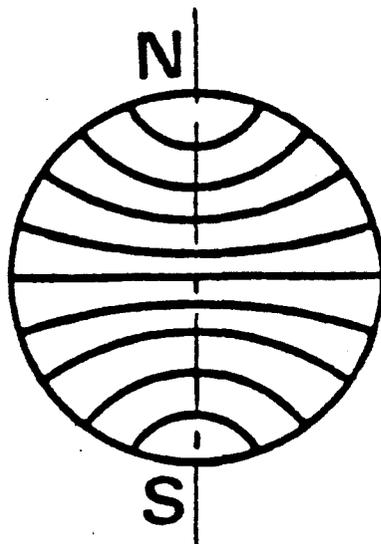


Fig. 7 : Schéma d'une sphère de mésophase proposé par BROOKS et TAYLOR (9)

IV.2. Aspects cinétiques de la formation de la mésophase

Les mécanismes réactionnels donnant lieu à la mésophase peuvent se résumer en 4 étapes :

- Formation de radicaux libres
- Réarrangements moléculaires
- Polymérisation
- Précipitation de la mésophase

La première étape se fait par rupture des liaisons C-C et C-H et donne lieu à deux types de radicaux : les radicaux σ par rupture d'une liaison C-H aromatique et les radicaux π beaucoup plus stables. Cette réaction élémentaire, essentielle à la formation de la mésophase, est beaucoup plus lente que la réaction de réarrangement moléculaire. Cette dernière entraîne la disparition des radicaux libres et la formation d'entités aromatiques beaucoup plus grandes (augmentation du nombre de cycles aromatiques). Une fois cette étape franchie, ces entités polymérisent pour former des "agrégats" donnant lieu à la mésophase par

précipitation.

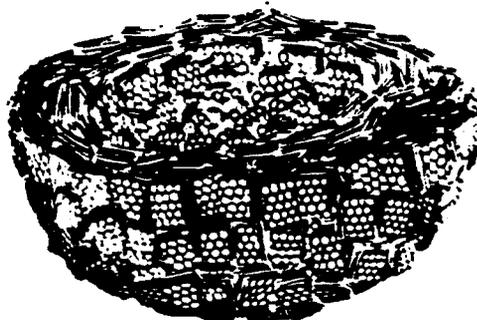
Pour YAMADA (13) l'étape prédominante pour la formation de la mésophase est la première réaction de formation de radicaux libres de par la similitude des valeurs des énergies d'activation E_a et des constantes de vitesse k , calculées d'une part à partir de ses données expérimentales, et des valeurs obtenues pour la formation de radicaux libres par fission des liaisons C-C entre les carbones aromatiques et aliphatiques. Ces valeurs d'énergies d'activation E_a se situent entre 35 et 45 kcal/mole (16).

Les mécanismes préalablement décrits sont influencés par la présence de Q.I. primaires ou de particules de noir de carbone ajoutées volontairement au brai.

IV.3. Influence des Q.I. primaires et des noirs de carbone

Les noirs de carbone sont des particules carbonées solides, sphériques de quelques centaines d'Angströms au plus de diamètre, et formées d'unités polyaromatiques disposées sur des sphères concentriques (Fig. 8). Ils proviennent de la décomposition thermique en phase gazeuse à plus de 1000°C de différents hydrocarbures (17). Par contre les particules insolubles dans la quinoléine ou résines α primaires ont un diamètre pouvant aller jusqu'à 1 μm et se forment dans le four à coke lors de la pyrolyse du charbon.

Les résines α viennent se greffer à la surface de la sphère de mésophase en cours de croissance et viennent perturber la coalescence de ces sphères. Dans le cas des particules de noir de carbone ce phénomène est prépondérant, elles sont repoussées à la surface des sphérules anisotropiques lors de leur croissance (9). Ces noirs ont alors pour rôle majeur d'empêcher les sphères de coalescer entre-elles, et ceci va se traduire par une diminution de la taille des domaines anisotropiques lors de la graphitisation (18). YAMADA (13) ainsi que TILLMANN (19) montrent de plus que le fait d'ajouter des particules de noir de carbone abaisse la valeur de l'énergie d'activation E_a de la réaction de formation de la mésophase. Pour YAMADA l'addition de particules de noir de carbone influe sur le mécanisme de croissance de la mésophase qui ne se fait plus directement au sein du brai. Les couches aromatiques de la sphère croissent alors sur la surface des additifs. Par contre, pour ROMOVACEK (20) ces particules retardent le développement de la mésophase et celle-ci n'apparaît qu'à des températures plus élevées.



**Fig. 8 : Modèle de la microtexture d'un noir de carbone
(d'après R.D. HEIDENREICH, 1968 (17))**

IV.4. Influence du taux de radicaux libres

Les réactions de pyrolyse mettent en jeu des espèces radicalaires aromatiques et la concentration radicalaire d'un brai au cours de la maturation augmente rapidement avec la formation de la mésophase (Fig. 9) (21)(22)(23). Ces différents auteurs ont montré sur des brais d'acénaphthylène, des brais de houille et de pétrole qu'une fraction importante des espèces de la mésophase est sous forme de radicaux libres. Cependant la concentration en radicaux libres continue à croître après la transformation complète en mésophase, ce qui semble indiquer que des réactions de craquage thermique et de deshydrogénation continuent à affecter les molécules de la mésophase.

Concentration radicalaire (spins/g.10⁻¹⁹)

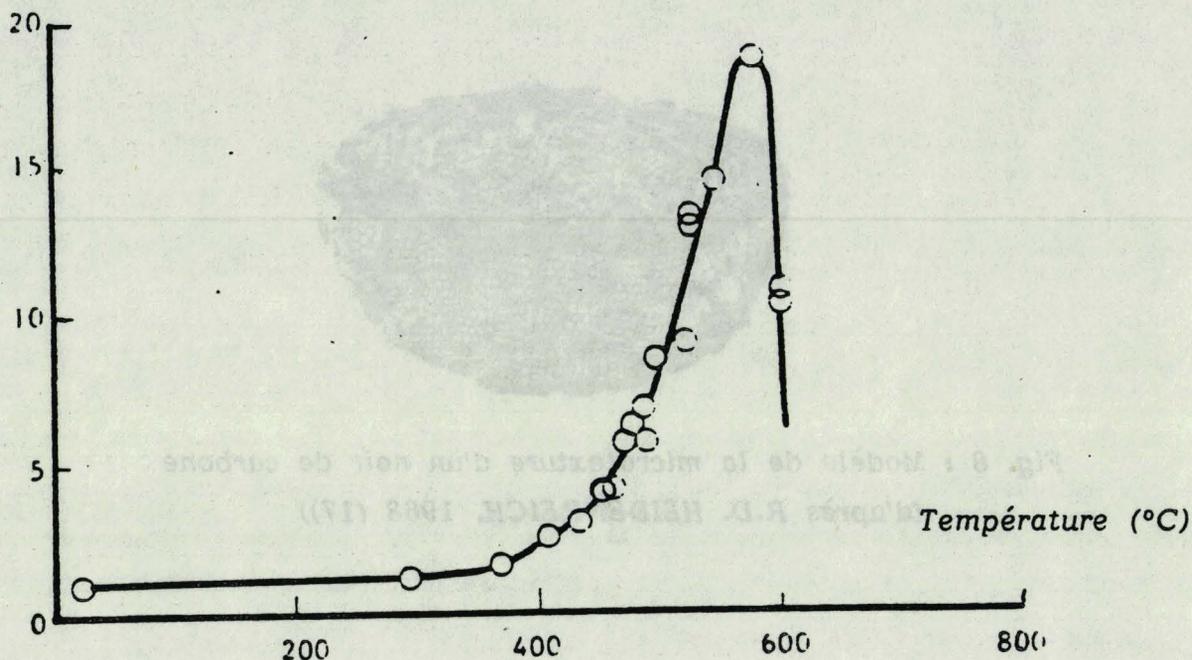


Fig. 9 : Concentration radicalaire dans un brai de houille pyrolysé, mesuré en R.P.E., à une vitesse de chauffage de 1°C/mn (d'après K.J. HUTTINGER, 1971 (21))

IV.5. Influence de la pression

Les deux facteurs les plus importants conditionnant la formation de la mésophase sont les facteurs température, temps de contact, mais la pression joue également un rôle intéressant. H. MARSH (24) a carbonisé de l'antracène, du biphenyl et des mélanges de ces composés chimiques en tubes scellés à des pressions approchant 3kBars et à des températures variant de 300 à 600°C. L'intérêt principal de ces expériences a été la formation d'un très grand nombre de petites sphérules (de la taille du micron). On ne peut malheureusement conclure aussi facilement que la pression inhibe la coalescence car M. INAGAKI (25) cite des expériences antérieures ayant conduit à une mésophase coalescée. On peut dire que le rôle de la pression est essentiellement de maintenir en phase liquide des

molécules légères et probablement très réactives. Lorsque la pression est élevée, outre les réactions de craquage qu'elle peut engendrer, on peut penser qu'elle accroît la viscosité du milieu liquide et la tension de surface des sphérules, empêchant ainsi leur coalescence.

En résumé, lors de la formation de la mésophase, les molécules polyaromatiques de taille assez importante ($> 1000 \text{ \AA}$) et relativement planes s'assemblent. Durant cette formation, des petites molécules de la phase isotrope peuvent être piégées au sein des sphères sans pour autant former des liaisons chimiques et le spectre moléculaire de la mésophase va alors, en général, de 400 \AA (9 cycles aromatiques) à 3000 \AA .

Le brai fluide isotrope contenant des molécules susceptibles de former de la mésophase se comporte alors comme un solvant de faible viscosité qui permet à celles-ci de se déplacer vers les sphères lors de la précipitation. Les molécules du solvant peuvent aussi réagir chimiquement entre-elles, contrôlant le degré de condensation, donc en partie l'initiation et la croissance de la mésophase par formation de molécules précipitables.

Il est donc important d'étudier, lors d'un traitement thermique donné, les paramètres suivants :

- La taille des molécules en fonction de la température, leur planéité et leur degré d'ordre structural.

- La réactivité des molécules initiales qui dépendra de l'origine des goudrons.

- La viscosité du milieu, qui interviendra au moment de la nucléation de la mésophase

DEUXIEME PARTIE

APPORT DE LA MICROSPECTROMETRIE RAMAN A L'ETUDE DES BRAIS

Ces dernières années, de nombreuses études ont été faites afin de mieux connaître la composition chimique du brai et les interactions intermoléculaires au sein de ce dernier.

Les méthodes d'investigation les plus utilisées peuvent se classer en deux catégories :

- Les méthodes séparatives ou en solution : chromatographie par perméation de gel (C.P.G.), résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) en phase liquide, ...

- Les méthodes globales : spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (F.T.I.R.), R.M.N. du solide, analyse enthalpique différentielle (A.E.D.), ...

Les premières ne permettent pas d'étudier le brai dans son ensemble. En effet, ces méthodes d'analyse ne peuvent décrire que des substances solubles dans un solvant. Le brai n'étant pas complètement soluble, ceci constitue la limitation majeure de ce type de méthode à l'étude des brais.

Avec les méthodes globales, nous n'avons pas directement accès à la composition chimique des brais, mais elles permettent, à partir de caractéristiques macroscopiques, d'étudier le brai dans sa globalité. Parmi celles-ci, nous avons développé la microspectrométrie Raman.

Les matériaux carbonés, tels que les carbones, le graphite ou leurs composés d'insertion, ont fait l'objet de nombreuses études par spectrométrie Raman. Grâce à la récente mise au point de microspectromètres sensibles permettant l'examen sous faible irradiance de zones de l'ordre du micron carré, cette technique non destructive s'est avérée bien adaptée à l'étude de la structure de matériaux partiellement ordonnés, voire amorphes (comme les brais).

Le but de ce chapitre est de montrer qu'il est possible de suivre par microspectrométrie Raman, l'évolution du degré d'organisation structurale de la phase isotrope du brai et de la mésophase lors d'un traitement thermique de maturation.

Nous avons détaillé dans l'annexe A le principe de la technique utilisée et décrit le microspectromètre que nous avons utilisé, en insistant sur la nécessité d'utiliser un instrument de haute sensibilité. Après avoir présenté les caractéristiques

des échantillons qui ont servi de référence, nous montrerons qu'il est possible d'accéder au degré d'organisation structurale du réseau carboné.

I. CONTRIBUTION DE LA SPECTROMETRIE RAMAN AUX MATERIAUX CARBONES

I.1 Cas du graphite

I.1.a - Sa structure

Le carbone cristallise sous deux formes : le diamant et la graphite. Pour ce dernier, l'hybridation des atomes de carbone est du type sp^2 et correspond à un environnement plan trigonal. La structure du graphite est lamellaire, les atomes de carbone étant disposés dans des plans parallèles et formant un réseau hexagonal. Chaque plan est décalé par rapport au suivant avec la séquence ABAB (Fig. 10).

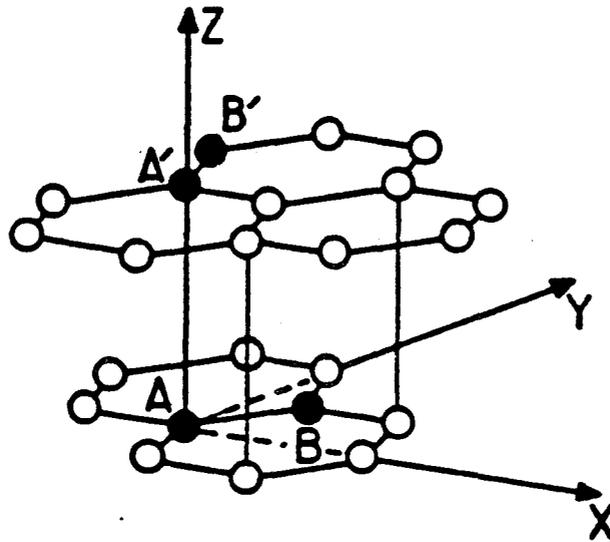


Fig. 10 : Structure du graphite

La maille élémentaire hexagonale contient $Z = 4$ atomes A,B,A',B'. Les paramètres de la maille sont :

$$\begin{aligned} a &= b = 2,46 \text{ \AA} \\ c &= 6,71 \text{ \AA} = (2 \cdot 3,354 \text{ \AA}) \end{aligned}$$

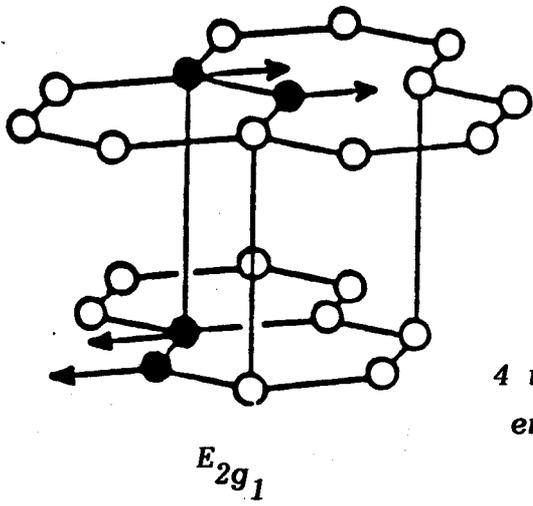
La cohésion entre les plans graphitiques, qui sont équidistants de $3,354 \text{ \AA}$, est faible et ces plans sont essentiellement liés par des forces de Van der Waals. Cette structure entraîne une anisotropie pour la plupart des caractéristiques de ce matériau, telles que : propriétés mécaniques (clivage, plasticité), physiques (conductivité électrique et thermique, diamagnétisme).

I.1.b - Diffusion Raman

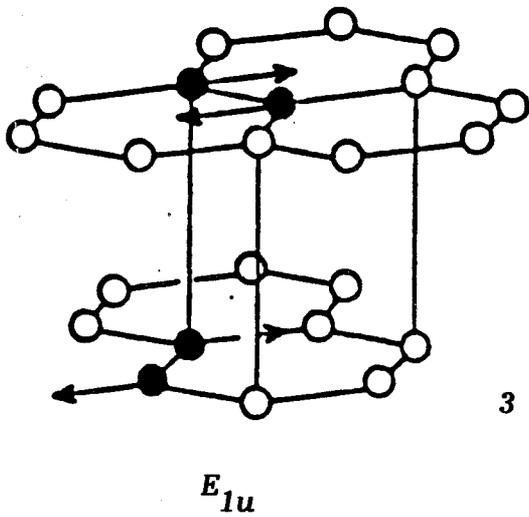
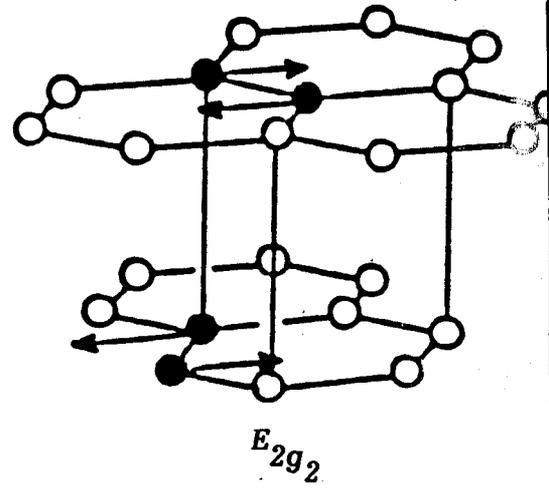
Le groupe d'espace du graphite "hexagonal" étant D_{6h}^4 , la théorie des groupes prévoit 12 modes normaux de vibration (Fig. 11) :

- 3 modes acoustiques ($A_{2u} + E_{1u}$)
- 3 modes actifs en infrarouge ($A_{2u} + E_{1u}$)
- 4 modes actifs en Raman ($2 E_{2g}$)
- 2 modes optiquement inactifs ($2 B_{1g}$)

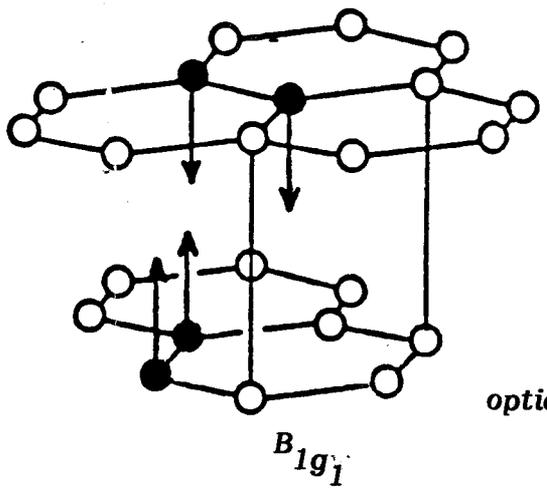
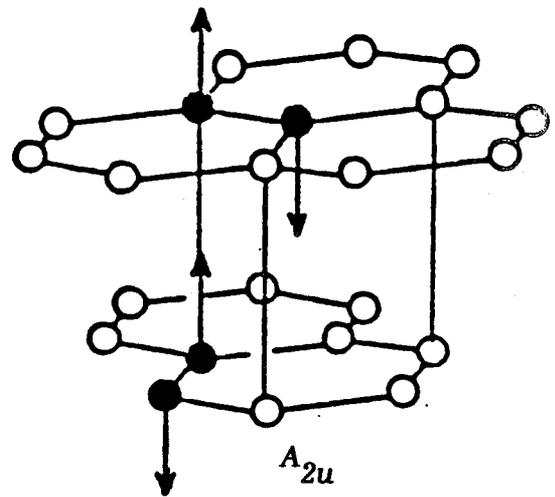
Les fréquences de ces modes ont été déterminées expérimentalement par diverses méthodes (34)(35) et sont portées dans le tableau I.



4 modes actifs
en Raman



3 modes actifs
en infrarouge



2 modes
optiquement inactifs

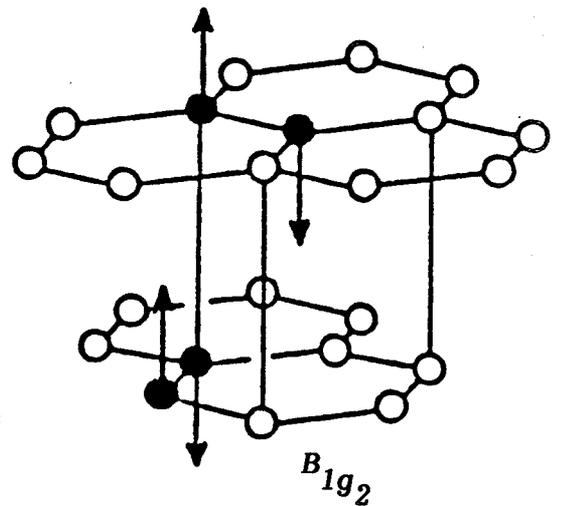


Fig. 11 : Modes de vibration du graphite

| Méthode de détermination | A_{2u} | E_{1u} | E_{2g1} | E_{2g2} | B_{1g1} | B_{1g2} |
|------------------------------------|---------------|----------------|--------------|----------------|---------------|-----------|
| Diffusion inélastique des neutrons | | | 48 cm^{-1} | | 128 cm^{-1} | |
| Spectrométrie infrarouge | 868 cm^{-1} | 1588 cm^{-1} | | | | |
| Diffusion Raman | | | 42 cm^{-1} | 1582 cm^{-1} | | |

Tableau I : Fréquences des modes normaux de vibration

1.2. Cas des carbones

1.2.a - Leurs structures

On appelle graphitisation la transformation thermique d'un carbone en graphite. Le comportement des carbones, lors de ce traitement, permet de les séparer en deux classes :

- Carbones "tendres" ou graphitables, dont la transformation est progressive et conduit au graphite aux environs de 3000°C.

- Carbones "durs" ou non graphitables, dont l'évolution est lente et incomplète.

La structure des carbones, au cours de cette évolution, présente une ressemblance de plus en plus marquée avec celle du graphite.

I.2.b - Diffusion Raman

Spectre du premier ordre

Le spectre du premier ordre de certains carbones a été obtenu par divers auteurs.

Dans tous ces spectres apparaît vers 1580 cm^{-1} la bande E_{2g_2} du graphite, mais d'une manière générale, il apparaît en plus deux autres bandes situées vers 1350 et 1620 cm^{-1} .

TUINSTRA et KOENIG (34) qui ont étudié des graphites de diverse qualité, du noir de carbone et du carbone vitreux ont constaté que le rapport des intensités des bandes Raman à 1350 et 1580 cm^{-1} varie comme l'inverse des valeurs de L_a , un paramètre obtenu par diffraction des rayons X et qui représentent la dimension moyenne des zones graphitiques planes (Fig. 12) soit approximativement la taille des U.S.B. (unités structurales de base).

NAKAMIZO et KAMMERECK (36), qui ont étudié en outre des échantillons d'anhracite, des pyrocarbones et du carbone vitreux traité à quatre températures variant de 500°C à 2000°C , confirment que le rapport des intensités croît effectivement quand le diamètre des cristallites diminue, sans toutefois rendre compte quantitativement des défauts de structure des carbones étudiés.

Mais ces deux groupes d'auteurs s'accordent pour suggérer que la nouvelle bande vers 1350 cm^{-1} est associée au désordre dû à la petite taille des cristallites.

ZERDA et JOHN (37), ainsi que JOHNSON et GREEN (29) ont utilisé les spectres Raman pour estimer la taille des cristallites dans des échantillons de charbons et de cokes. Ils reconfirment que le rapport des intensités croît avec l'inverse des valeurs de L_a .

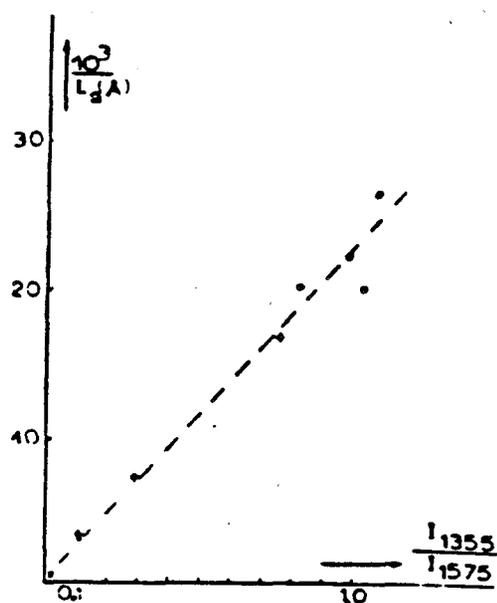


Fig. 12 : Corrélation intensités Raman et dimension L_a des cristallites graphitiques

La bande à 1620 cm^{-1} a été observée par TSU (38) sur des échantillons de graphite ; il l'a attribuée à un éclatement de la bande (doublement dégénérée)

E_{2g_2}

VIDANO et FISCHBACH (39) constatent eux aussi que l'intensité de cette bande à 1620 cm^{-1} croît avec le désordre dans les carbones.

JOHNSON et PATRICK (31) montrent que, pour des échantillons de coke traités à des températures allant de 500 à 1900°C , la largeur à mi-hauteur de la bande située vers 1350 cm^{-1} décroît avec l'augmentation de L_a .

ROUZAUD et OBERLIN (28)(30)(32) ont travaillé sur des films de carbone pur ainsi que sur des cokes d'antracène, des cokes de saccharose et des charbons. Ils ont décomposé, grâce à un traitement informatique approprié, les spectres Raman en trois bandes vers 1580 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} et 1350 cm^{-1} . La bande à 1500 cm^{-1} est attribuable aux défauts du type carbone sp^3 ou hétéroatome et celle à 1350 cm^{-1} aux défauts dans le plan de la couche.

LESPADE et MARCHAND (26)(40) ont montré, lors d'une étude systématique de carbones par spectrométrie Raman, que pour des taux de graphitisation décroissants on constate (Fig. 13) :

- L'apparition, dans le spectre du premier ordre, de nouvelles bandes larges vers 1350 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques du désordre structural des échantillons et leur intensité croît quand les échantillons sont de moins en moins graphités.

- Un glissement progressif de la fréquence $\bar{\nu}E_{2g_2}$ de 1581 cm^{-1} à environ 1600 cm^{-1} . Pour des échantillons à faible degré d'organisation la bande E_{2g_2} et la bande due au désordre à 1620 cm^{-1} se combinent pour ne laisser voir qu'un seul massif dont le maximum se situe à des fréquences de l'ordre de 1600 cm^{-1} .

- Un élargissement de la bande E_{2g_2} .

Ils ont montré également qu'il y a une bonne corrélation entre les indices Raman $\bar{\nu}E_{2g_2}$ et $\Delta\bar{\nu}1/2(E_{2g_2})$, étant respectivement la fréquence et la largeur à mi-hauteur de la bande E_{2g_2} , et $|\bar{\chi}|$ la susceptibilité diamagnétique moyenne qui est un indice de l'extension bidimensionnelle des plans graphitiques.

NAKAMIZO (36)(41)(42) a travaillé, quant à lui, sur du graphite naturel et des cokes graphités en fonction du broyage des échantillons. Ce broyage introduit un désordre qui se traduit par l'apparition dans le spectre Raman des deux bandes à 1350 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} . Il a établi des corrélations entre le rapport des intensités des deux raies avec des propriétés très sensibles aux défauts de structure du cristal de graphite.

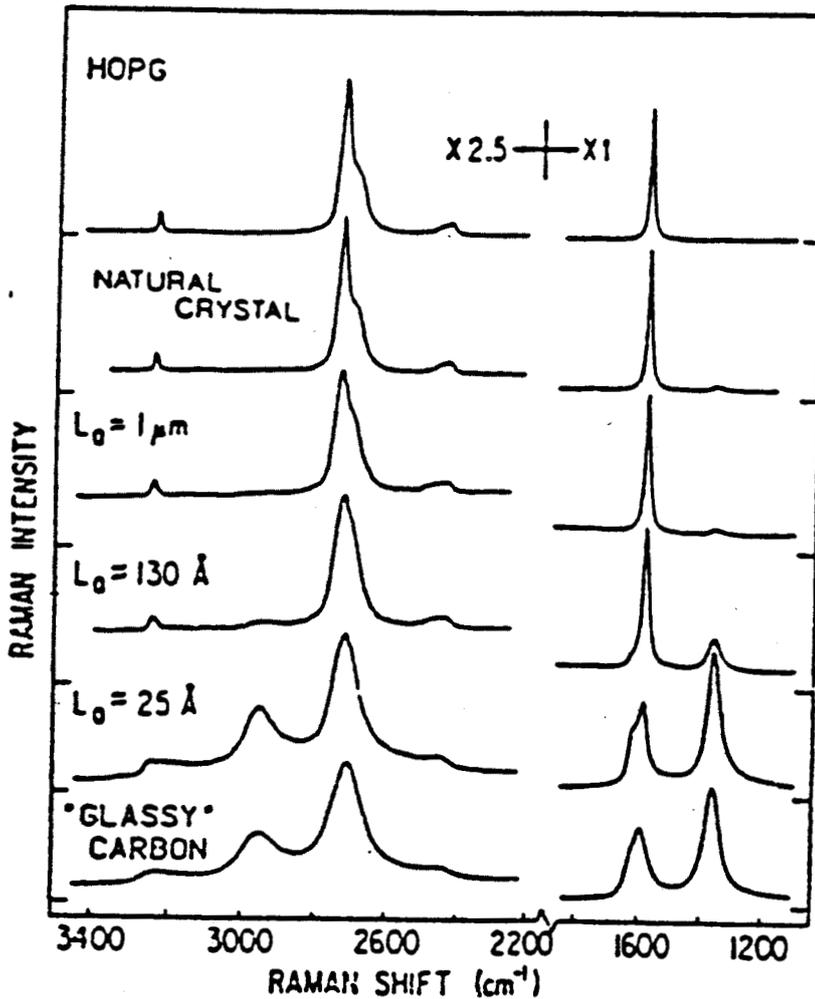


Fig. 13 : Spectres Raman du premier ordre et du deuxième ordre pour différentes formes graphitiques

FISCHBACH et MILLER (43) ont montré que le polissage pouvait modifier le spectre d'échantillons parfaitement graphitisés. NAKAMIZO et TAMAI (44) ont montré que celui-ci jouait également sur l'intensité relative de la bande vers 1350 cm⁻¹ par l'introduction de défauts additionnels. Ils ont montré aussi que l'apparition de la bande vers 1620 cm⁻¹ était attribuable à la formation d'un complexe carbone-oxygène de surface.

Ceci n'est toutefois pas à prendre en compte lorsque l'on travaille sur des matériaux peu structurés.

DRESSELHAUS et MENJO (45) ou NAKAMIZO et HAGIO (46) ont montré que des expériences d'implantation d'ions ou d'espèces étrangères créent des défauts dans le réseau graphitique des échantillons.

ANGELL et LEWIS (47) ont montré que des mésophases, préparées à partir de différents matériaux (brai de houille, brai de pétrole, brai d'acenaphtylène), présentaient les deux bandes caractéristiques des matériaux carbonés et que le rapport des intensités était corrélé à la taille des cristallites et au degré d'ordre des mésophases.

- Spectre du second ordre

Dans le spectre du second ordre correspondant aux harmoniques et combinaisons des bandes des spectres du premier ordre, il existe aussi une variation en fonction de la taille des cristallites (39)(48).

Quand celle-ci diminue, l'épaule de la bande vers 2730 cm^{-1} disparaît et il ne reste plus qu'une bande simple et large vers 2700 cm^{-1} . Il apparaît en outre une nouvelle bande vers 2950 cm^{-1} (Fig. 13). SATO et KAMO (48) suggèrent que ce mode est dû à la combinaison du mode de bord de zone de Brillouin à 1350 cm^{-1} et du mode de centre de zone à 1580 cm^{-1} . Les faibles bandes vers 2450 cm^{-1} et 3250 cm^{-1} quant à elles disparaissent.

Les spectres du second ordre sont surtout sensibles au deuxième stade de la graphitisation, c'est à dire au stade correspondant à la mise en place d'une structure régulière dans les trois dimensions (couplage entre les plans graphitiques).

En conclusion, les études menés par les différents auteurs cités ci-dessus montrent bien que la spectrométrie Raman est une technique appropriée pour l'analyse du désordre et des imperfections de structure dans les matériaux carbonés.

Nous nous proposons maintenant de décrire comment évoluent les spectres Raman d'une série homogène de brai de houille suivant les conditions de traitements thermiques.

II. CONTRIBUTION DE LA MICROSPECTROMETRIE RAMAN A L'ETUDE DES BRAIS DE HOUILLE

II.1. Préparation des échantillons pour l'analyse par microspectrometrie Raman

Le brai à analyser est inclus préalablement dans une résine thermodurcissable (Mécaprex SE). Cette inclusion est réalisée dans un moule cylindrique en téflon (diamètre et hauteur 30 mm). On place le moule cylindrique dans un cristalliseur rempli d'eau afin d'éviter d'éventuels échauffements. La polymérisation "à froid" est achevée après 12 heures et la température maximum atteinte est d'environ 36°C.

L'inclusion ainsi préparée doit être soigneusement polie afin d'obtenir une surface parfaitement plane et réfléchissante. Ce polissage est réalisé conformément à la procédure suivante:

- prépolissage sur un disque abrasif de 60 μm en carbure de silicium, sous courant d'eau.
- polissages successifs sur des disques abrasifs de 26 μm , 18 μm , 15 μm , 6 μm , sous courant d'eau.

La procédure de polissage est terminée par deux polissages sur toile coton en présence de pâte diamant 6 μm puis 1 μm .

Cette procédure nous permet d'effectuer un pelage de la couche externe. Dans notre étude par microspectrométrie Raman nous considérerons comme faisant partie de la phase isotrope du brai, toutes particules dont le diamètre est inférieur au micromètre. De plus, tous les points analysés se trouvent éloignés d'environ 5 à 10 mm de l'interface brai-résine.

II.2. Présentation des échantillons

Une série de cinq brais a été choisie. Ils proviennent tous du même goudron peu craqué. Il est caractérisé par une faible teneur en Q.I. ou résines α (1%) et un carbone fixe peu élevé (de l'ordre de 20%).

Le premier brai A, est un brai de faible point de ramollissement ($K.S. \approx 70^{\circ}C$) obtenu par distillation directe du goudron. Cette opération est réalisée dans des conditions proches de la fabrication industrielle, c'est à dire sous une très légère dépression d'azote.

Les quatre autres brais (B1, B2, B3, B4) proviennent du traitement thermique isotherme ($380^{\circ}C$) de l'échantillon A. Ces brais ont été obtenus à pression atmosphérique suivant des temps de séjour croissants afin d'obtenir des taux différents en mésophase. Ces traitements ont été réalisés au moyen du dispositif décrit par SAINT-ROMAIN (49). Les caractéristiques de ces échantillons sont regroupées dans le tableau II.

| REFERENCE | A | B1 | B2 | B3 | B4 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| K.S. ($^{\circ}C$) | 73 | 86.5 | 89.5 | 95 | 98 |
| MESOPHASE | | | | | |
| . Teneur (%) | | 6.3 | 6.9 | 8.0 | 14.0 |
| . Diamètre moyen (μm) | | 6.7 | 9.0 | 11.7 | 22.9 |
| INDICE RAMAN PHASE ISOTROPE | 2019 | 1878 | 1667 | 1535 | 1656 |
| INDICE RAMAN MESOPHASE | | 0.39 | 0.42 | 0.45 | 0.48 |

Tableau II : Caractéristiques physico-chimiques et résultats de diffusion Raman

II.3 Caractérisation des échantillons par microscopie optique

La teneur en mésophase d'un brai peut être estimée par dissolution partielle de l'échantillon dans la quinoléine, mais cette technique est peu précise (52) et ne nous permet pas de connaître la morphologie de la phase isotrope. Il est préférable d'utiliser des techniques de microscopie qui permettent, en plus d'un dosage quantitatif, de donner la répartition de la taille et de la forme de la mésophase.

Le brai à analyser est inclus préalablement dans une résine thermodurcissable et poli suivant les techniques usuelles pour obtenir une surface parfaitement plane et réfléchissante. Les observations ont donc été réalisées au moyen d'un microscope EPITYPE 2 équipé d'un dispositif de polarisation de la lumière et d'une lame quart-d'onde, couplé à un analyseur d'image semi-automatique (NS 1000 NACHET).

Un réglage de la lame quart-d'onde et de l'analyseur est effectué de manière à obtenir en lumière réfléchie, une image de couleur rouge violet dans le cas des domaines isotropes. Dans ces conditions, la mésophase apparaît en jaune ou bleue suivant l'orientation des lamelles par rapport à la lame quart-d'onde. Par rotation de l'échantillon sur la platine du microscope ou par rotation de la lame quart-d'onde, les domaines bleus deviennent jaunes et réciproquement. Cette technique permet d'augmenter le confort visuel lors du repérage des phases anisotropes.

De nombreuses études (50)(51) se sont limitées à la description qualitative de la mésophase présente dans le brai. Mais, nos échantillons ayant des morphologies assez voisines, nous avons utilisé, parmi les nombreuses techniques d'analyse quantitative (52)(53)(54), celle développée par CHWASTIAK et LEWIS (53). Celle-ci consiste à mesurer la fraction de surface occupée par la phase anisotrope sur une section polie du brai. La validité de cette méthode a été confirmée par d'autres travaux (15) qui ont montré qu'elle permettait d'obtenir avec une bonne approximation la quantité de mésophase présente dans le brai à haute température.

Les rayons moyens et la répartition de la mésophase sont regroupés dans le Tableau II.

II.4. Conditions expérimentales d'étude par microspectrométrie Raman

L'objectif de microscope qui a été utilisé pour l'enregistrement des spectres Raman est de grandissement 100 X car :

- La sensibilité de l'instrument dépend de l'angle solide sous lequel est reprise la lumière diffusée, ce qui nécessite l'utilisation d'un objectif de grande ouverture numérique (O.N. = 0,9).
- C'est également l'objectif permettant d'obtenir la meilleure résolution spatiale, le point de focalisation du faisceau Laser ayant un diamètre de l'ordre du micron à la longueur d'onde d'excitation.

Pour nos mesures, nous avons utilisé comme source excitatrice la raie verte d'un laser à Argon ionisé de longueur d'onde 514.5 nm avec une puissance de l'ordre de quelques centaines de microwatt au niveau de l'échantillon afin de ne pas le dégrader physiquement. La résolution spectrale de l'instrument est de 9 cm^{-1} . La profondeur de pénétration du faisceau laser à la longueur d'onde utilisée est d'environ 500 \AA .

II.5. Exploitation des résultats obtenus

Comme nous l'avons déjà reporté (55) dans l'étude des brais de houille, deux types de spectre sont rencontrés (Fig. 14) :

- Le spectre de la phase isotrope du brai, qui est voisin de celui des films épais de carbone (27), présente essentiellement une bande large située vers 1600 cm^{-1} .
- Le spectre de la mésophase (plus structurée) qui présente deux bandes vers 1350 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} .

Nous avons utilisé, pour obtenir des indices Raman utilisables pour suivre l'état de structuration du squelette carboné, deux traitements informatiques différents, suivant que nous étions en présence d'un spectre de mésophase ou d'un spectre de la phase isotrope du brai. L'état de structuration de la phase isotrope, dont l'évolution est faible lors des traitements thermiques, se traduit par une modification de la largeur de la bande observée vers 1600 cm^{-1} .

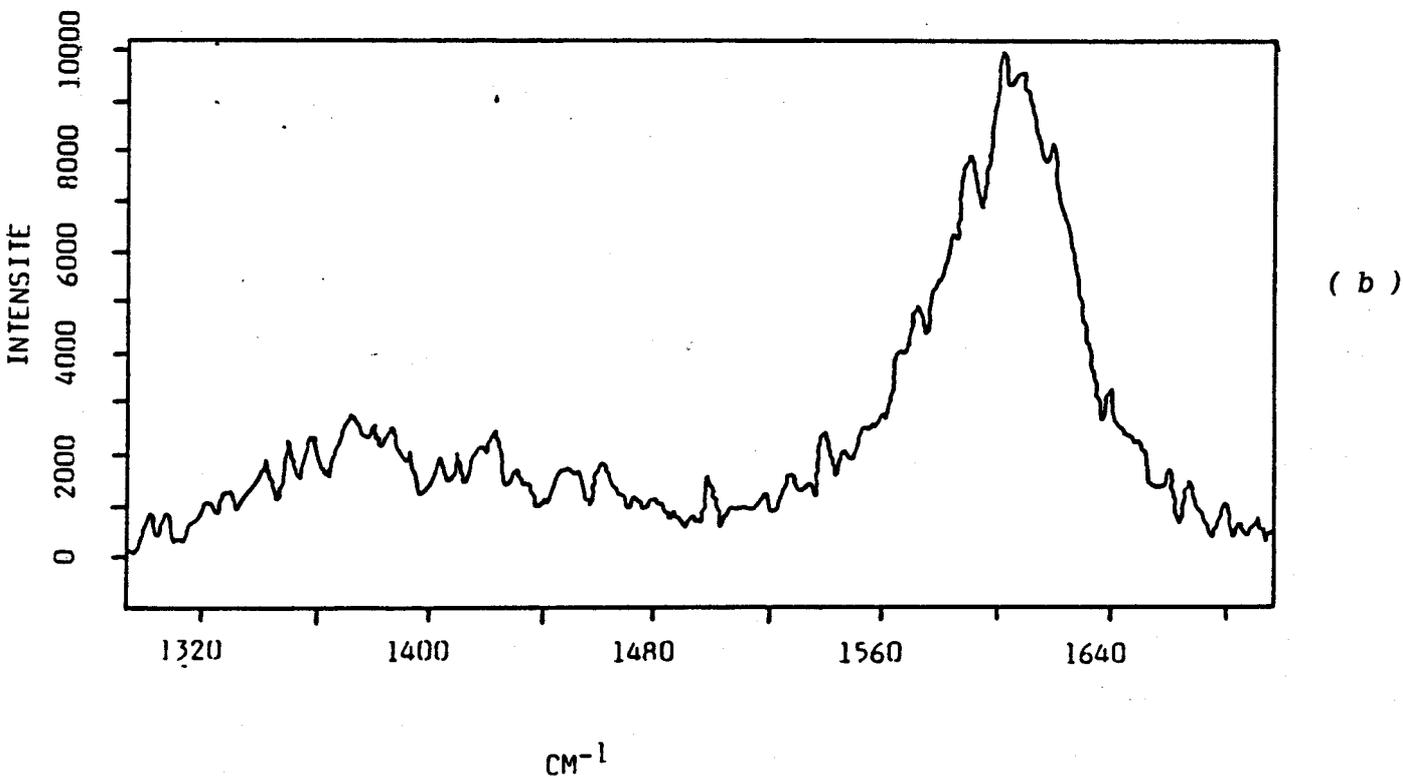
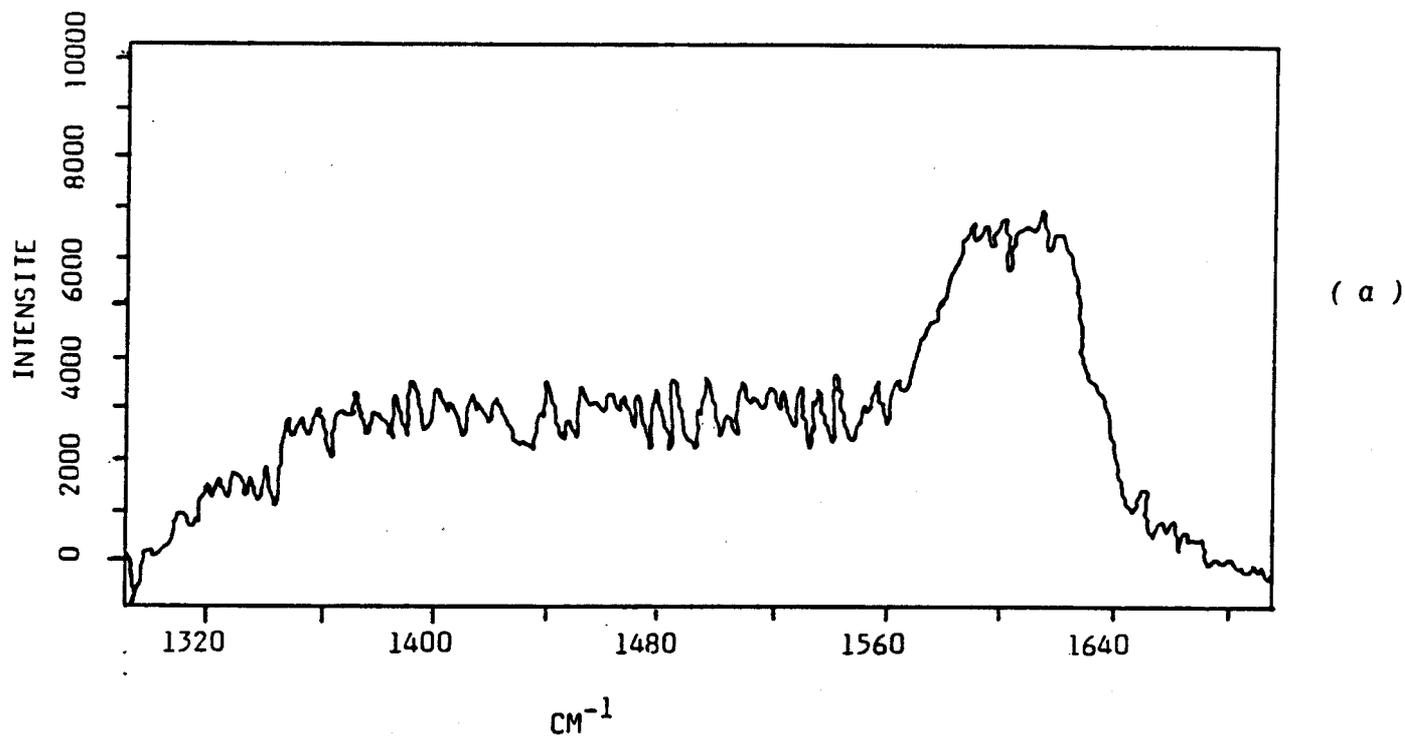


Fig. 14 : spectres du premier ordre de la phase isotrope (a) et de la mésophase d'un brai (b)

Nous avons préféré à la mesure directe de la largeur à mi-hauteur de cette bande, calculer, après lissage et normalisation des spectres, l'aire sous pic R1 entre 1300 et 1680 cm^{-1} . Cette aire est fonction de la largeur de la bande et sa variation permet de détecter de légères modifications d'ordre structural. Le lissage préalable est important car il permet d'améliorer la précision des mesures. Les spectres de mésophase, par contre, sont résolus en trois bandes (1580 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} et 1350 cm^{-1}) à l'aide d'un programme informatique de décomposition de spectre. L'introduction de la bande centrée vers 1500 cm^{-1} qui est attribuable aux défauts interstitiels (27), conduit à un spectre calculé très proche du spectre expérimental (Fig. 15). La largeur à mi-hauteur, le nombre d'onde et l'aire sous pic de chaque bande sont ensuite déterminés. Le rapport R2 des aires des bandes centrées vers 1350 cm^{-1} et 1580 cm^{-1} est une mesure de la structuration de la mésophase. Sur la figure 15, est également représenté le résidu entre le spectre expérimental et le spectre calculé en faisant la somme des bandes fréquence par fréquence (Fig. 15 -bas de la figure).

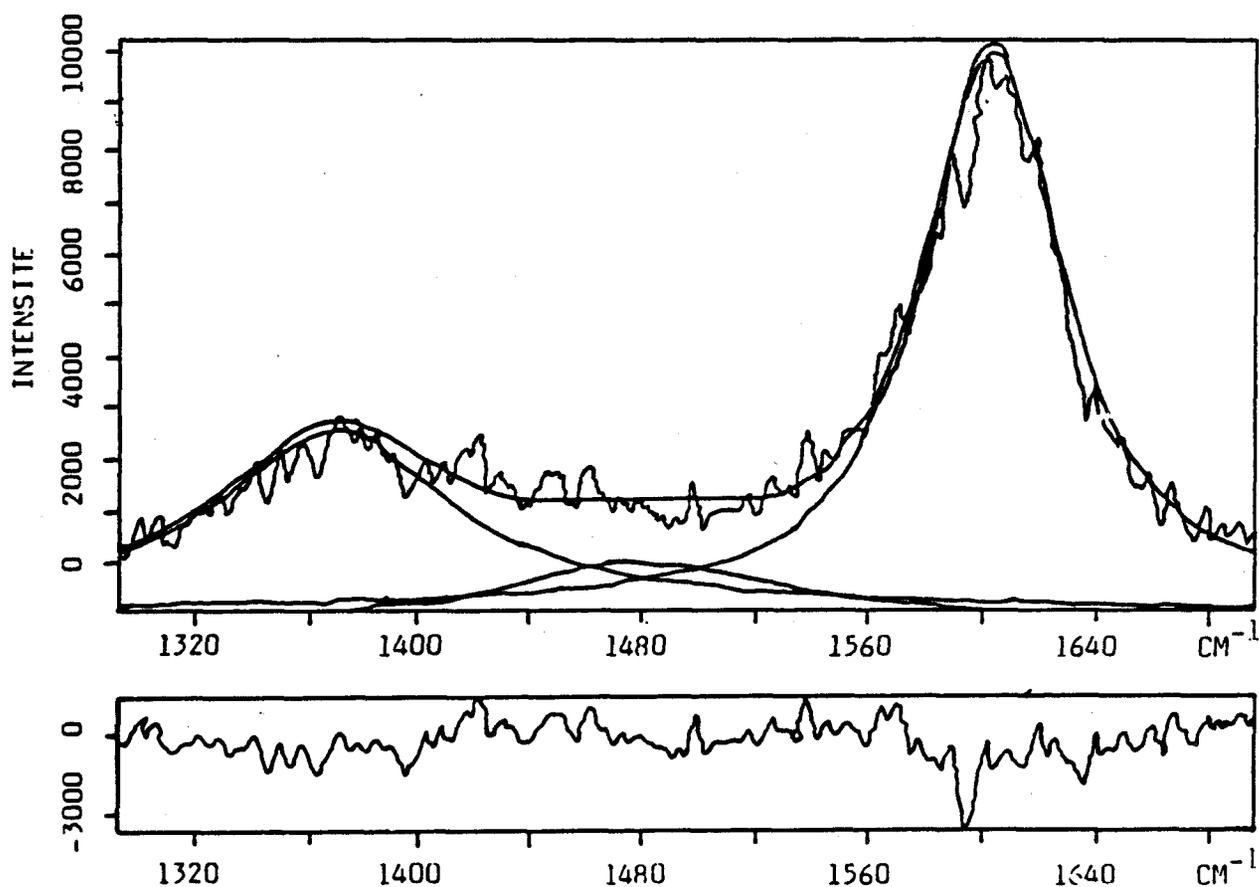


Fig. 15 : Décomposition d'un spectre Raman de mésophase en trois bandes

On constate dans les deux cas, qu'à l'indice Raman le plus élevé, correspond le matériau le plus déstructuré. On dispose ainsi d'un moyen très simple pour suivre le degré d'ordre structural de la phase isotrope et de la mésophase d'un brai. Les résultats obtenus par microspectrométrie Raman sont présentés sur le tableau II.

Il faut noter que le polissage n'a pas d'influence sur les spectres Raman des échantillons de brai. En effet, nous ne pouvons désorganiser un matériau déjà très peu structuré.

II.6. Autres techniques utilisées

II.6.a - Chromatographie par perméation de gel

L'ensemble des travaux de C.P.G. a été réalisé par SAINT-ROMAIN lors d'un stage post-doctoral au Massachusetts Institute of Technology (M.I.T.). Cette technique permet de séparer les constituants d'un mélange suivant leur volume hydrodynamique. Elle permet d'avoir accès aux valeurs suivantes :

- Masse moléculaire moyenne en nombre : M_n
- Masse moléculaire moyenne en poids : M_w
- Masse moléculaire moyenne : M_z

- Distributions $Q_1 = \frac{M_w}{M_n}$

$$Q_2 = \frac{M_z}{M_w}$$

Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III. Le principe de cette technique ainsi que les conditions opératoires utilisées sont décrits dans l'annexe B.

II.6.b - Analyse Enthalpique Différentielle

Les mesures d'analyse enthalpique ont été réalisées à l'aide d'un système de mesure et d'évaluation thermoanalytique METTLER TA 3000. Ces mesures ont été effectuées par MARTIN au Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides à MULHOUSE. Elles nous permettent d'avoir accès à la valeur de la transition vitreuse (T_g), à la largeur du domaine de transition vitreuse (ΔT_g) ainsi qu'à des paramètres de relaxation (Δh , β et X) que

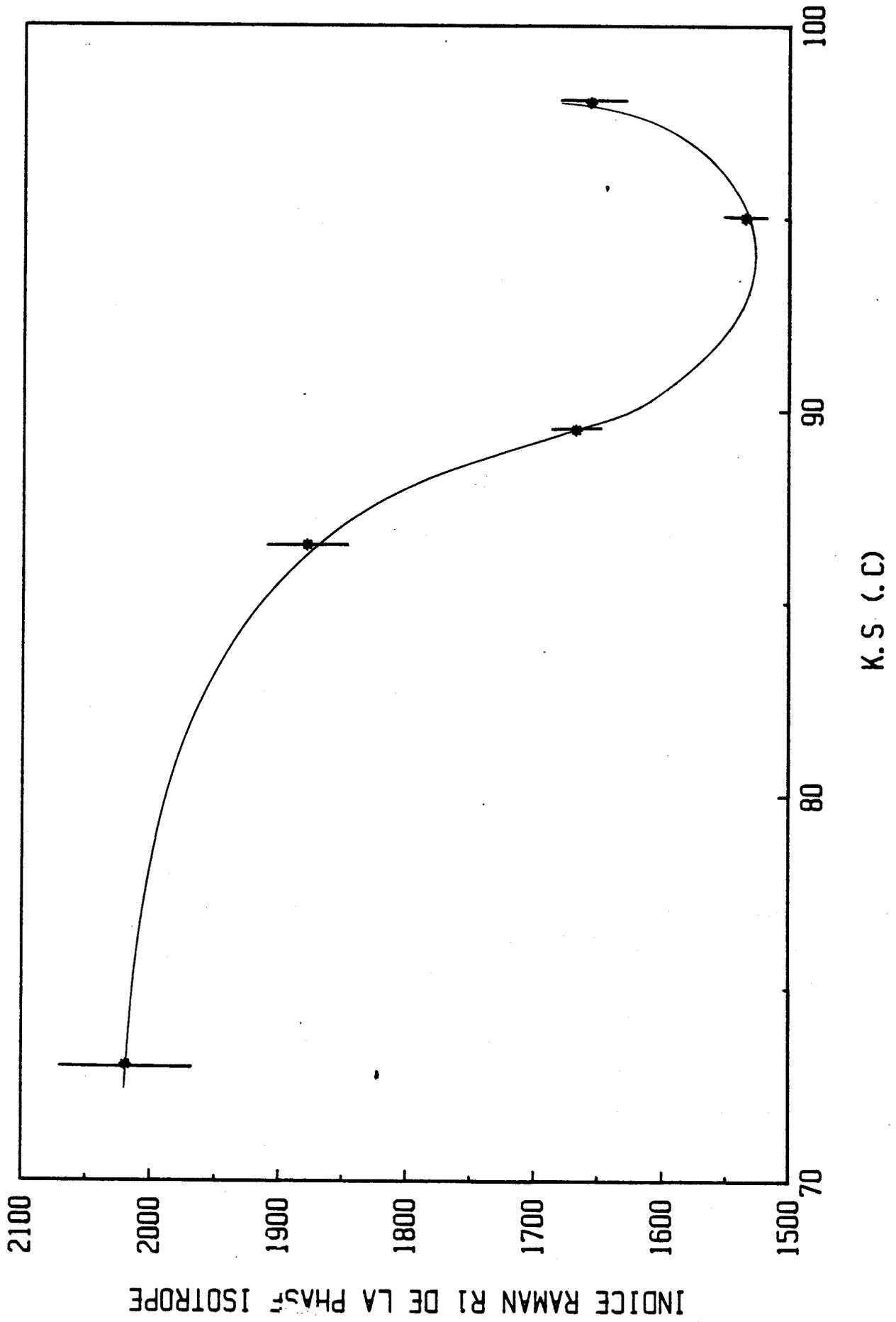
| ECHANTILLONS | Mn | Mw | Mz | Q1 | Q2 | Tg | ΔTg |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|----|-------------|
| A | 303,3 | 425,3 | 627,7 | 1,403 | 1,476 | 33 | 55 |
| B1 | 307,8 | 438,7 | 661,7 | 1,425 | 1,508 | 35 | 102 |
| B2 | 313,3 | 450,4 | 686,7 | 1,437 | 1,525 | 35 | 92 |
| B3 | 314,1 | 442,3 | 658,2 | 1,408 | 1,488 | 38 | 85 |
| B4 | 306,0 | 432,7 | 648,4 | 1,414 | 1,498 | 39 | 120 |

Tableau III : Principaux résultats par C.P.G. et par A.E.D.

nous utiliserons ultérieurement. Les valeurs de Tg et ΔTg sont regroupées dans le tableau III. Le principe de cette technique, la détermination des différentes températures et des différents paramètres de relaxation sont décrits dans l'annexe C.

L'ensemble des résultats obtenus par C.P.G. et par A.E.D. sont utilisés pour interpréter les résultats obtenus par microspectrométrie Raman sur les différents échantillons de brai.

Fig. 16 : Evolution de l'indice Raman R_1 de la phase isotrope du brai

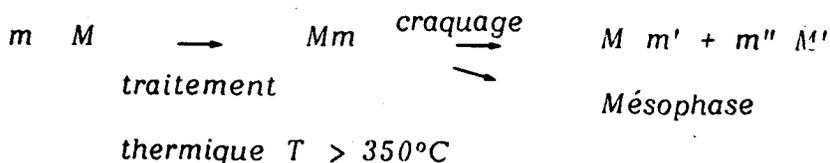


III. INTERPRETATION DES RESULTATS

Les échantillons de brai polis ont été utilisés pour l'étude en microspectrométrie Raman. De récents travaux, rapportés au paragraphe I-2, montrent que les spectres Raman sont sensibles à l'ordre à longue distance des plans polyaromatiques du réseau carboné. Nous pouvons donc suivre à l'aide des indices Raman, calculés par la méthode décrite au paragraphe II.4, l'évolution de la structuration du matériau au cours d'un traitement thermique. Ces indices nous renseigneront sur l'état d'organisation structurale du brai, tant au niveau de sa phase isotrope, qu'au niveau de la mésophase.

Lorsque l'on fait subir au brai un traitement thermique de maturation, on assiste à deux types de réactions qui entrent en compétition : d'une part des réactions de polycondensation qui entraînent une réorganisation de la phase isotrope avec formation d'une phase optiquement anisotrope appelée mésophase et d'autre part des réactions de craquage qui régénèrent, au sein du brai, des substances à poids moléculaire plus faible. Ceci est illustré parfaitement sur la Figure 16 où nous présentons la courbe de variation de l'indice Raman R_1 , calculé à partir des mesures effectuées sur la phase isotrope du brai, en fonction du point de ramollissement (K.S ou C.I.A.) pour les échantillons référencés A, B₁, B₂, B₃, B₄.

Cette courbe passe par un minimum qui correspond en fait à un maximum du degré d'ordre structural au niveau de la zone analysée dans le brai. Dans un premier temps, lorsque la durée du traitement isotherme croît, nous avons une structuration de la matrice, c'est à dire qu'il y a un réarrangement progressif des plans polyaromatiques dans les deux dimensions au sein du brai. Puis, lorsque le temps de séjour du brai à la température de maturation est trop important, les réactions de craquage deviennent notables entraînant la formation de petites entités aromatiques et donc une "destruction" partielle du matériau carboné. Ce qui se traduit, dans ce dernier cas, par une augmentation de l'indice Raman calculé. Ceci est illustré par le schéma suivant, proposé à la suite d'autres travaux (56)(57).

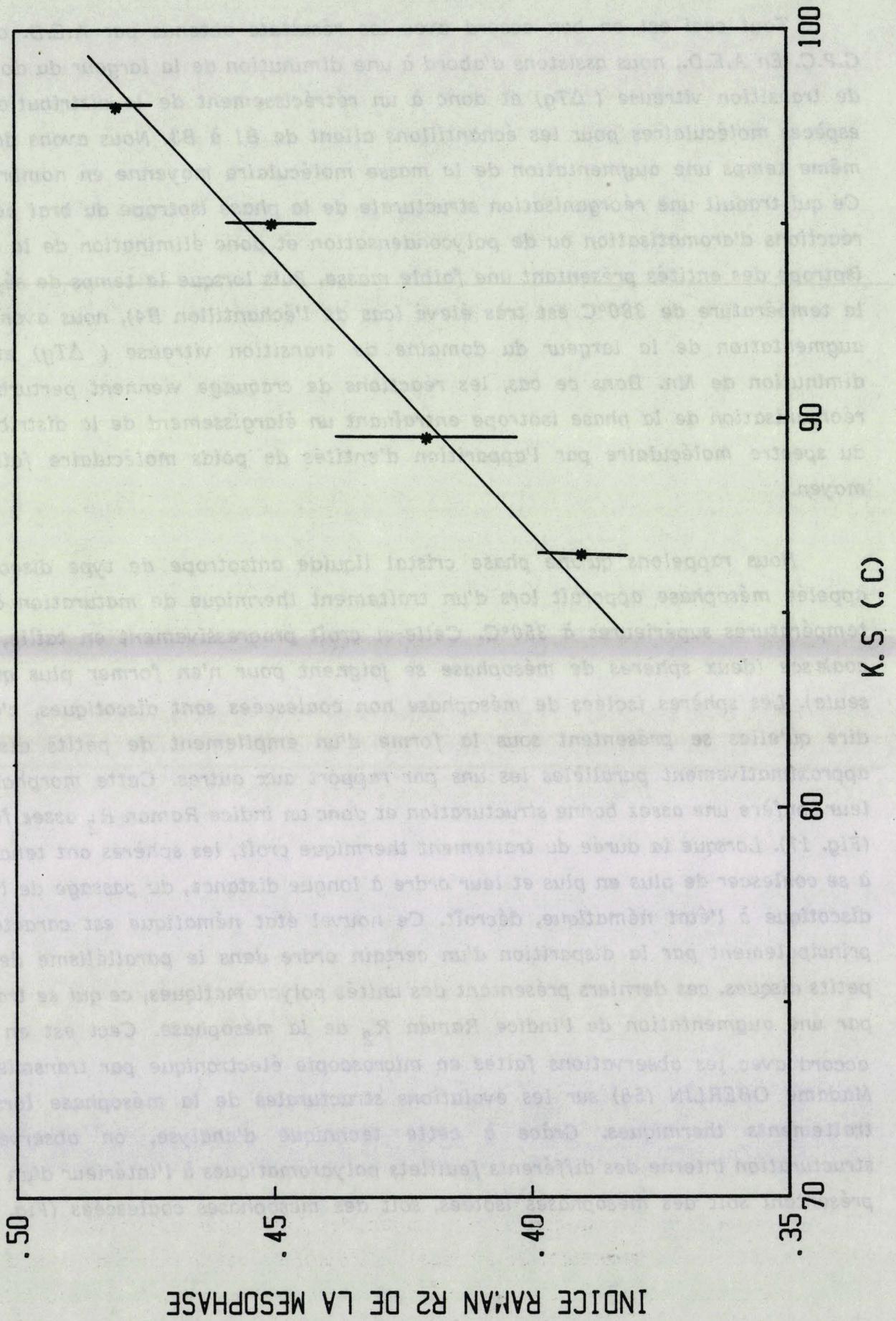


avec m nombre d'entité aromatique M .

Tout ceci est en bon accord avec les résultats obtenus par A.E.D. ou par G.P.C. En A.E.D., nous assistons d'abord à une diminution de la largeur du domaine de transition vitreuse (ΔT_g) et donc à un rétrécissement de la distribution des espèces moléculaires pour les échantillons allant de B1 à B3. Nous avons dans le même temps une augmentation de la masse moléculaire moyenne en nombre M_n . Ce qui traduit une réorganisation structurale de la phase isotrope du brai par des réactions d'aromatisation ou de polycondensation et donc élimination de la phase isotrope des entités présentant une faible masse. Puis lorsque le temps de séjour à la température de 380°C est très élevé (cas de l'échantillon B4), nous avons une augmentation de la largeur du domaine de transition vitreuse (ΔT_g) et une diminution de M_n . Dans ce cas, les réactions de craquage viennent perturber la réorganisation de la phase isotrope entraînant un élargissement de la distribution du spectre moléculaire par l'apparition d'entités de poids moléculaire faible à moyen.

Nous rappelons qu'une phase cristal liquide anisotrope de type discotique appelée mésophase apparaît lors d'un traitement thermique de maturation à des températures supérieures à 350°C. Celle-ci croît progressivement en taille, puis coalesce (deux sphères de mésophase se joignent pour n'en former plus qu'une seule). Les sphères isolées de mésophase non coalescées sont discotiques, c'est à dire qu'elles se présentent sous la forme d'un empilement de petits disques, approximativement parallèles les uns par rapport aux autres. Cette morphologie leur confère une assez bonne structuration et donc un indice Raman R_2 assez faible (Fig. 17). Lorsque la durée du traitement thermique croît, les sphères ont tendance à se coalescer de plus en plus et leur ordre à longue distance, du passage de l'état discotique à l'état nématique, décroît. Ce nouvel état nématique est caractérisé principalement par la disparition d'un certain ordre dans le parallélisme de ces petits disques, ces derniers présentant des unités polyaromatiques, ce qui se traduit par une augmentation de l'indice Raman R_2 de la mésophase. Ceci est en bon accord avec les observations faites en microscopie électronique par transmission par Madame OBERLIN (58) sur les évolutions structurales de la mésophase lors de traitements thermiques. Grâce à cette technique d'analyse, on observe la structuration interne des différents feuillets polyaromatiques à l'intérieur d'un brai présentant soit des mésophases isolées, soit des mésophases coalescées (Fig. 18).

Fig. 17 : Evolution de l'indice Raman R_2 de la mésophase



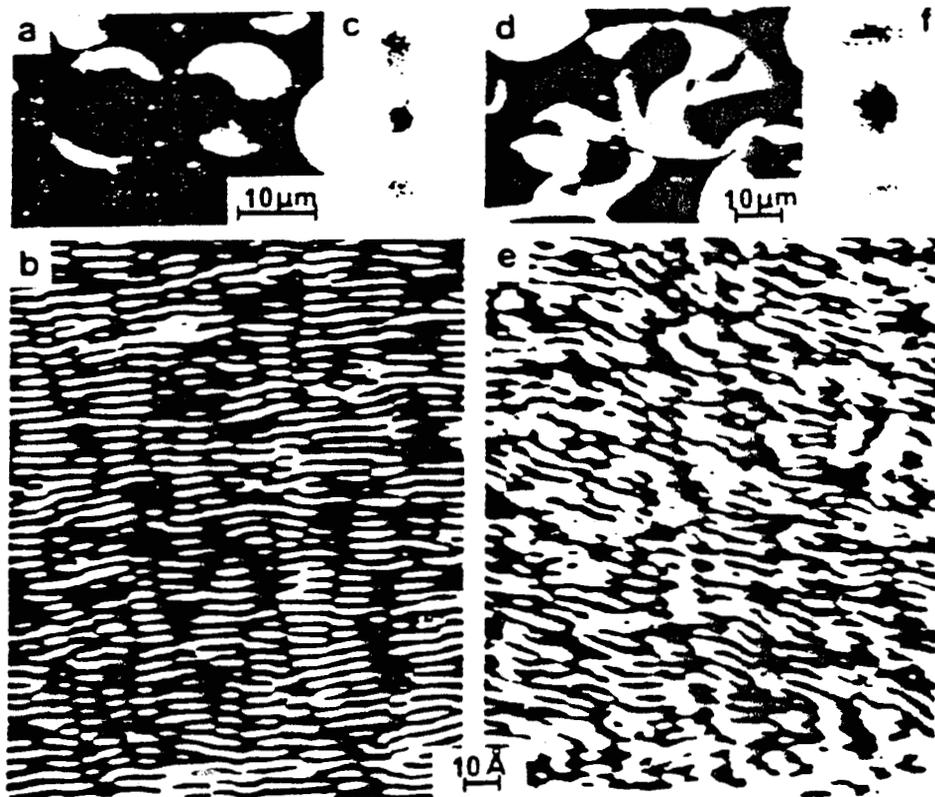


Fig. 18 : Effet de la coalescence sur la structure de la mésophase (d'après A. OBERLIN, 1984 (58))

L'étude par microspectrométrie Raman des brais nous a permis de suivre l'évolution du degré structural de la phase isotrope du matériau carboné étudié et de la mésophase, et ceci lors d'un traitement thermique isotherme de maturation. Cette technique non destructive s'avère donc être un outil très intéressant et

complémentaire d'autres méthodes d'investigation utilisées pour caractériser un brai comme la R.M.N. du C_{13} , l'A.E.D. ou la C.P.G. Elle permet l'avantage de pouvoir déceler, dès leur apparition, la présence de produits secondaires dus à des réactions parasites de craquage. La mise en évidence de ces phénomènes peut s'avérer extrêmement utile pour le contrôle de la qualité de ces produits ou la comparaison de différentes méthodes de préparation ou d'obtention d'un brai.

TROISIEME PARTIE

GENERALITES SUR LES MICRO-ONDES

Les traitements thermiques de maturation des brais de houille effectués dans des conditions industrielles, s'accompagnent généralement de phénomènes de cokéfaction et de craquage. Ils sont dus à l'existence de gradients thermiques au voisinage de la paroi du four. Il est donc nécessaire, pour s'affranchir de ces inconvénients, de trouver un nouveau mode de traitement thermique nous permettant d'avoir un chauffage à coeur et en surface du produit à traiter.

C'est pourquoi nous avons utilisé les micro-ondes pour traiter thermiquement nos brais. Dans cette partie, nous limiterons notre exposé à des rappels généraux concernant le principe du chauffage par pertes diélectriques, l'instrumentation et l'interaction onde-matière. Pour des descriptions plus complètes, le lecteur pourra se reporter à des ouvrages spécialisés dans le domaine des hyperfréquences ou des micro-ondes (60)(61)(62).

I. PRINCIPE DU CHAUFFAGE PAR PERTES DIELECTRIQUES

I.1. Principe

Lorsqu'un isolant, dont les molécules sont polaires, est soumis à un champ électrique continu, les charges se déplacent à la périphérie des molécules isolées les unes des autres en formant des doublets élémentaires.

Si on inverse le champ électrique, il se produit un nouveau déplacement des charges, d'où un frottement entraînant un dégagement de chaleur.

Si le champ électrique est alternatif, les charges vont et viennent à la fréquence du champ électrique. Lorsqu'il s'inverse 2450.10^6 fois par seconde, la chaleur prend naissance à l'intérieur même du matériau, alors qu'avec les procédés anciens de chauffage elle est créée à l'extérieur du corps à chauffer, puis transmise à celui-ci et à tout ce qui l'entoure.

I.2. Propriétés

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques appelées encore hyperfréquences. Elles se situent dans le spectre électromagnétique entre les radiofréquences et l'Infrarouge (Fig. 1^o). Leur domaine de fréquences s'étend entre

1 et 100 Gigahertz, c'est à dire que leur longueur d'onde est comprise entre 30 cm et 0,3 cm.

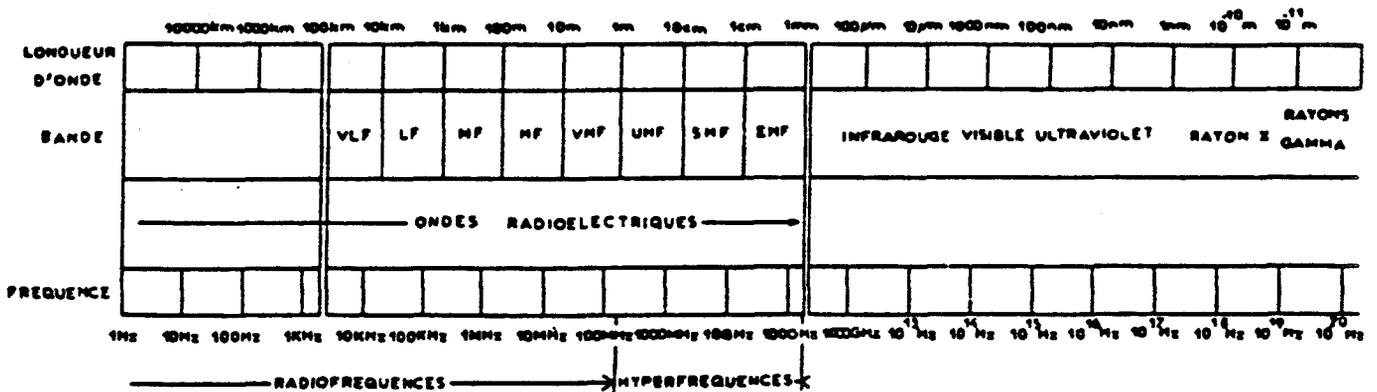


Fig. 19 : Spectre électromagnétique

La puissance dissipée dans l'échantillon, soumis à une irradiation micro-ondes, peut s'écrire :

$$\Delta P = 5,55 \cdot 10^{-11} E^2 f \epsilon''r \quad (1)$$

où E est le module du champ électrique qui existe au sein du matériau
 f est la fréquence utilisée.

On caractérise les pertes diélectriques du matériau étudié par une constante complexe :

$$\epsilon = \epsilon' r - i \epsilon'' r \quad (2)$$

où $\epsilon' r$ est la partie réelle représentative du courant de charge

$\epsilon'' r$ est la partie imaginaire représentative du courant de conduction.

Comme l'angle de perte $\text{tg } \delta$ est lié au couple $(\epsilon' r, \epsilon'' r)$ par la relation

$$\text{tg } \delta = \frac{\epsilon'' r}{\epsilon' r} \quad (3)$$

nous obtenons, pour la puissance dissipée ΔP , la formule suivante :

$$\Delta P = 5,55 \cdot 10^{-11} f E^2 \epsilon' r \text{tg } \delta \quad (4)$$

A l'énoncé du principe du chauffage par micro-ondes et au vu de la formule (4) précédente, on peut en déduire les avantages suivants :

a) La sélectivité

Les matériaux présentant des pertes diélectriques élevées sont chauffés préférentiellement. Par exemple l'eau, quelle que soit sa forme physique, sera plus vite chauffée que le reste du matériau le contenant.

b) Le chauffage à coeur

Chaque molécule du matériau est excitée de la même façon. L'échauffement du corps se fait donc à coeur

c) La souplesse

En effet, la mise en route du générateur micro-ondes se fait en quelques minutes (temps de préchauffage du filament du magnétron, et la puissance délivrée peut être asservie électroniquement. De plus, l'action des micro-ondes cesse dès que l'on coupe leur générateur.

d) Le chauffage à distance

Les guides d'onde utilisés pour la transmission des ondes sont à faibles pertes et permettent éventuellement une distribution de l'énergie à distance.

e) Le rendement

L'énergie micro-ondes se dissipe quasiment en totalité dans le matériau. Les pertes dans l'air, dans les parois du four sont négligeables. Les magnétrons (une des sources d'énergie micro-ondes) ayant eux-mêmes un rendement de 60%, le rendement global de l'installation peut atteindre 50%.

f) La rapidité

L'action du champ hautes fréquences étant pratiquement identique à l'intérieur et en surface, la transmission de chaleur est quasiment instantanée.

g) L'absence de pollution

Il convient que l'enceinte contenant le matériau à chauffer ne "fuit pas". A l'heure actuelle, les normes imposent un niveau de puissance rayonnée inférieur à 10 mW/cm^2 .

I.3. Les mécanismes d'absorption

Les matériaux peuvent réfléchir, absorber ou être transparents aux micro-ondes. Les principaux mécanismes d'absorption sont de type dipolaire, de type de la polarisation de MAXWELL-WAGNER ou polarisation par charge d'espace.

I.3.1. La polarisation par orientation dipolaire

Une molécule est dite polaire lorsque, en l'absence de tout champ électrique appliqué, le barycentre de ses charges positives ne coïncide pas géométriquement avec le barycentre de ces charges négatives. Une telle molécule est électriquement neutre du fait de l'égalité en valeur absolue des charges positives et négatives.

En l'absence de champ électrique, les dipôles d'un milieu diélectrique donné se trouvent orientés de manière aléatoire, sous l'effet de l'agitation thermique du milieu.

Lorsqu'on applique un champ électrique continu, les dipôles tendent à s'orienter dans la direction du champ. Cet effet croît avec l'intensité du champ et l'emporte peu à peu sur l'agitation thermique qui tend à désorganiser l'alignement.

Lorsque le champ électrique appliqué est un champ alternatif de fréquence f , les dipôles s'orientent dans le sens du champ sur une demi-alternance, et se réorientent en sens opposé pendant la seconde demi-alternance.

De la friction ainsi produite naît le dégagement de chaleur à l'intérieur du matériau.

I.3.2. La polarisation par charge d'espace (ou MAXWELL-WAGNER)

Elle est observée dans les systèmes biphasiques lorsque la concentration de la phase conductrice, dispersée dans un milieu isolant, est faible. Cet effet est dû à des accumulations de charges électriques aux interfaces entre les phases de permittivités différentes lorsqu'un champ électrique est appliqué. Ce phénomène est observé expérimentalement aussi bien aux basses fréquences qu'aux fréquences radioélectriques.

II. INSTRUMENTATION

L'appareil que nous avons utilisé, comme tout four à micro-ondes (qu'il soit domestique ou industriel), se compose de trois éléments :

- un émetteur ou générateur hyperfréquence muni de son alimentation électrique
- un dispositif de transport d'ondes ou guide d'ondes
- un applicateur, qui est une cavité résonnante ou multimode reliée au générateur par le guide d'ondes, dans laquelle s'effectue le traitement du produit.

II.1. Les générateurs hyperfréquences

Les principaux tubes utilisés à 2450 MHz (qui est notre fréquence de travail) sont le Klystron et le Magnétron.

Le klystron peut fournir jusqu'à 50 kW en régime continu. Il demande une alimentation coûteuse, présente un rendement de 50% et a une durée de vie de 10.000 à 15.000 heures.

Le magnétron, dont la durée de vie est en moyenne de 3.000 à 6.500 heures, peut fournir jusqu'à 5 kW. C'est un tube simple, de construction robuste et de haut rendement (environ 60%).

Dans le cas où une puissance nécessaire à l'application envisagée est élevée, l'utilisation de plusieurs magnétrons de faible puissance débitant en parallèle s'avère plus avantageuse que celle d'un unique klystron de forte puissance. Cette solution permet d'obtenir une meilleure uniformité du champ hyperfréquence, de minimiser les conséquences de la destruction d'un magnétron et nécessite un stock moins coûteux de tubes de rechange.

II.1.1. Principe de fonctionnement du magnétron :

Le magnétron est un tube à symétrie circulaire (Fig. 20). Il est constitué d'un gros bloc de cuivre servant d'anode, percé d'un trou central qui communique avec un certain nombre de cavités situées sur la périphérie. Dans l'axe du trou central est située la cathode. La distance séparant anode et cathode détermine l'espace d'interaction, qui se trouve sous un vide très poussé. Extérieurement, une sortie de type coaxial permet de coupler le magnétron au circuit, et le bloc anodique est muni d'un système de refroidissement par ailettes ou par circulation d'eau (pour les fortes puissances).

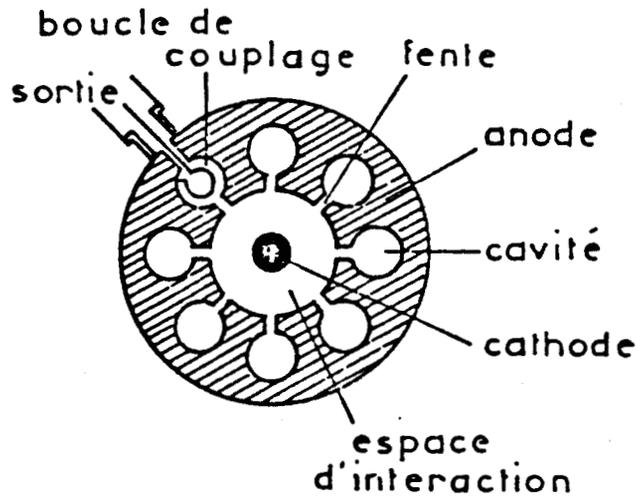


Fig. 20 : Schéma de principe d'un magnétron à cavités

L'anode est portée à un fort potentiel continu positif par rapport à la cathode, ce qui crée un champ électrique radial. De plus, un champ magnétique, généralement créé par des aimants, est appliqué parallèlement à l'axe de la cathode. Les électrons émis par celle-ci sont donc soumis à deux champs croisés (Fig. 21). Ils quittent la cathode et sont accélérés par le champ électrique continu. En l'absence de champ magnétique, ils iraient vers l'anode en suivant des trajectoires radiales. Le champ magnétique incurve ces trajectoires, qui prennent alors l'allure de cycloïdes (Fig. 22).

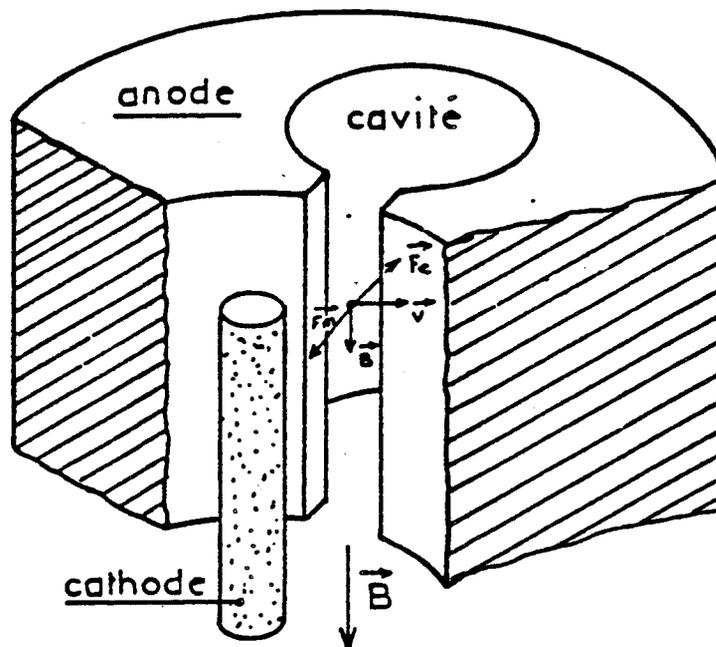


Fig. 21 : Structure d'un magnétron à cavités

Le nuage électronique évoluant dans l'espace inter-électrodes entre en interaction avec les cavités résonnantes du bloc anodique, qui deviennent le support d'oscillations électromagnétiques. L'interaction entre les électrons et les cavités est assez complexe : les électrons passant au large d'une cavité subissent une

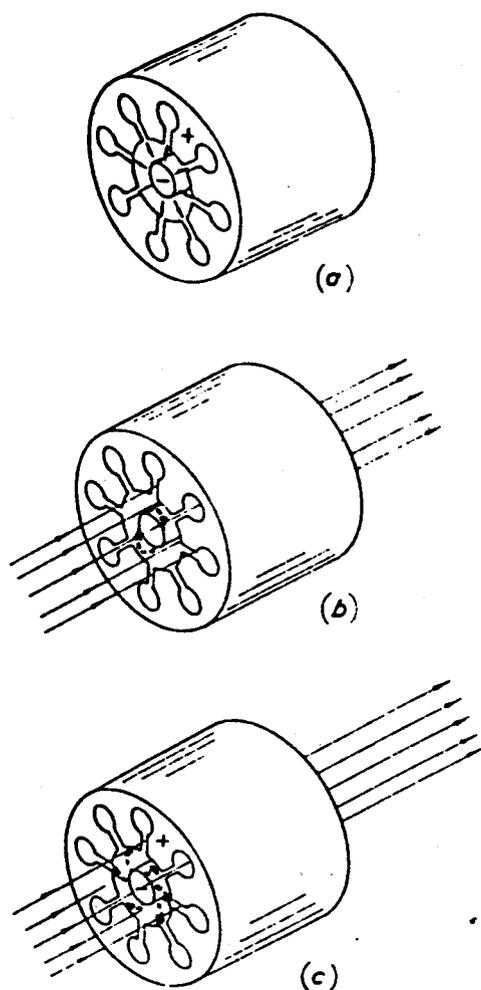


Fig. 22 : Trajectoire des électrons dans le bloc anodique
(a) champ électrique seul
(b) champ magnétique seul
(c) champ électrique et magnétique superposés

accélération ou un ralentissement suivant le sens du champ radio-fréquence local au moment de leur passage. Les électrons accélérés empruntent de l'énergie au champ R.F. et l'utilisent pour remonter vers la cathode, qu'ils percutent en expulsant des électrons secondaires. Les électrons ralentis cèdent de l'énergie au champ R.F. et poursuivent leur course vers l'anode (Fig. 23).

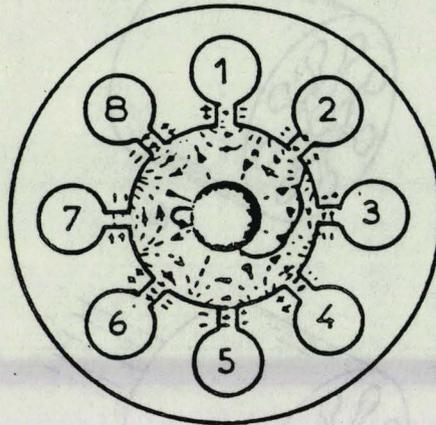


Fig. 23 : Configuration du champ électrique haute fréquence

On extrait une partie de l'énergie haute fréquence au niveau de l'une des cavités grâce à une boucle de couplage, et on la transmet à un guide au moyen d'une antenne rayonnante (Fig. 24).

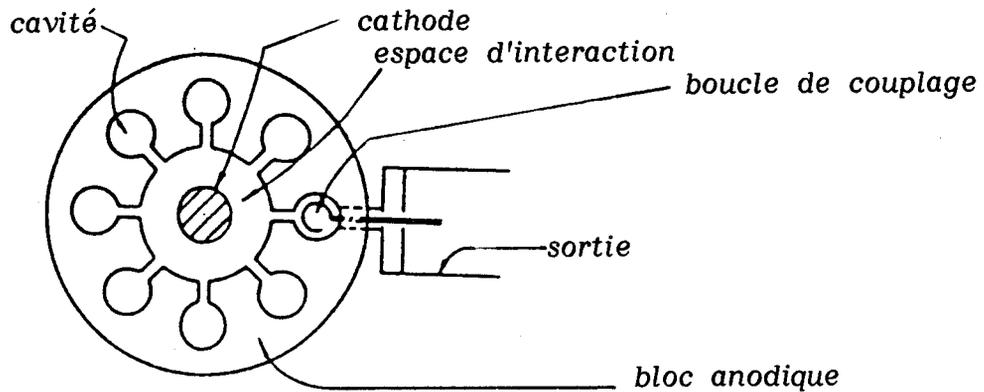


Fig. 24 : Couplage de sortie

II.2. Les guides d'ondes

En haute fréquence, si l'on désire canaliser le rayonnement et l'acheminer vers l'applicateur, on doit avoir recours à des conducteurs creux, de forme quelconque, habituellement rectangulaire, dont les dimensions sont en rapport avec la longueur d'onde. Les micro-ondes vont se réfléchir sur les parois comme la lumière dans une fibre optique. Les multiples réflexions de l'onde sur les parois internes du guide ont pour résultante une certaine distribution des champs électrique et magnétique, et une distribution associée des courants de conduction circulant dans les parois. L'ensemble forme un mode de propagation guidée.

III. ESSAIS PRELIMINAIRES : LES BRAIS ABSORBENT-ILS LES MICRO-ONDES ?

III.1. Montage expérimental utilisé

Dans un premier temps, nous allons étudier une série de brais grâce au montage décrit sur la Fig. 25. Nous allons essayer de suivre les mécanismes d'absorption de l'onde par le brai et mieux cerner pourquoi notre matériau carboné soumis à une irradiation micro-ondes s'échauffe.

L'installation comprend les éléments suivants :

- Un générateur de micro-ondes :

de marque HITACHI, 2M 172 (Japon) délivrant, grâce à un magnétron, un rayonnement de fréquence 2,45 GHz ($\lambda_{\text{vide}} = 12,2 \text{ cm}$) dont la puissance peut varier de 0 à 800 W.

- Des éléments de circuit comprenant :

. Des guides d'ondes RG 112 en laiton ; les dimensions de leur section intérieure sont $a = 83,36 \text{ mm}$ et $b = 43,18 \text{ mm}$ (a étant la largeur et b étant la hauteur). Ce guide d'onde rectangulaire fonctionne suivant le mode TE_{01} . Les côtés de la section étant a et b avec $a > b$, les dispositions relatives des vecteurs champs électrique et magnétique étant celles représentées à la Figure 26.

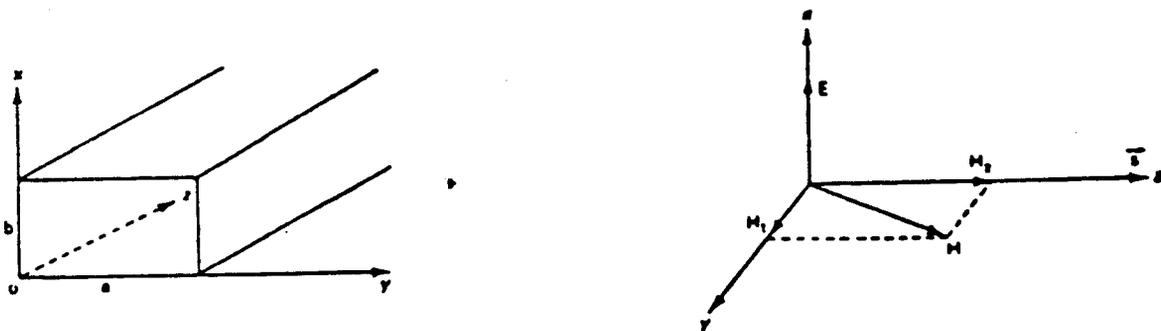


Fig. 26 : Propagation en guide rectangulaire en mode TE

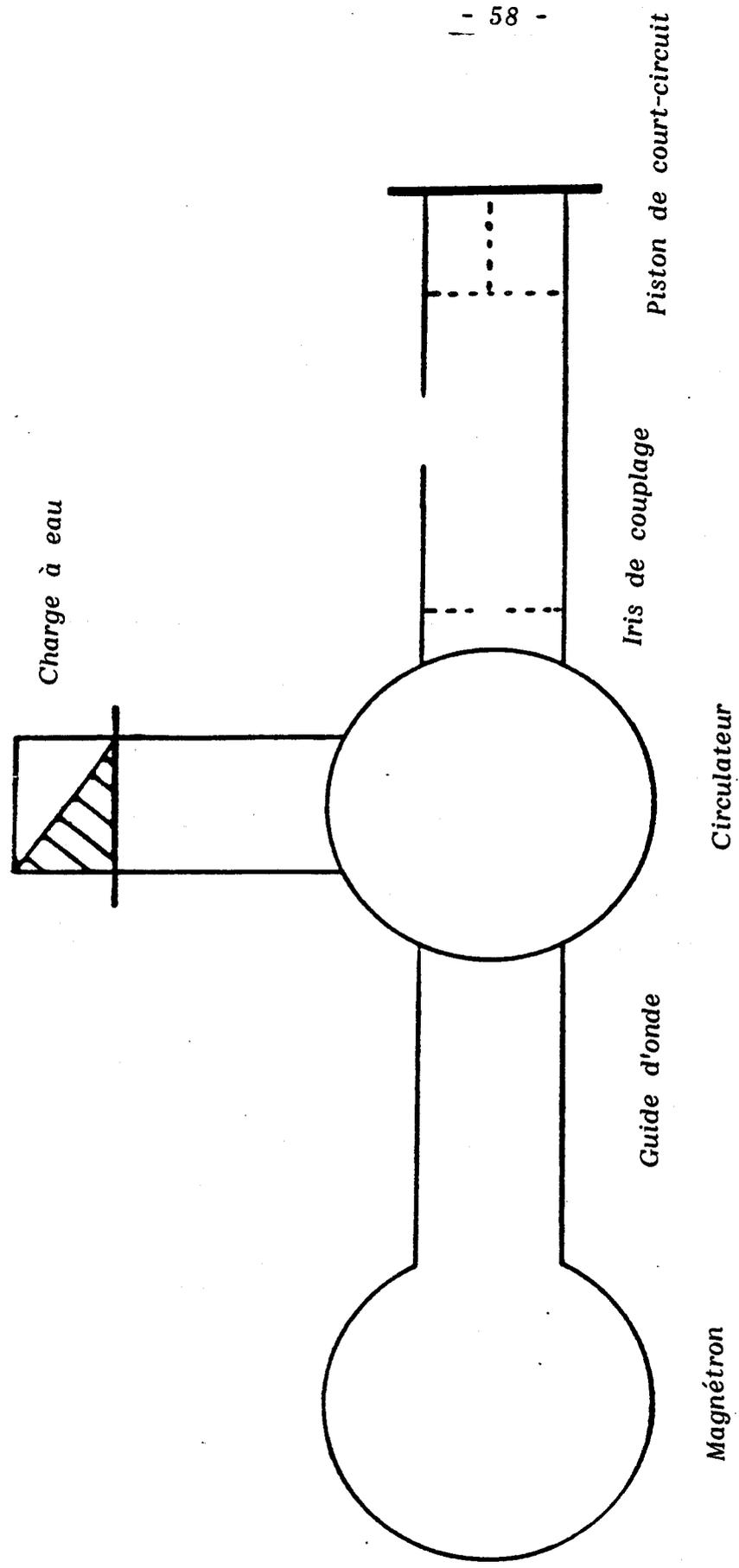


Fig. 25 : Montage expérimental

La distribution des lignes de champ se trouve sur la Figure 27.

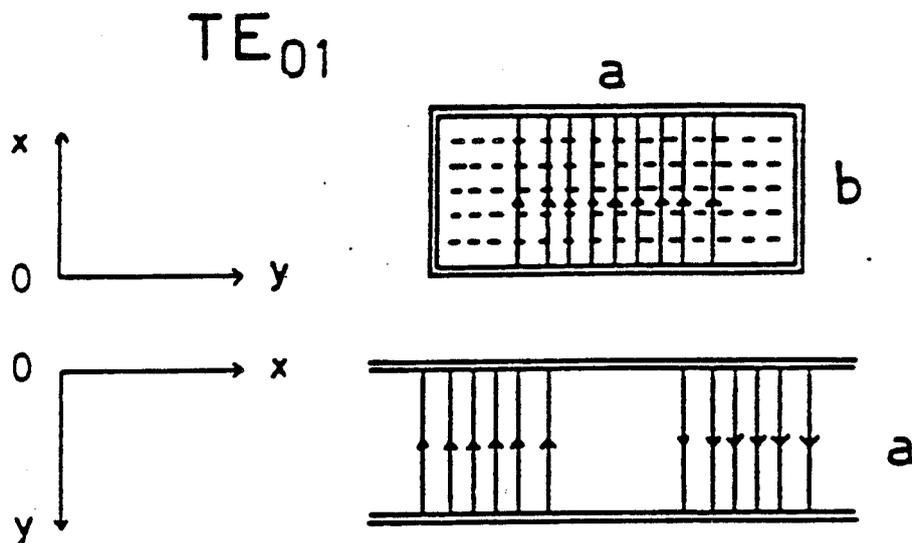


Fig. 27 : mode TE_{01} en guide rectangulaire

———— E - - - - - H

. Un circulateur à ferrite laissant passer vers l'applicateur les ondes émises par le générateur et déviant vers la charge à eau les ondes réfléchies par l'échantillon étudié.

. Un applicateur constitué d'un élément de guide, couplé au reste du montage par un iris de couplage permettant d'avoir une cavité résonnante au moyen d'un piston de court-circuit disposé à l'autre extrémité ; sur le grand côté de cet élément de guide, a été pratiquée une ouverture par où est introduit l'échantillon à traiter.

. Une charge à eau destinée à absorber l'énergie réfléchie par le matériau de manière à éviter d'endommager le magnétron. Elle est constituée d'un tronçon de guide fermé à une extrémité (court-circuit) et traversée par un tube transparent aux ondes (polypropylène) parcouru par de l'eau qui absorbe les ondes et évacue les calories.

III.2. Protocole expérimental et choix des échantillons

La puissance absorbée par un matériau ΔP peut être mesurée directement par calorimétrie (63), par la mesure, dans un système résonnant approprié, du produit $\epsilon' \tan \delta$ ou par une prise de la température au sein du matériau lors d'une chauffe. C'est cette dernière méthode qui a été utilisée. En effet, lorsque l'on chauffe un produit de la température initiale T_i à la température finale T_f pendant un laps de temps $(t_f - t_i)$, la puissance absorbée par le matériau est décrit par l'expression suivante :

$$mc (T_f - T_i) = \Delta P \cdot (t_f - t_i) \quad (5)$$

avec m : masse du produit exprimée en gramme

c : capacité calorifique en $J.g^\circ C$

et ΔP : puissance absorbée exprimée en Watt.

On peut donc déduire ΔP de la mesure de T_i , T_f connaissant le temps de chauffe $(t_f - t_i)$. Ce même ΔP correspond à l'expression suivante, précédemment expliquée au paragraphe I.2

$$\Delta P = k f E^2 \epsilon' \tan \delta \quad (6)$$

La détermination de ΔP est un moyen indirect qui permet de rendre compte de l'absorption des micro-ondes par un matériau (ici, le brai).

La puissance d'irradiation utilisée dans nos expériences a été fixée à 500 W et le poids de l'échantillon à 43 grammes.

Nous avons donc choisi, pour notre étude, des échantillons de brai se différenciant de par leur teneur en résines α primaires et en mésophase.

Les résines α primaires, qui sont des particules solides semblables aux noirs de carbone, peuvent jouer un rôle au niveau du transfert énergétique dans le matériau. Ce rôle serait comparable à celui du noir de carbone utilisé dans l'industrie de la

vulcanisation du caoutchouc (64)(65) ; ces produits étant à très fortes pertes diélectriques. De plus, les mésophases qui sont des particules conductrices non polaires, peuvent dissiper l'énergie par des effets de polarisation de Maxwell - Wagner.

III.3. Résultats

Les résultats obtenus sont regroupés sur le Tableau IV. Il présente les caractéristiques des brais étudiés, c'est à dire la teneur en insolubles dans la quinoléine (Q.I.) étant la somme du pourcentage en insolubles dans la quinoléine naturels (Q.I. nat.) et du pourcentage de mésophases (més.) présent dans l'échantillon, ainsi que les puissances absorbées calculées à partir de la méthode décrite dans le paragraphe III.2. Tous les échantillons proviennent du même goudron de houille pauvre en résine α , sauf l'échantillon G qui est un produit pétrolier. Ce dernier a été choisi pour sa très faible teneur en Q.I. Les indices 1,2,3 expriment le fait que le même échantillon a subi différents traitements pour obtenir des taux en mésophase croissants.

| REF. BRAI | % Q.I. | % Q.I. nat. | % meso | ΔP (kW/kg) |
|-----------|--------|-------------|--------|--------------------|
| A | 4.3 | 4.3 | 0 | 0.853-0.793 |
| B | 2.8 | 2.8 | 0 | 0.790 |
| C1 | 2.5 | 2.3 | 0.2 | 0.326 |
| C2 | 4.5 | 2.3 | 2.2 | 0.693 |
| C3 | 5.6 | 2.3 | 3.3 | 0.766 |
| D1 | 4.2 | 2.8 | 1.4 | 0.791 |
| D2 | 8.4 | 2.8 | 5.6 | 1.206-1.023 |
| E1 | 0.6 | 0.6 | 0 | 0.372 |
| E2 | 2.7 | 0.6 | 2.1 | 0.920 |
| F | 2.9 | 0.6 | 2.3 | 0.884 |
| G | 0.25 | 0.25 | 0 | 0.104 |

Tableau IV : Caractéristiques des brais et puissance absorbée

Il ressort de ce tableau que :

- La puissance absorbée est fonction du pourcentage d'insolubles dans la quinoléine naturels présent dans le brai (échantillons A, B, E1) (Fig. 28).
- Dans une même série homogène, celle-ci croît avec la teneur en mésophase formée au sein du brai (C1, C2, C3) (Fig. 29).
On observe un phénomène de saturation classique en micro-ondes.
- La matrice brai est pratiquement isolante (voir le comportement de l'échantillon G).

Tous ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par TORKLEP et SORLIE (63) qui ont étudié l'absorption des micro-ondes par des échantillons de brai afin d'obtenir une nouvelle méthode pour quantifier leur teneur en insoluble dans la quinoléine.

III.4. Discussion

Dans le but de confirmer les résultats obtenus précédemment, nous avons essayé, grâce au montage expérimental de traitement thermique décrit dans l'annexe D, de chauffer un brai provenant d'une coupe pétrolière. Ce brai est intéressant car il ne présente que peu d'insolubles dans la quinoléine et très peu d'hétéroatomes, donc peu de molécules polaires.

Le matériau est préalablement chauffé à une température de 200°C grâce à un fondoir. Puis le liquide est soumis à une irradiation micro-ondes. Avec une puissance, fournie par les 8 magnétrons, de 3,2 kW nous avons porté le brai à une température de 330°C sans jamais parvenir à une température supérieure.

Puis nous avons mélangé à ce brai 5% de noir de carbone de type ELFTEX 180 de la Société CABOT se présentant en granulats, constitués de fines particules dont le diamètre est de l'ordre de 0,05 μm . Dans ces conditions, et pour une puissance de 3 kW nous avons réussi sans problème à porter le matériau carboné à une température de 395°C.

Tous ces résultats nous amènent à proposer l'explication suivante quant à l'échauffement des brais par micro-ondes.

Fig. 28 : Evolution de la puissance absorbée en fonction du pourcentage en Q.I. naturel

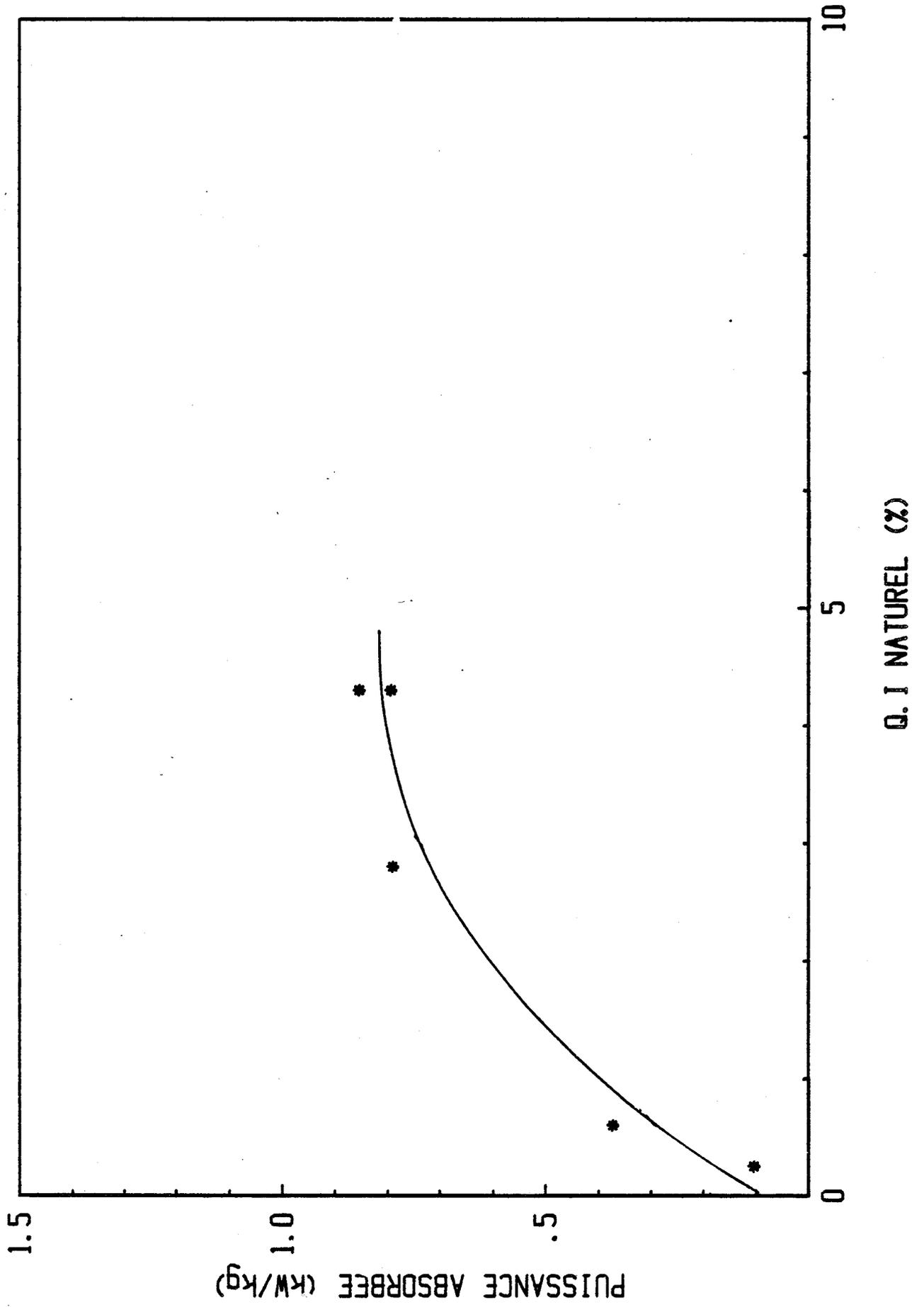
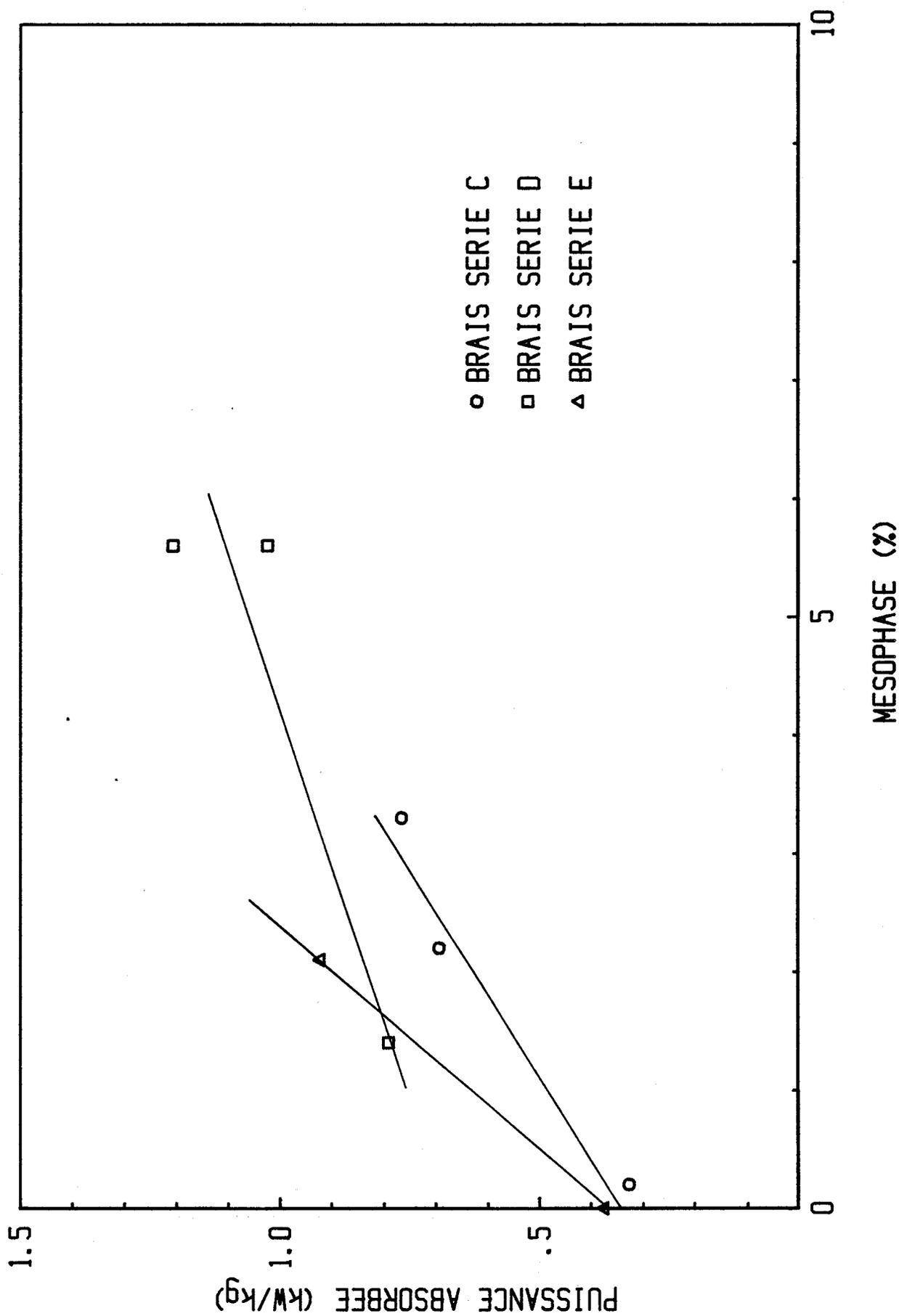


Fig. 29 : Evolution de la puissance absorbée en fonction du pourcentage de mésophase



Lorsque le brai est solide, les mouvements relatifs des molécules sont très difficiles et entraînent un moment dipolaire global, excluant de fortes pertes diélectriques.

Lorsqu'il est liquide et dépourvu de particules de type noir de carbone ou mésophase, les pertes diélectriques sont plus importantes. Les contraintes dues aux liaisons covalentes entre atomes d'une partie des molécules aromatiques, les faibles possibilités d'interaction entre les rares chaînes aliphatiques latérales et les possibilités d'attraction entre les molécules apolaires donnant naissance à des dipôles instantanés (dus aux forces de London), entraînent de nombreux obstacles aux mouvements d'orientation de ces dipôles, ce qui provoque une augmentation des pertes diélectriques. D'où la possibilité d'échauffer jusqu'à 330°C le brai provenant d'une coupe pétrolière. Mais ces pertes diélectriques restent trop faibles pour que le matériau puisse être porté à des températures supérieures.

Par contre, lorsqu'il présente des résines α primaires, des particules de noir de carbone ajoutées au préalable dans l'échantillon, ou des particules de mésophase, il existe une polarisation par charge d'espace ou de Maxwell-Wagner due à des accumulations de charges électriques aux interfaces entre les phases conductrices et la matrice étant isolante, entraînant des pertes diélectriques supplémentaires. Ceci pourrait expliquer pourquoi le brai précédemment étudié s'échauffe lorsqu'on lui ajoute 5% de noir de carbone.

En conclusion, quelque soit le mécanisme d'échauffement, nous montrons que la présence de matériau carboné structuré est nécessaire pour qu'un brai s'échauffe lorsqu'il est soumis aux micro-ondes. L'efficacité de ce nouveau mode de chauffage sera d'autant plus grande que le matériau brai présentera des teneurs importantes en particules insolubles dans la quinoléine ou en particules de noir de carbone.

QUATRIEME PARTIE

APPORT D'UN TRAITEMENT THERMIQUE PAR MICRO-ONDES
A LA MATURATION DES BRAIS DE HOUILLE

En général, la distillation des goudrons de houille contenant moins de 2% en poids de résines α , permet d'obtenir des brais présentant de bonnes propriétés rhéologiques (bonne affinité brai-coke), mais ayant l'inconvénient d'être pauvre en carbone fixe. Pour pallier à cette déficience, il est possible de réaliser des traitements thermiques de maturation à des températures supérieures à 350°C. Ces traitements favorisent la polycondensation des produits carbonés en composés en masses plus élevées. Dans ces conditions, il est possible d'obtenir des brais avec des teneurs en carbone fixe et en résines α acceptables.

Mais de tels traitements, lorsqu'ils sont effectués dans des conditions industrielles, s'accompagnent souvent de phénomènes de cokéfaction et craquage liés à l'existence de gradients thermiques au voisinage de la paroi du four. Il serait donc utile, pour éviter une dégradation trop rapide du produit traité et l'obstruction progressif des installations, de trouver un nouveau mode de chauffage. C'est pourquoi, nous avons choisi d'utiliser la technique de chauffage par micro-ondes, dont la principale caractéristique est l'homogénéité de température au sein du matériau.

Dans cette partie, nous allons comparer les traitements thermiques en continu par chauffage classique (four tubulaire chauffé extérieurement par des résistances électriques) et par chauffage micro-ondes. Nous utiliserons un plan d'expérience pour déterminer l'influence des différents paramètres choisis et de leurs interactions sur les propriétés physico-chimiques du brai ainsi traité.

I. ETUDE DE L'EVOLUTION DES PROPRIETES DU BRAI A LA TEMPERATURE DE 405°C

Lorsque l'on doit réaliser des expériences en vue de déterminer l'effet de différents paramètres choisis arbitrairement, on peut s'aider de la méthode dite des plans d'expériences. Celle-ci nous permet de choisir les conditions d'essais qui donneront les renseignements les plus sûrs et les plus complets.

La méthode qui consiste à faire varier les paramètres 1 à 1 peut se concevoir, mais elle conduit à un plus grand nombre d'essais pour obtenir un résultat satisfaisant.

On lui préfère donc la planification d'expériences qui possède deux caractéristiques essentielles :

- une grande souplesse de stratégie ;
- une place prépondérante accordée à la réflexion par rapport à l'expérimentation.

Ce plan nous servira à traduire par un ou plusieurs modèles mathématiques les relations de causes à effets entre les variables indépendantes (paramètres) et une ou plusieurs variables dépendantes (fonctions).

Un modèle mathématique peut répondre à plusieurs objectifs différents :

- il peut synthétiser sous une forme condensée des résultats expérimentaux et nous aurons alors un modèle descriptif ;
- il peut permettre de déterminer mathématiquement la valeur de la fonction en un point où aucune expérience n'a été faite et il devient alors un modèle prévisionnel.

Ce dernier modèle possède de nombreuses applications comme :

- l'interpolation
- la recherche d'optimum
- etc...

Il est nécessaire, dans un premier temps, de définir pour notre expérimentation statistique, les différents paramètres ou facteurs retenus, les différentes fonctions ou réponses étudiées.

I.1 Choix des différentes variables

Les traitements thermiques des brais sont soumis à l'influence de nombreux paramètres parmi lesquels nous avons choisi le mode de chauffage, la température à laquelle s'effectue le traitement, le temps de séjour du brai à la température de maturation, la présence ou non de particules de noir de carbone dans le produit carboné de départ, la possibilité d'une post-maturation. La réalisation d'une étude selon un plan factoriel de type 2^n , dont l'aspect théorique est brièvement exposé dans l'annexe E, nous permettra de déterminer les paramètres influants sur les propriétés physico-chimiques des brais.

Chaque paramètre doit être doté de "niveaux". En effet, pour chaque facteur il faut définir une échelle et un espace entre deux expériences successives, que l'on appelle niveau du facteur. De plus, ces paramètres doivent être choisis de façon à être indépendants dans le système expérimental retenu. Le tableau V récapitule le choix des niveaux pour chaque facteur.

La mise en oeuvre de ce plan, impose le choix de fonctions aisément accessibles et suffisamment reproductibles. Les réponses mesurées sur chaque brai sont :

- Le point de ramollissement mesuré par la méthode de Kraemer et Sarnow (K.S).
- Le point de ramollissement mesuré par la méthode "Cube in air" (C.I.A).
- Les teneurs en insolubles dans l'huile anthracénique (I.H.A).
- Les teneurs en insolubles dans le toluène (I.T).
- Le carbone fixe déterminé par la méthode SERS (C.F.S).
- L'affinité brai-coke caractérisé par le couple de température (P_1 , P_2).
- La valeur de la température de transition vitreuse (T_g).
- La valeur de l'indice Raman (R_1).

Grâce à des essais préliminaires, nous allons estimer la dispersion expérimentale ainsi que les importances relatives de chaque fonction.

I.2. Résultats expérimentaux

Nous avons traité un même brai de houille provenant d'un goudron peu craqué à la température de 405°C. Ces traitements ont été réalisés grâce au montage expérimental décrit dans l'annexe D.

Nous avons réalisé 12 expériences en répétant deux fois l'essai n° 1 et 5. Pour chacune d'elles, nous avons dédoublé les mesures des fonctions à l'exception de l'affinité brai-coke (P_1 , P_2), de la température de transition vitreuse T_g (une seule mesure) et de l'indice Raman R_1 (trois mesures). Ces expériences sont récapitulées dans le tableau VI. Les valeurs des fonctions correspondantes figurent dans le tableau VII.

| Facteurs contrôlés | Notation | NIVEAU | |
|--|----------|-------------|--------------|
| | | - | + |
| Mode de chauffage | A | Micro-ondes | Traditionnel |
| Température (°C) | B | 395 | 405 |
| Temps de séjour (mn) | C* | X | 2 X |
| Noir de carbone (%) | D | 0 | 2 |
| Post-maturation (Pression = 3 bars) | E | sans | avec |

* X : - four micro-ondes : 30 minutes
 - four traditionnel : 60 minutes

Tableau V : Niveau inférieur et supérieur des cinq facteurs contrôlés

| Expériences | A | B | C* | D | E |
|--------------------|----------|----------|-----------|----------|----------|
| 1 | - | + | X | - | - |
| 1' | - | + | X | - | - |
| 1'' | - | + | X | - | - |
| 2 | - | + | 2X | - | - |
| 3 | - | + | 3X | - | - |
| 4 | - | + | 4X | - | - |
| 5 | + | + | X | - | - |
| 5' | + | + | X | - | - |
| 5'' | + | + | X | - | - |
| 6 | + | + | 2X | - | - |
| 7 | + | + | 3X | - | - |
| 8 | + | + | 4X | - | - |

* X = 30 minutes quand A est au niveau -
X = 60 minutes quand A est au niveau +

Tableau VI : Matrices d'expériences

| N° | K.S | | C.I.A | | I.H.A | | I.T | | C.F.S | | P1 | P2 | Tg | R1 | | |
|-----|------|------|-------|-------|-------|-----|------|------|-------|------|-----|-----|------|------|------|------|
| 1 | 75 | 75.5 | 92.7 | 92.7 | 3.7 | 3.4 | 27.3 | 26.4 | 45.5 | 45.8 | 123 | 123 | 31.2 | 1921 | 1824 | 1854 |
| 1' | 75 | 75 | 92.4 | 92.9 | 3.5 | 3.5 | 24.7 | 25.2 | 46.2 | 46.1 | 124 | 124 | 31.5 | 1666 | 1561 | 1572 |
| 1'' | 76 | 76 | 95.8 | 95.1 | 3.7 | 3.7 | 25.5 | 25.9 | 46.6 | 46.8 | 125 | 125 | 33.2 | 1573 | 1553 | 1628 |
| 2 | 78 | 78.5 | 96.5 | 96.9 | 4.3 | 4.3 | 28.9 | 28.0 | 47.5 | 47.1 | 130 | 130 | 34.4 | 1584 | 1574 | 1555 |
| 3 | 82.5 | 82 | 101.2 | 101.5 | 5.1 | 5.2 | 28.6 | 29.3 | 49.1 | 49 | 134 | 134 | 35.4 | 1763 | 1532 | 1704 |
| 4 | 87 | 87.5 | 106.3 | 106.3 | 5.6 | 6.0 | 30.3 | 30.5 | 49.7 | 49.9 | 142 | 142 | 38.1 | 1633 | 1378 | 1581 |
| 5 | 76.5 | 77 | 93.5 | 93.9 | 3.9 | 4.0 | 26.6 | 27.1 | 46.5 | 46.7 | 126 | 126 | 32.7 | 1723 | 1773 | 1756 |
| 5' | 76.5 | 76.5 | 93.5 | 93.5 | 3.9 | 4.0 | 26.4 | 26.3 | 47.4 | 47.0 | 126 | 126 | 33.8 | 1600 | 1768 | 1669 |
| 5'' | 76.5 | 77 | 93.7 | 93.7 | 3.8 | 4.0 | 26.9 | 26.6 | 47.5 | 47.2 | 125 | 125 | 32.2 | 1621 | 1571 | 1720 |
| 6 | 79 | 80 | 96.4 | 96.6 | 4.4 | 4.4 | 28.2 | 27.9 | 47.5 | 47.8 | 128 | 128 | 33.1 | 1910 | 1919 | 1663 |
| 7 | 82 | 82 | 98.8 | 98.9 | 4.8 | 4.5 | 28.0 | 28.5 | 48.1 | 48.0 | 128 | 129 | 34.5 | 1555 | 1608 | 1722 |
| 8 | 84 | 84.5 | 101 | 101.2 | 5.5 | 5.3 | 31.2 | 31.4 | 48.6 | 48.9 | 131 | 132 | 33.7 | 1636 | 1731 | 1594 |

TABLEAU VII : Résultats expérimentaux du 1^{er} plan d'expérience

I.3. Interprétation statistique

I.3.1. Etude de la dispersion

Il est intéressant, à partir des résultats expérimentaux, d'étudier la dispersion de chaque fonction. Pour chacune d'entre-elles, nous avons calculé les écarts-types suivants :

- écart type de la mesure (σ mesure) qui est l'incertitude sur chaque fonction, indépendamment de la chauffe
- écart type de la chauffe (σ chauffe) qui représente la dispersion des valeurs due au chauffage et aux différentes fonctions
- écart type expérimental total (σ exp. total) qui correspond à la formule suivante :

$$\sigma \text{ exp. total} = \sqrt{(\sigma \text{ chauffe})^2 + (\sigma \text{ mesure})^2} \quad (7)$$

- écart type total (σ total) mesurant non seulement la dispersion expérimentale mais aussi l'effet des paramètres A (mode de chauffage) et C (temps de séjour)
- écart type résiduel (σ résiduel) calculé à partir du modèle empirique donnant les variations de chaque fonction suivant les paramètres A et B. Si le modèle est adéquat, c'est à dire si σ exp. total est proche de σ résiduel, ce dernier est une estimation de la dispersion expérimentale. C'est en fait l'écart entre la valeur de la fonction recalculée à partir du modèle et la valeur expérimentale.

Exemple:

pour la fonction C.F.S de l'expérience n°2

$$\text{C.F.S} = (\alpha_0 - \alpha_1) + (\alpha_2 - \alpha_{12}) \cdot C$$

$$\text{C.F.S} = (45.7 + 0.81) + (1.42 + 0.9) \cdot 1$$

d'où C.F.S = 47.21

Or la valeur expérimentale, pour la fonction C.F.S de l'expérience n°2, est de 47.30

En procédant de la même façon pour toutes les expériences, nous aurons un écart type entre la valeur calculée et la valeur expérimentale de 0.36 pour le C.F.S.

Le tableau VIII regroupe ces différentes grandeurs. Quand les 2 valeurs mesurées d'une fonction, pour une expérience donnée, coïncidaient, nous avons estimé une différence de 0,2 entre-elles. Ceci semble justifié pour toutes les fonctions sauf I.H.A., car dans ce cas nous aboutissons à l'anomalie suivante :

$$\sqrt{\frac{(\sigma \text{ chauffe})^2 + (\sigma \text{ mesure})^2}{2}} < \frac{\sigma \text{ mesure}}{\sqrt{2}} \quad (8)$$

Il suffit de prendre, pour cette fonction, une différence plus significative de 0,3 par exemple entre les deux valeurs coïncidentes (Pour cette correction, les nouvelles valeurs n'ont pas été reportées, mais elles confirment l'observation précédente).

| Fonction | σ mesure | σ chauffe | σ exp. total | σ résiduel | σ total |
|----------|-----------------|------------------|---------------------|-------------------|----------------|
| K.S | 0.35 | 0.29 | 0.45 | 0.64 | 3.95 |
| C.I.A | 0.26 | 1.08 | 1.11 | 0.98 | 4.26 |
| I.H.A | 0.17 | 0.12 | 0.14 | 0.1 | 0.75 |
| I.T | 0.40 | 0.64 | 0.8 | 0.75 | 1.9 |
| C.F.S | 0.20 | 0.44 | 0.48 | 0.36 | 1.2 |
| P1 | -- | -- | 0.81 | 1.1 | 5.3 |
| P2 | -- | -- | 0.81 | 1.1 | 5.3 |
| Tg | -- | -- | 0.95 | 0.81 | 1.86 |
| R1 | 121 | 98 | 156 | -- | 121 |

Tableau VIII: Dispersion expérimentale

Toutes ces valeurs sont nécessaires car elles expriment l'importance significative de chaque fonction. En effet, pour chaque fonction mesurée, nous pouvons affirmer que l'on a 95% de chances pour qu'elle soit située dans l'intervalle suivant :

$$Y_{\text{mes}} - 2 \sigma_{\text{exp. total}} < Y < Y_{\text{mes}} + 2 \sigma_{\text{exp. total}} \quad (9)$$

Exemple :

Soit Y la fonction K.S. Pour l'expérience n° 1, le K.S. a 95% de chances de se trouver dans l'intervalle

$$75.25 - 2X(0.45) < K.S < 75.25 + 2X(0.45)$$

donc $74.35 < K.S < 76.15$

1.3.2. Etude des modèles

Pour toutes les fonctions étudiées, nous avons obtenu un modèle unique pour les deux types de chauffe. Ce modèle, au regard des écarts-types $\sigma_{\text{résiduel}}$ et σ_{total} , est hautement significatif (en effet, $\sigma_{\text{résiduel}}$ proche de σ_{total}).

La forme du modèle est la suivante :

$$Y = \alpha_0 + \alpha_1 A + \alpha_2 C + \alpha_{12} AC \quad (10)$$

avec Y la fonction mesurée

A le mode de chauffage

C le temps de séjour à la température de 405°C.

Cette équation du premier degré peut se scinder en deux :

- Pour le four micro-ondes

$$Y = (\alpha_0 - \alpha_1) + (\alpha_2 - \alpha_{12}) C \quad (11)$$

- Pour le four muni de résistances électriques

$$Y = (\alpha_0 + \alpha_1) + (\alpha_2 + \alpha_{12}) C \quad (12)$$

Les effets ($\alpha_0, \dots, \alpha_{12}$) pour les différentes fonctions sont regroupés dans le tableau IX.

Le facteur R est le rapport $\frac{\alpha_2 - \alpha_{12}}{\alpha_2 + \alpha_{12}}$. Il mesure en fait l'importance de l'effet du passage du four traditionnel au four micro-ondes pour la fonction Y considérée.

Les facteurs A et C sont significatifs et positifs pour toutes les fonctions étudiées. La signification des différents effets sur chaque réponse est estimée qualitativement par comparaison des valeurs α_i en valeur absolue. Suivant le signe de l'effet produit, en passant du niveau (-) au niveau (+), un facteur exercera une augmentation ou une diminution de la réponse.

En ce qui concerne le facteur C, le temps de séjour a une influence significative, importante et positive sur toutes les fonctions. Ce qui est en accord avec le but recherché de toutes maturations. Au moyen de ces traitements thermiques, on cherche à augmenter le caractère aromatique du brai et par conséquent à augmenter toutes les propriétés physico-chimiques mesurées sur ce dernier (sauf pour R1, qui lui diminuera).

Le mode de chauffage (A) a une influence plus faible et positive sur toutes les réponses. Pour mieux cerner l'influence du passage du four traditionnel au four micro-ondes, il est préférable d'étudier le rapport R. Mais cette comparaison doit se faire sans oublier les incertitudes sur chaque fonction. Cette incertitude nous est donnée par la formule suivante :

$$\text{incertitude sur } Y = \left(\frac{\text{résiduel}}{\text{total}} \right)^2 \quad (13)$$

Le tableau X regroupe ces valeurs.

Nous pouvons donc en déduire que l'effet du passage au four micro-ondes a une influence importante sur les fonctions I.H.A, P₁, P₂ et K.S., a une influence plus faible mais toujours significative sur les fonctions C.I.A, C.F.S, Γ_y ainsi que R 1.

| Fonction | α_0 | α_1 | α_2 | α_{12} | R |
|----------|------------|------------|------------|---------------|-----|
| K.S | 73 | 1.44 | 4.67 | -2.24 | 2.8 |
| C.I.A | 90.4 | 1.01 | 4.96 | -2.56 | 3.1 |
| I.H.A | 3.19 | 0.33 | 0.9 | -0.47 | 3.2 |
| I.T | 24.9 | 0.4 | 2 | -0.75 | 2.2 |
| C.F.S | 45.7 | 0.81 | 1.42 | -0.9 | 4.5 |
| P1 | 121 | 2.92 | 6 | -4.46 | 6.8 |
| P2 | 121 | 2.72 | 6.15 | -4.26 | 5.4 |
| Tg | 31.4 | 1.24 | 1.96 | -1.59 | 9.6 |
| R1 | 1721 | 6.01 | -43.69 | 28.58 | 4.8 |

Tableau IX : Effet du premier plan d'expérience

| Fonction | $\sigma_{\text{résiduel}}$ | σ_{total} | $\left(\frac{\sigma_{\text{résiduel}}}{\sigma_{\text{total}}}\right)^2$ | R |
|----------|----------------------------|-------------------------|---|-----|
| K.S | 0.64 | 3.95 | 0.026 | 2.8 |
| C.I.A | 0.98 | 4.26 | 0.053 | 3.1 |
| I.H.A | 0.1 | 0.75 | 0.018 | 3.2 |
| I.T | 0.75 | 1.9 | 0.156 | 2.2 |
| C.F.S | 0.36 | 1.2 | 0.090 | 4.5 |
| P1 | 1.1 | 5.3 | 0.043 | 6.8 |
| P2 | 1.1 | 5.3 | 0.043 | 5.4 |
| Tg | 0.81 | 1.86 | 0.190 | 9.6 |
| R1 | -- | 121 | -- | 4.8 |

Tableau X : Les incertitudes sur chaque fonction étudiée et le rapport R

I.4 Discussion des résultats

Sur les figures 29 et 30, nous avons représenté l'évolution du point de ramollissement (mesuré par la méthode de KRAEMER et SARNOW), ainsi que la teneur en résines α pour les deux traitements thermiques à 405°C, en fonction du temps de séjour. On constate pour le traitement par micro-ondes, une évolution plus rapide due au mode de chauffage lui-même (chauffage à coeur du matériau à traiter).

On rappelle que parmi les résines α , on distingue les résines α primaires et les résines α secondaires. Les premières résultant du processus de décomposition thermique des molécules organiques en phase gaz au cours de la cokéfaction. Les secondes sont formées dans le brai liquide lors de traitements thermiques prolongés au dessus de la température de 350°C. Nous pouvons donc caractériser la maturation par l'évolution du taux en particules insolubles dans l'huile anthracénique.

Sur la figure 30, nous pouvons constater que, quelle que soit la valeur du temps de séjour t , la vitesse de formation des résines α est plus rapide pour le four micro-ondes que pour le four classique. Par exemple si on trace au temps $t = 120$ mn les tangentes aux deux courbes, le rapport de leur pente nous montre que les réactions de polycondensation sont trois fois plus rapide dans le cas du chauffage par micro-ondes:

$$\frac{\text{pente (micro-ondes)} \quad 0.0238}{\text{pente 5électrique)} \quad 0.00719} = \frac{\text{-----}}{\text{-----}} = 3.31$$

Sur les figures 31 et 32, sont représentées les évolutions des teneurs en insolubles dans le toluène et du carbone fixe mesuré par la méthode SERS en fonction du temps de contact. Nous constatons, une fois de plus, des évolutions plus rapides dans le cas des micro-ondes.

Sur les figures 33 et 34, sont reportées les évolutions de la température de transition vitreuse T_g mesurée per A.E.D (les conditions expérimentales d'étude sont reportées en ANNEXE F), ainsi que l'indice Raman R_1 . SAINT-ROMAIN (49) a montré que la valeur de la température de transition vitreuse T_g croît normalement avec le point de ramollissement. Mais cette évolution est plus franche pour le traitement par micro-ondes, alors qu'avec le traitement électrique, la valeur de T_g semble atteindre un maximum. Les conditions expérimentales d'étude par microspectrométrie Raman sont reportées également dans l'ANNEXE F.

Figure 29 : Evolution du point de ramollissement K.S pour les deux traitements

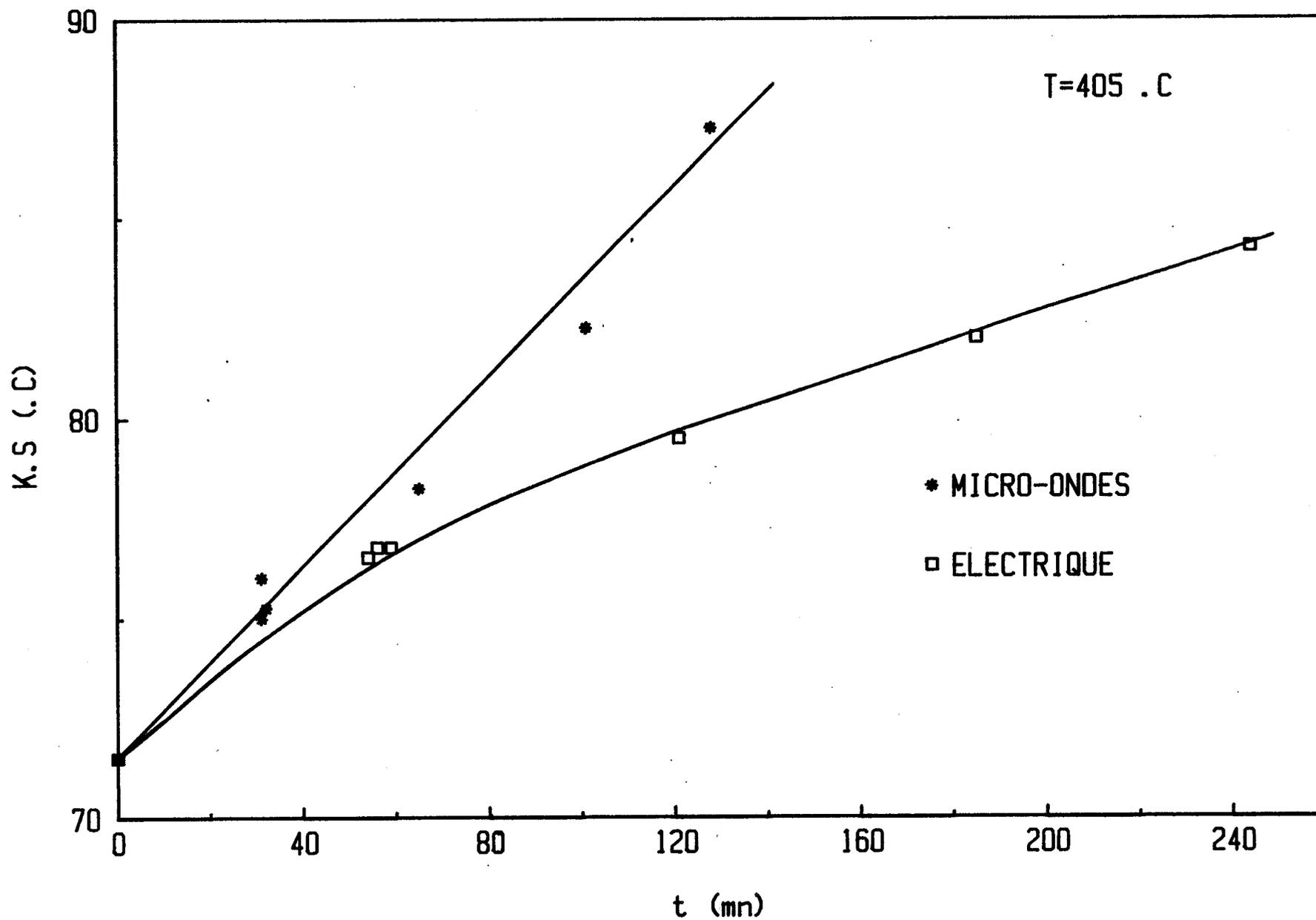


FIGURE 30 : Evolution de la teneur en résines α pour les deux traitements

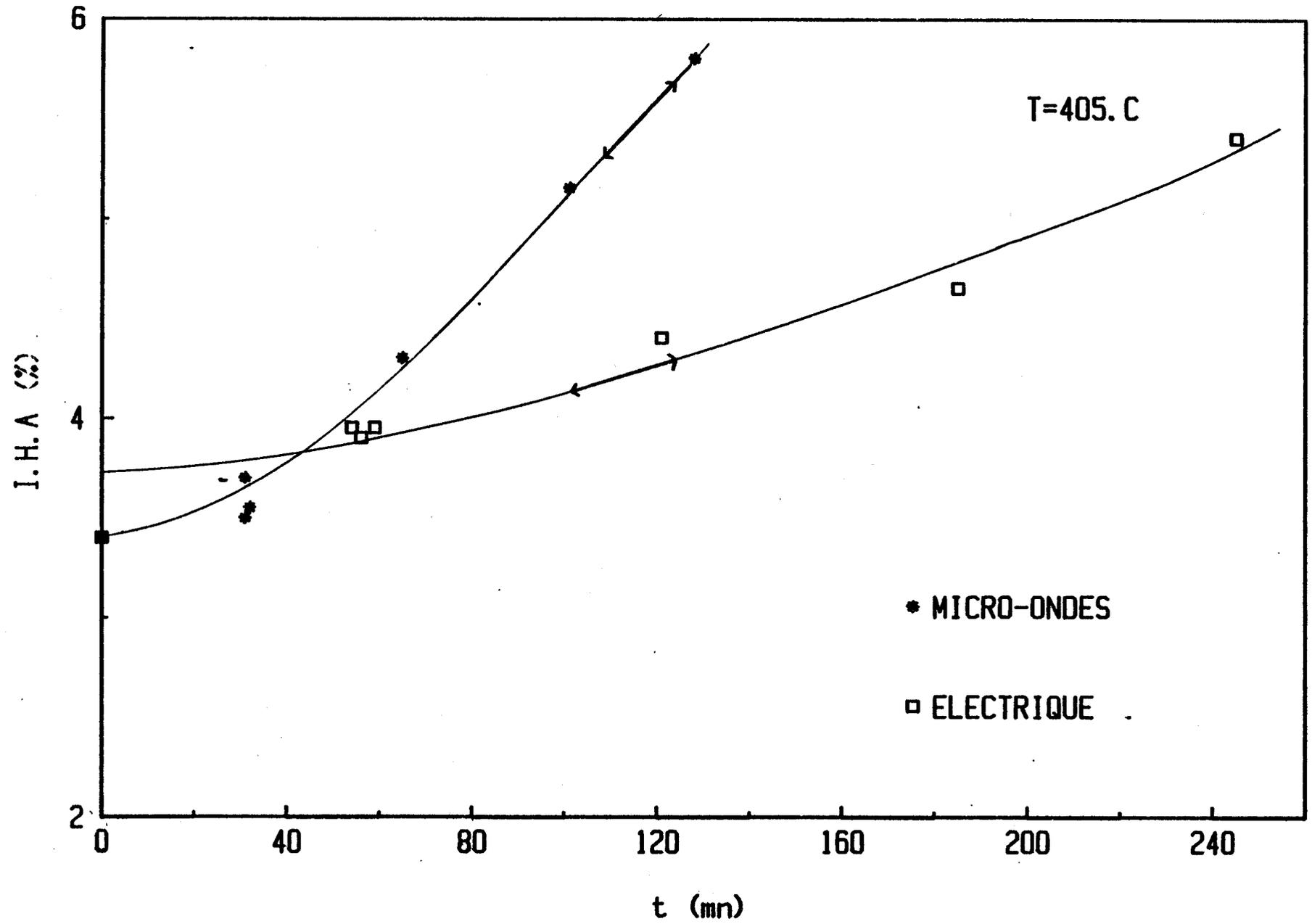


Fig. 31 : Evolution de la teneur en insolubles dans le toluène

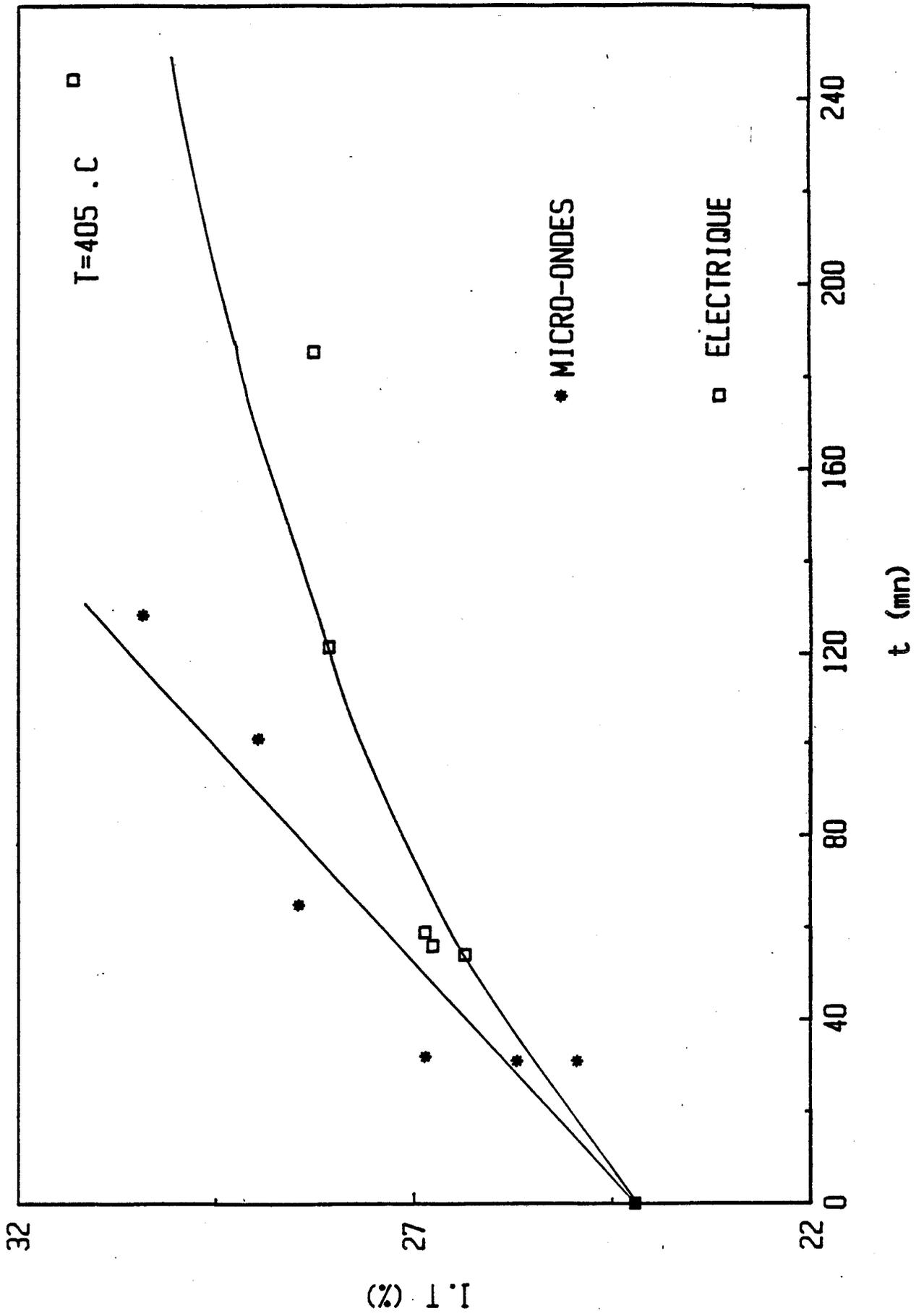


Fig. 32 : Evolution de la teneur en carbone fixe

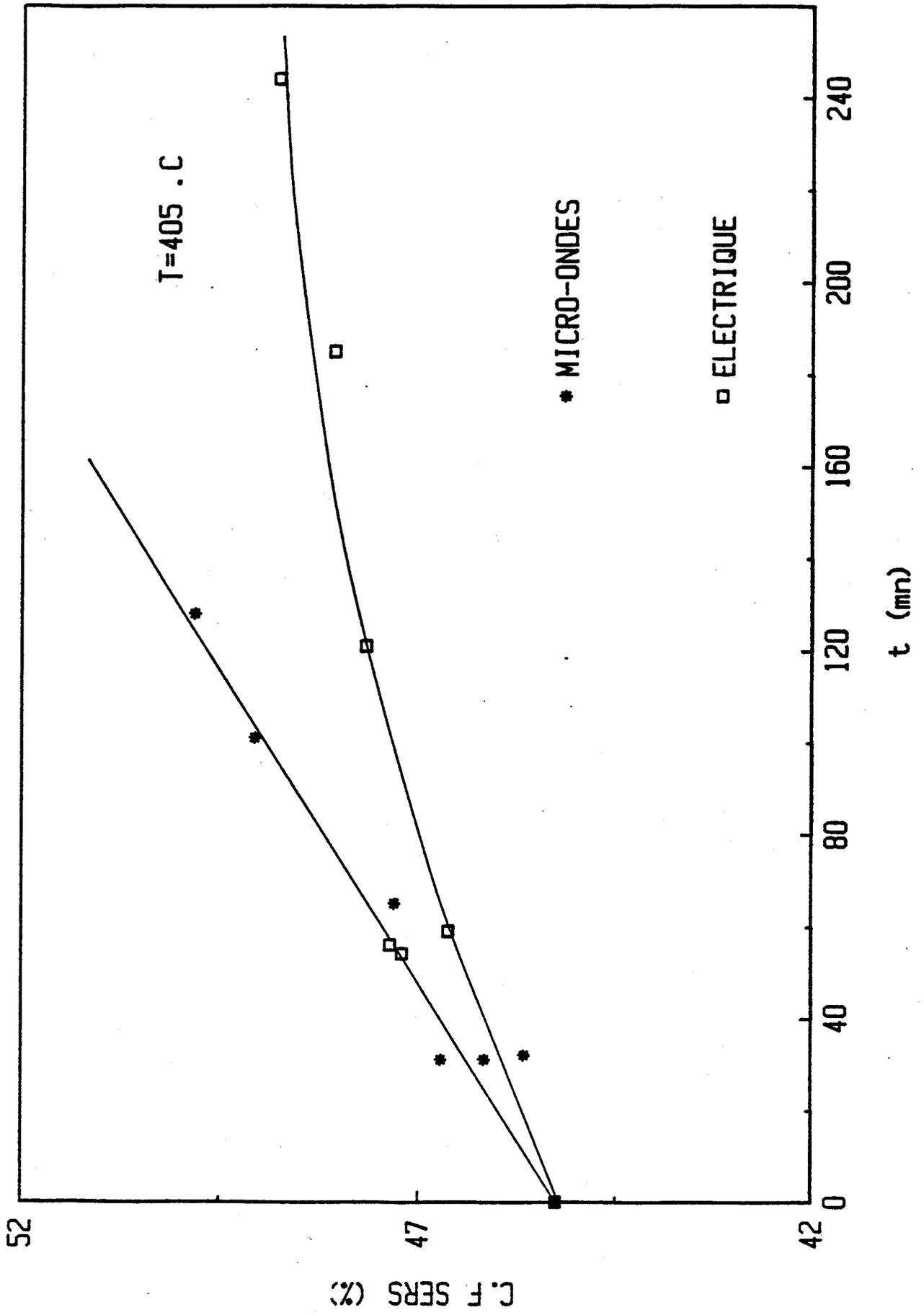


Fig. 33 : Evolution de la température de transition vitreuse T_g

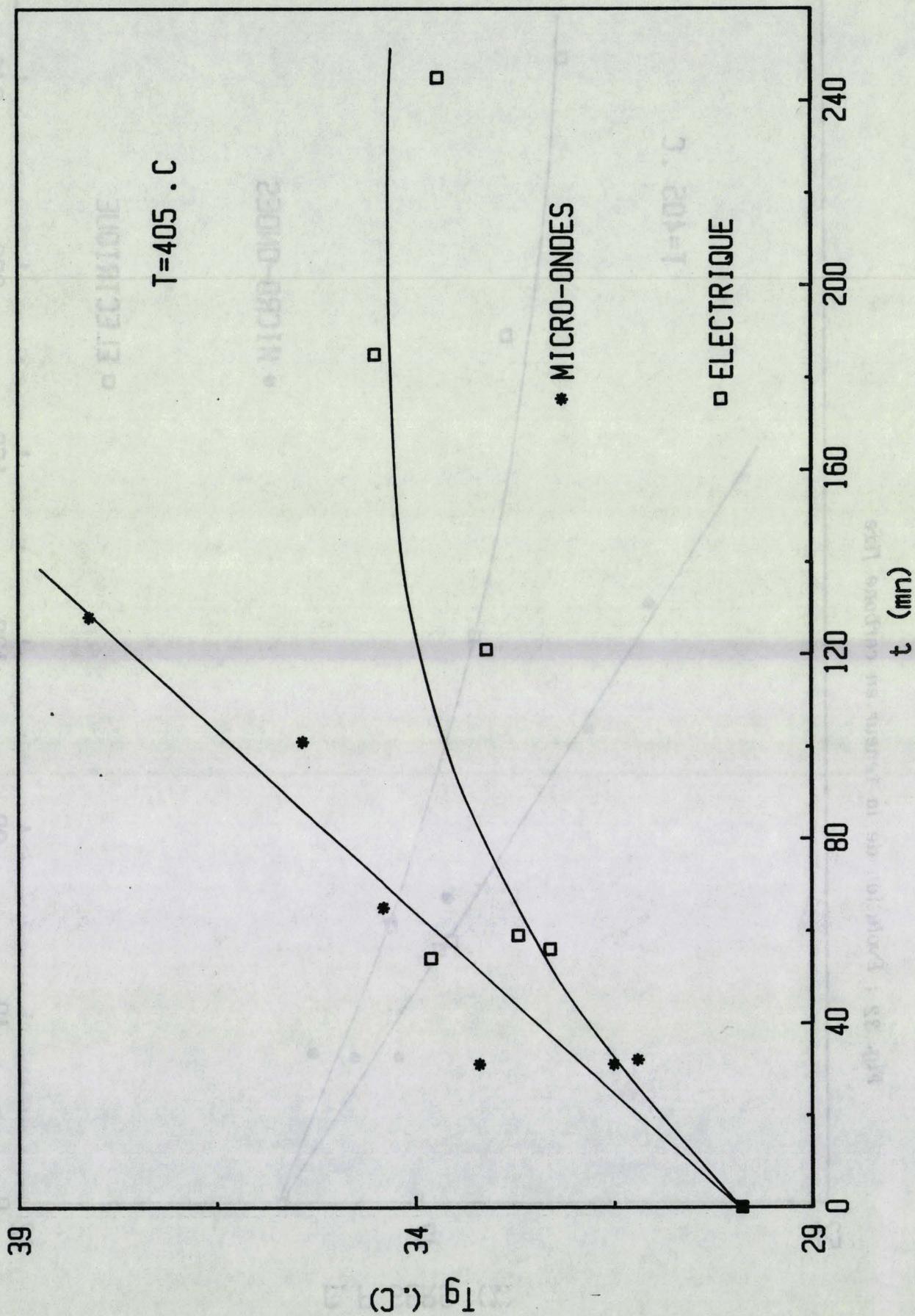
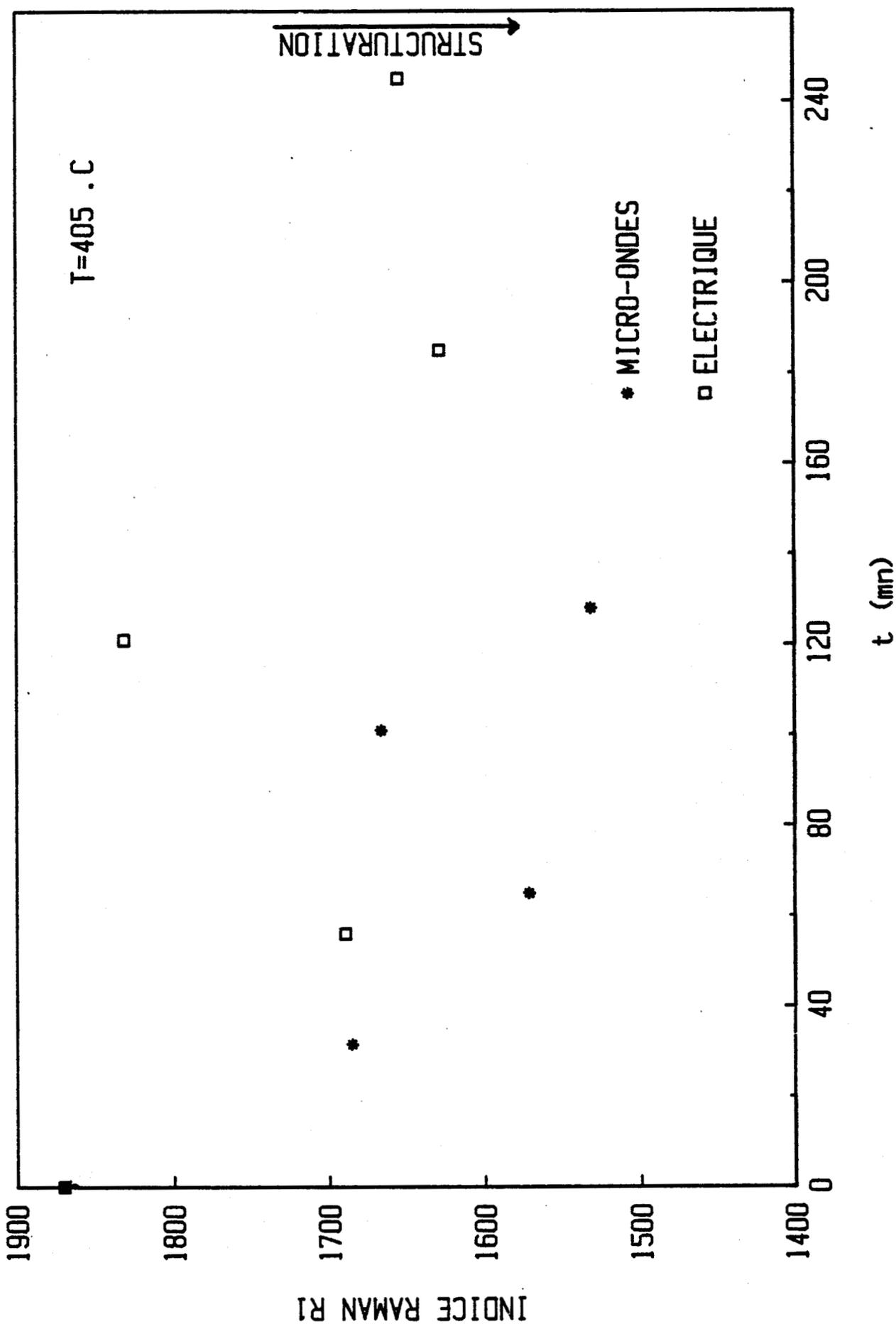


Fig. 34 : Evolution de l'indice Raman R1 pour les deux modes de chauffage



L'indice Raman R_1 est d'autant plus faible que le matériau est "structuré". On constate que les brais traités par micro-ondes sont relativement plus structurés que les brais traités par voie classique, tout en restant assez proches en prenant en considération les écarts-types calculés pour la fonction R_1 au paragraphe I.3.1.

Nous pouvons donc constater, qu'avec le traitement thermique par micro-ondes, nous avons non seulement un gain au niveau du temps de séjour à la température de maturation, mais encore une différence qui semble être marquée au niveau de la structure interne du brai. Il serait intéressant de poursuivre l'étude par une caractérisation plus poussée des deux échantillons traités respectivement pendant 128 minutes avec le four micro-ondes et 245 minutes avec le four traditionnel. Dans la suite de cette étude, nous nommerons le premier X_1 (expérience n°4) et le second X_2 (expérience n°8).

I.5 Interprétation

Les échantillons X_1 et X_2 ont été caractérisés par des mesures de thermogravimétrie, par des mesures de viscosité, par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire de la fraction huile après distillation, par osmométrie à tension de vapeur, par Résonance Magnétique Nucléaire du proton, et par Analyse Enthalpique Différentielle. Pour toutes ces nouvelles techniques d'analyse, les conditions opératoires se trouvent dans l'ANNEXE F.

I.5. a. Thermogravimétrie

Les courbes de perte de poids obtenues par thermogravimétrie sont reportées Figure 35. Les brais X_1 et X_2 ont des courbes de poids très voisines tout au long de la montée en température, bien que X_1 perde moins en masse à partir de 200°C (Figure 36). Le brai mûri par chauffage micro-ondes contient donc moins de produits volatils que le brai mûri par voie classique.

I.5. b. Mesures de viscosité

Les mesures de viscosité pour les brais X_1 et X_2 sont reportées sur la figure 37. Quelle que soit la température à laquelle la viscosité a été mesurée, le brai X_1 est toujours plus visqueux que le brai X_2 . Mais, comme X_1 a aussi un point de

Fig. 35 : Evolution de la perte en poids par thermogravimétrie

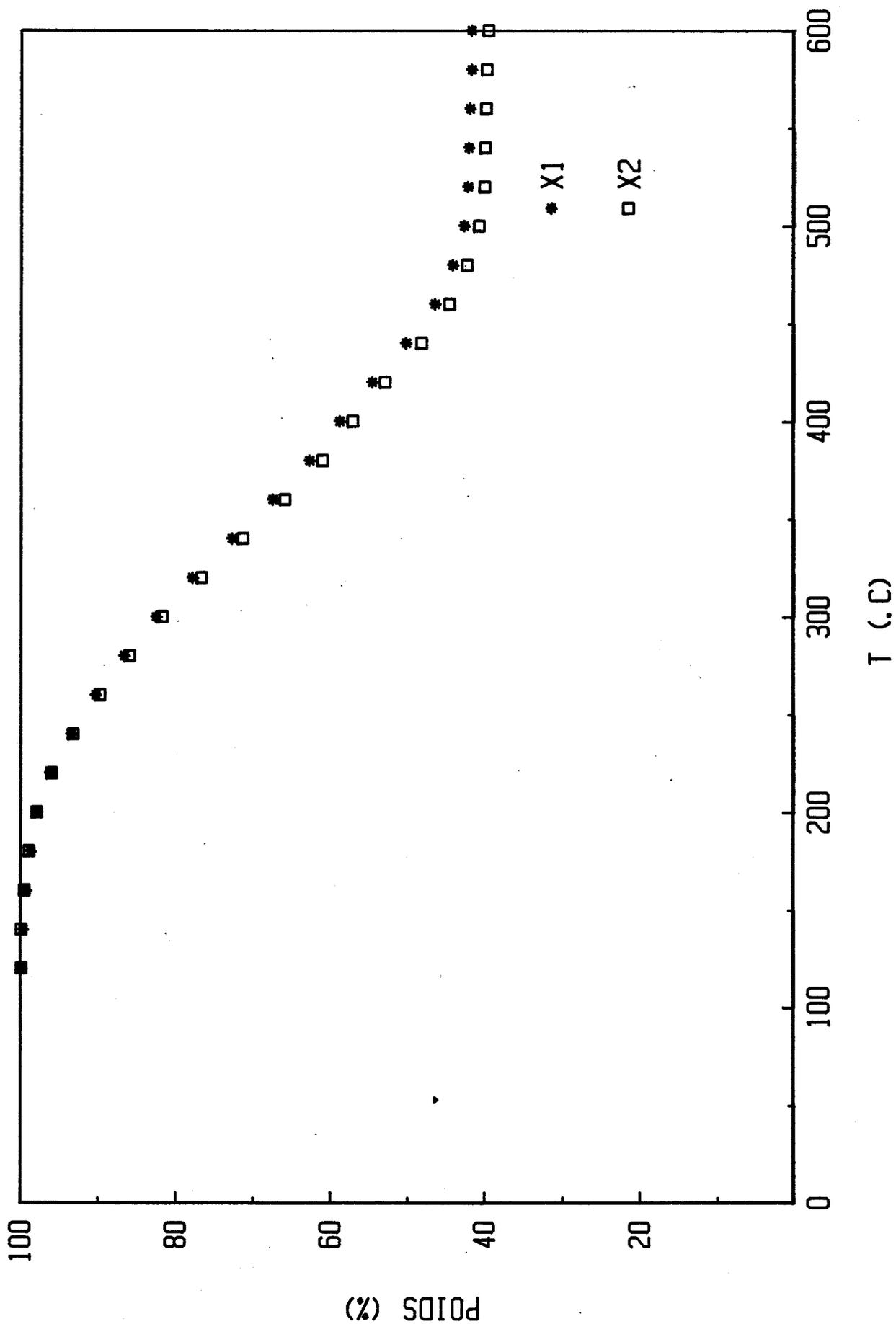


Fig. 36 : Evolution de la perte en poids par thermogravimétrie

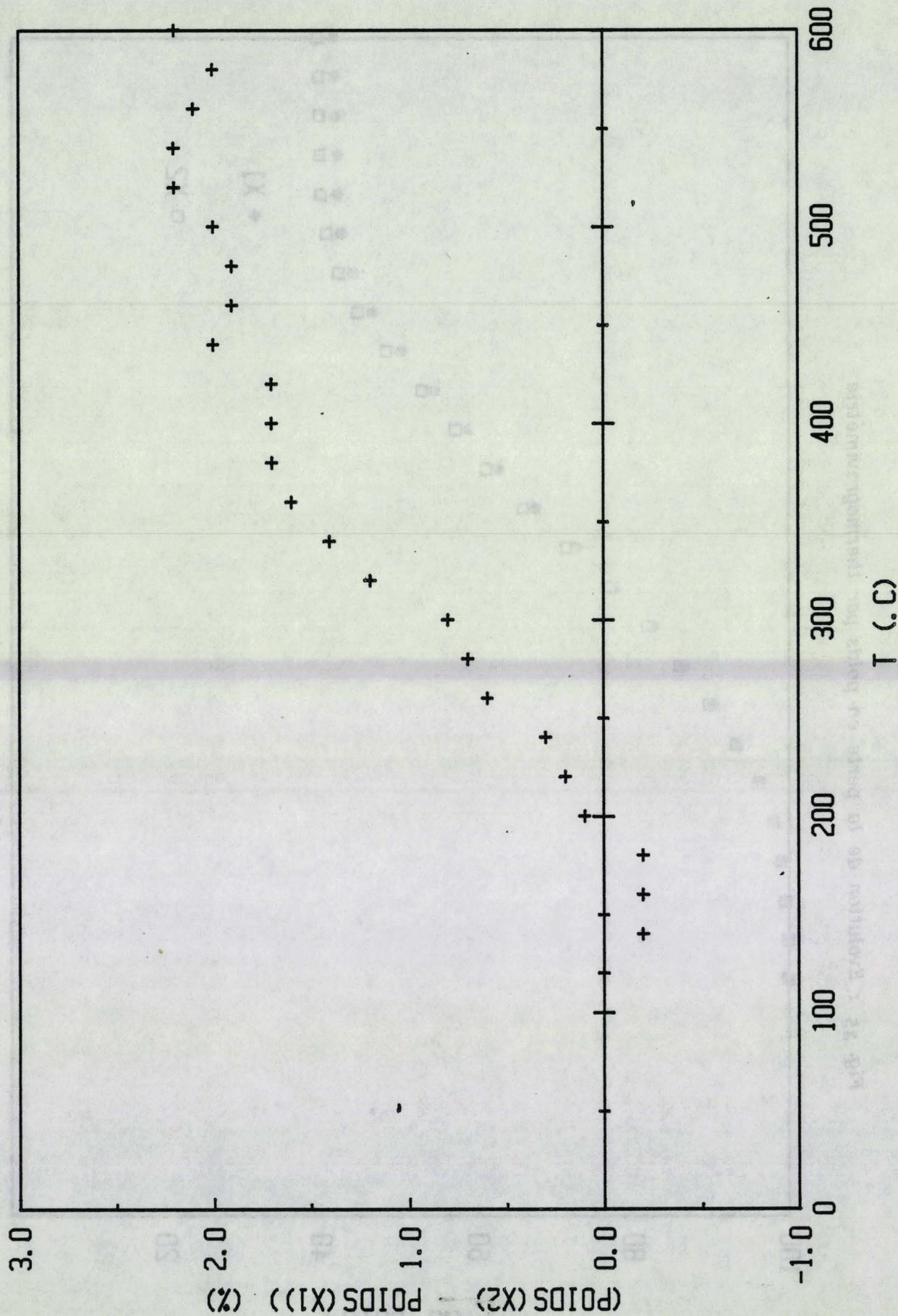
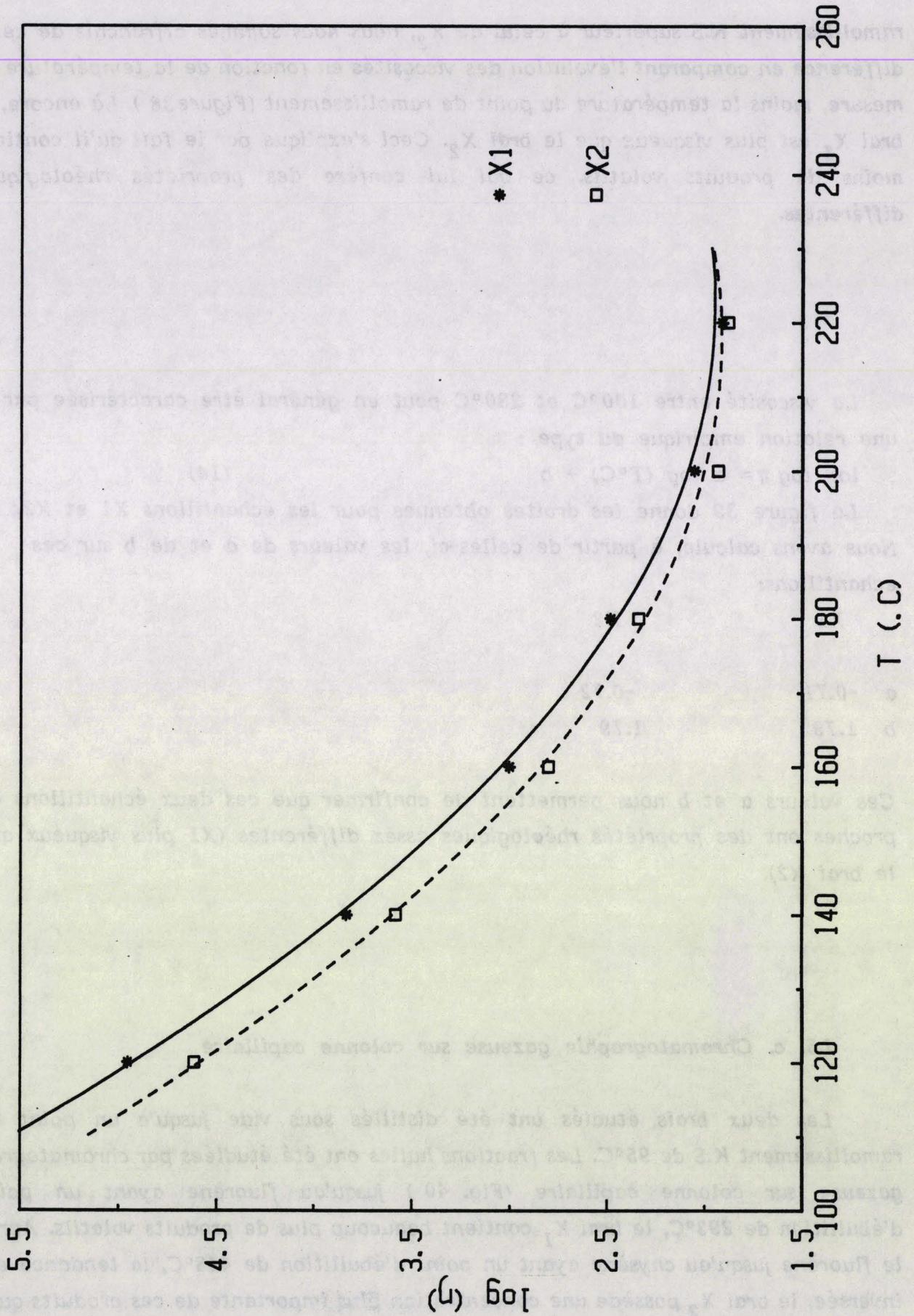


Fig. 37 : Evolution de la viscosité en fonction de la température



ramollissement K.S supérieur à celui de X_2 , nous nous sommes affranchis de cette différence en comparant l'évolution des viscosités en fonction de la température de mesure, moins la température du point de ramollissement (Figure 38). Là encore, le brai X_1 est plus visqueux que le brai X_2 . Ceci s'explique par le fait qu'il contient moins de produits volatils, ce qui lui confère des propriétés rhéologiques différentes.

La viscosité entre 100°C et 230°C peut en général être caractérisée par une relation empirique du type :

$$\log \log \eta = a \log (T^\circ\text{C}) + b \quad (14)$$

La figure 39 donne les droites obtenues pour les échantillons X_1 et X_2 . Nous avons calculé, à partir de celles-ci, les valeurs de a et de b sur ces échantillons:

| | X_1 | X_2 |
|---|-------|-------|
| a | -0.71 | -0.72 |
| b | 1.79 | 1.79 |

Ces valeurs a et b nous permettent de confirmer que ces deux échantillons assez proches ont des propriétés rhéologiques assez différentes (X_1 plus visqueux que le brai X_2).

1.5. c. Chromatographie gazeuse sur colonne capillaire

Les deux brais étudiés ont été distillés sous vide jusqu'à un point de ramollissement K.S de 95°C. Les fractions huiles ont été étudiées par chromatographie gazeuse sur colonne capillaire (Fig. 40) jusqu'au fluorène ayant un point d'ébullition de 293°C, le brai X_1 contient beaucoup plus de produits volatils. Après le fluorène jusqu'au chysène ayant un point d'ébullition de 448°C, la tendance est inversée, le brai X_2 possède une concentration plus importante de ces produits que

Fig. 38 : Evolution de la viscosité en fonction de la température corrigée

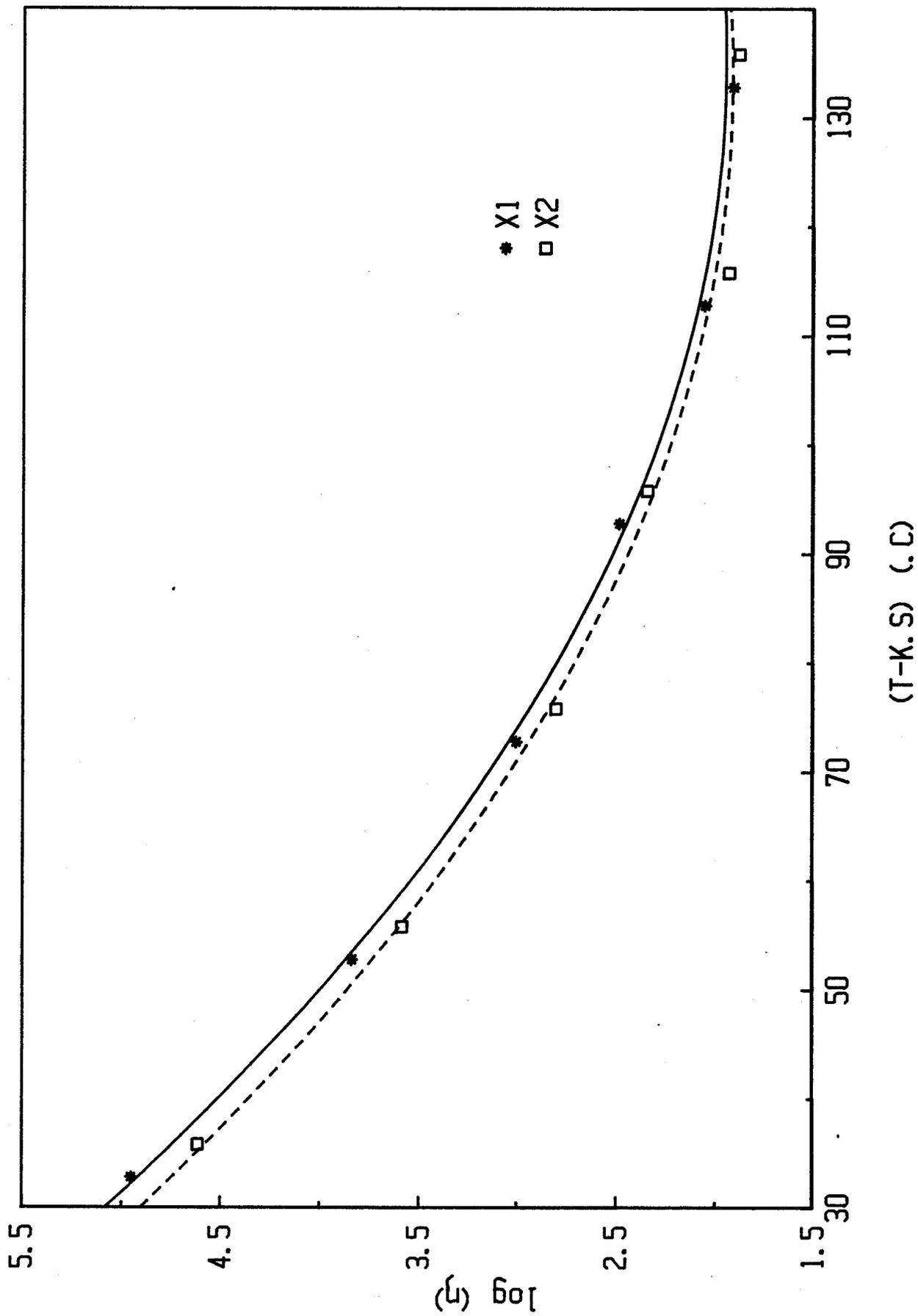
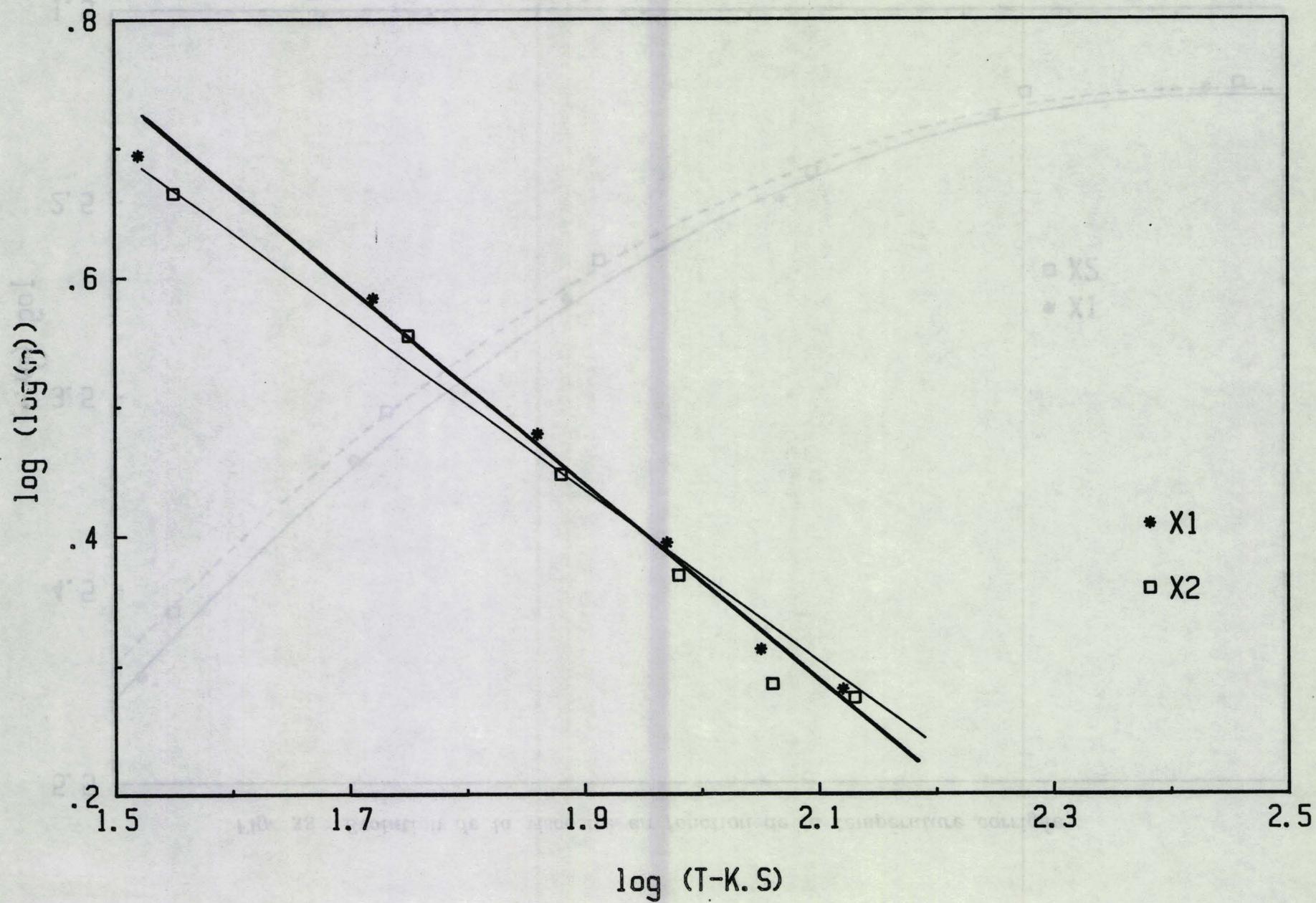


Fig. 39 : Evolution de la température en fonction de la température corrigée



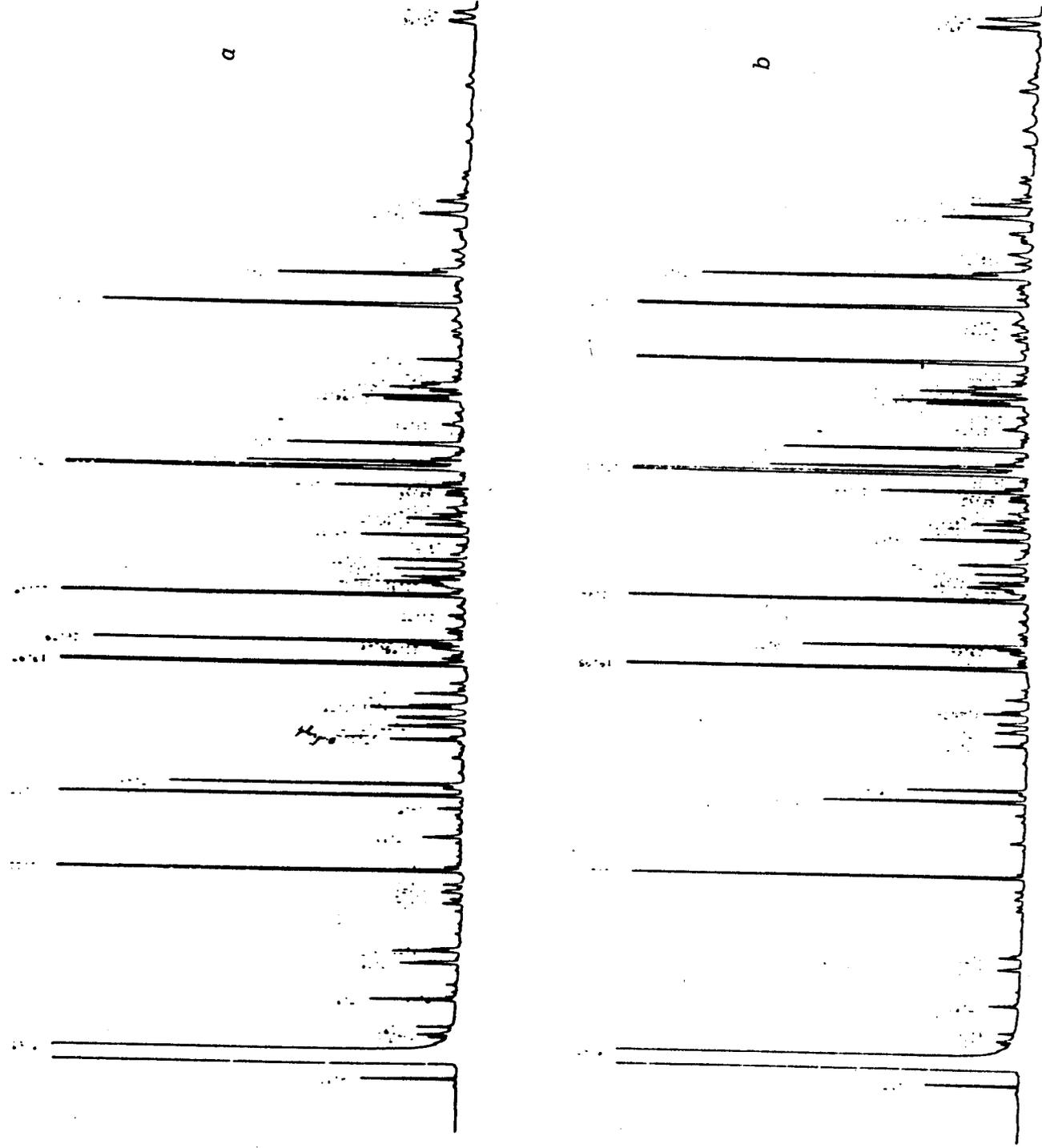


Fig. 40 : Chromatogrammes de la fraction huile du brai X1(a) et X2(b)

le brai X1. Le brai traité par le nouveau mode de chauffage possède moins de produits volatils à partir de la température d'ébullition de l'ordre de 200°C, ce qui est en accord avec les mesures faites par thermogravimétrie.

I.5. d. Osmométrie à tension de vapeur

Les deux fractions des brais X1 et X2 solubles dans le T.H.F. suivant le procédé dit de sonication, ont été analysées par osmométrie à tension de vapeur. Cette technique permet de connaître la masse moléculaire moyenne en nombre. Nous obtenons pour le brai X1 une valeur de 315 et pour le brai X2 une valeur de 306. En tenant compte de l'incertitude sur la mesure, ces deux valeurs sont assez proches. Ces deux produits ont donc une masse moléculaire moyenne en nombre M_n assez voisine, voire identique.

I.5. e. Résonance Magnétique Nucléaire

Compte-tenu de la complexité de nos échantillons, il n'est pas possible d'envisager une interprétation des spectres R.M.N. en terme de composants. Ces spectres représentent la distribution des différents types d'hydrogène présents dans l'échantillon.

En découpant ce spectre en plusieurs zones bien définies, il est possible de calculer, à l'aide de l'intégration, les proportions de ces types de protons.

Nous présentons, dans le tableau XI, les déplacements chimiques des divers types de protons. Les spectres obtenus à partir des fractions de brai solubles dans le chloroforme sont portés figure 41. Les résultats sont regroupés dans le tableau XII. Il est à noter que le pic à 6,9 ppm apparaissant dans nos spectres correspond au chloroforme piégé dans nos échantillons.

Le brai mûri par chauffage micro-ondes est sensiblement plus aromatique et il présente une longueur moyenne de chaînes saturées plus courte que le brai traité par chauffage classique.

| domaine (ppm) | symbole | attribution |
|------------------|--------------|---|
| 0.5-4.5 | HS | protons aliphatiques |
| 0.5-1.0 | HS γ | protons méthyliques (CH ₃) sur un carbone en (ou plus) d'un cycle aromatique |
| 1.0-1.5 | HS β p | protons paraffiniques (CH ₂ , CH ₃) sur un carbone en d'un cycle aromatique |
| 1.5-1.85 | HS β n | protons méthylènes naphténiques sur un carbone en d'un cycle aromatique |
| 1.85-4.4 | H α | protons sur un carbone saturé en (CH, CH ₂ , CH ₃) d'un cycle aromatique |
| 4.5-6.3 | HO | protons oléfiniques |
| 6.3-9.3 | Ha | protons aromatiques |

**Tableau XI : Déplacements chimiques des divers types de protons
par rapport au TMS**

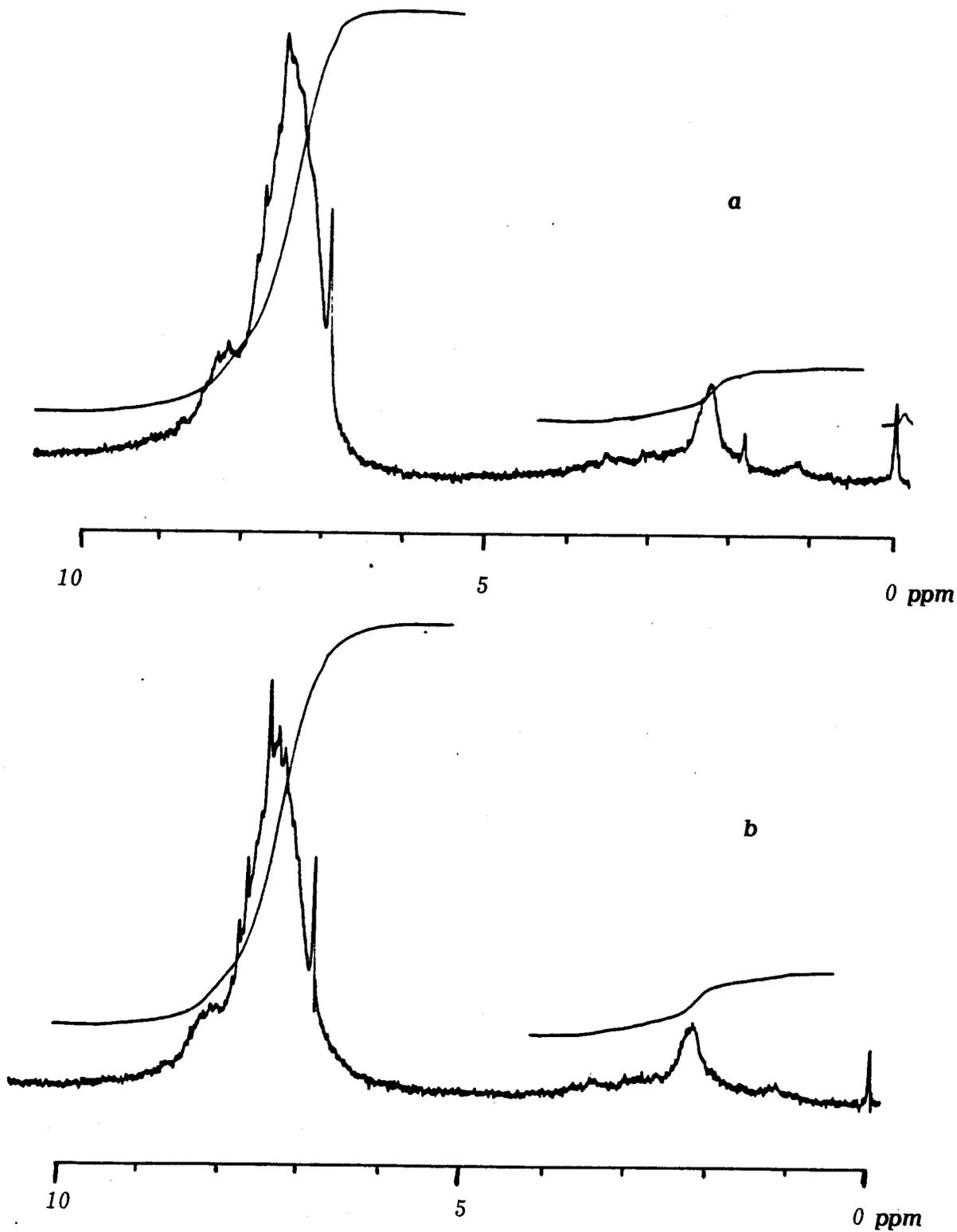


Fig. 41 : Spectres RMN ^1H des fractions X1(a) et X2(b) solubles dans CHCl_3

| domaine (ppm) | symbole | X1 (%) | X2 (%) |
|------------------|---------------------------------|--------|--------|
| 0.5-4.5 | HS | 12.1 | 14.3 |
| 0.5-1.0 | HS γ | 0 | 0 |
| 1.0-1.85 | HS β | 2 | 3.4 |
| 1.85-4.5 | H α | 10.1 | 10.9 |
| 4.5-6.3 | HO | 0 | 0 |
| 6.3-9.3 | Ha | 87.9 | 85.7 |
| | $f_{\alpha} = \frac{Ha}{Ha+HS}$ | 87.9 | 85.7 |
| | $n = \frac{HS}{H\alpha}$ | 1.2 | 1.31 |

Tableau XII : Résultats obtenus par R.M.N

I.5. f. Analyse Enthalpique Différentielle

Afin de pouvoir comparer X_1 et X_2 , nous avons déterminé les caractéristiques de relaxation enthalpique des deux bras. Dans le but de faire correspondre les valeurs obtenues, lors de la résolution de l'équation de MOYNIHAN (voir en Annexe C), aux valeurs mesurées par Analyse Enthalpique Différentielle, nous avons utilisé une méthode de lissage des courbes obtenues par un simplex à 3 paramètres. Cette méthode d'optimisation permet de maintenir l'enthalpie Δh , obtenue expérimentalement, constant et d'ajuster les trois autres paramètres $X, \beta, \ln \tau_0$. Elle a été développée au Centre de Recherches sur la Physico-chimie des Surfaces Solides de Mulhouse par Monsieur EHRBURGER et son équipe.

La température fictive T_f , notion introduite par MOYNIHAN (66), est la mesure de l'état structural du système lors de la relaxation. Quand le système a le temps de retourner à l'équilibre, on a alors $T_f = T$. Dans le domaine de transition, le système n'a plus le temps de retourner à l'équilibre, et dans l'état vitreux, la relaxation enthalpique n'ayant plus lieu, la température fictive reste constante. Cette constante sera caractéristique de l'état structural du verre qui dépend du matériau et de son histoire thermique.

Une définition plus générale de cette température est, en terme enthalpique :

$$H(T) = H_1(T_f) - \int_T^{T_f} C_{pv} d T' \quad (C_{pv}) \quad (15)$$

où $H_1(T_f)$ est la valeur de l'enthalpie à la température T_f et C_{pv} la chaleur spécifique du verre.

En différenciant la relation (15), nous obtenons une expression de la variation de la température fictive en fonction de la température.

$$\frac{dT_f}{dT} = \frac{C_p - C_{pv}}{C_{pl} - C_{pv}} \quad (16)$$

De plus, MOYNIHAN a montré que l'on pouvait accéder expérimentalement à la valeur de Δh , par une relation reliant la vitesse de refroidissement, la température fictive du verre et la valeur de Δh :

$$\frac{\delta \ln(q)}{\delta(1/T_f')} = - \Delta h/R \quad (17)$$

où q : vitesse de refroidissement

T_f' : température fictive du verre

R : constante des gaz parfaits

Pour chaque vitesse de refroidissement, nous allons lisser les points de la courbe expérimentale $C_p = f(T)$ (Figure 42).

Nous allons utilisé les quatre vitesses de refroidissement suivantes : 0,2 ; 0,5 ; 1 et 5 K/min.

Le protocole expérimental prévoyant de :

- maintenir l'échantillon à l'état liquide ($T_g + 100$ K)
- le refroidir avec une vitesse de refroidissement comprise entre 0,2 et 10 K/min.
- le chauffer à la vitesse de 15 K/min.

Les courbes C_{pv} et C_{pl} sont obtenues par extrapolation à l'aide d'une droite des moindres carrés en s'appuyant sur les portions correspondant respectivement au liquide et au verre. On obtient un faisceau de courbes expérimentales dT_f/dT en fonction de la température et par intégration numérique les courbes $T_f = f(T)$. Nous pouvons donc associer à chaque valeur de la vitesse de refroidissement, une valeur de la température fictive dans le verre T_f' . Ainsi la droite $\ln(q) = f(1000/T_f')$ est obtenue avec q la vitesse de refroidissement (Figure 43). La pente de cette droite permet de déterminer la valeur de Δh .

Les valeurs de X , β et $\ln \tau_0$ sont calculées pour chaque vitesse de refroidissement à partir des courbes $C_p = f(T)$ lissées, par optimisation par une méthode du simplex à 3 variables (Figure 44). Pour pouvoir discuter des résultats, les valeurs obtenues pour une vitesse de refroidissement de 1 K/min seront retenues.

Les valeurs obtenues pour les brais X1 et X2 sont regroupées dans le tableau XIII.

Le fait d'avoir, pour les deux traitements, un X proche de 1, traduit une grande aromaticité pour les deux brais.



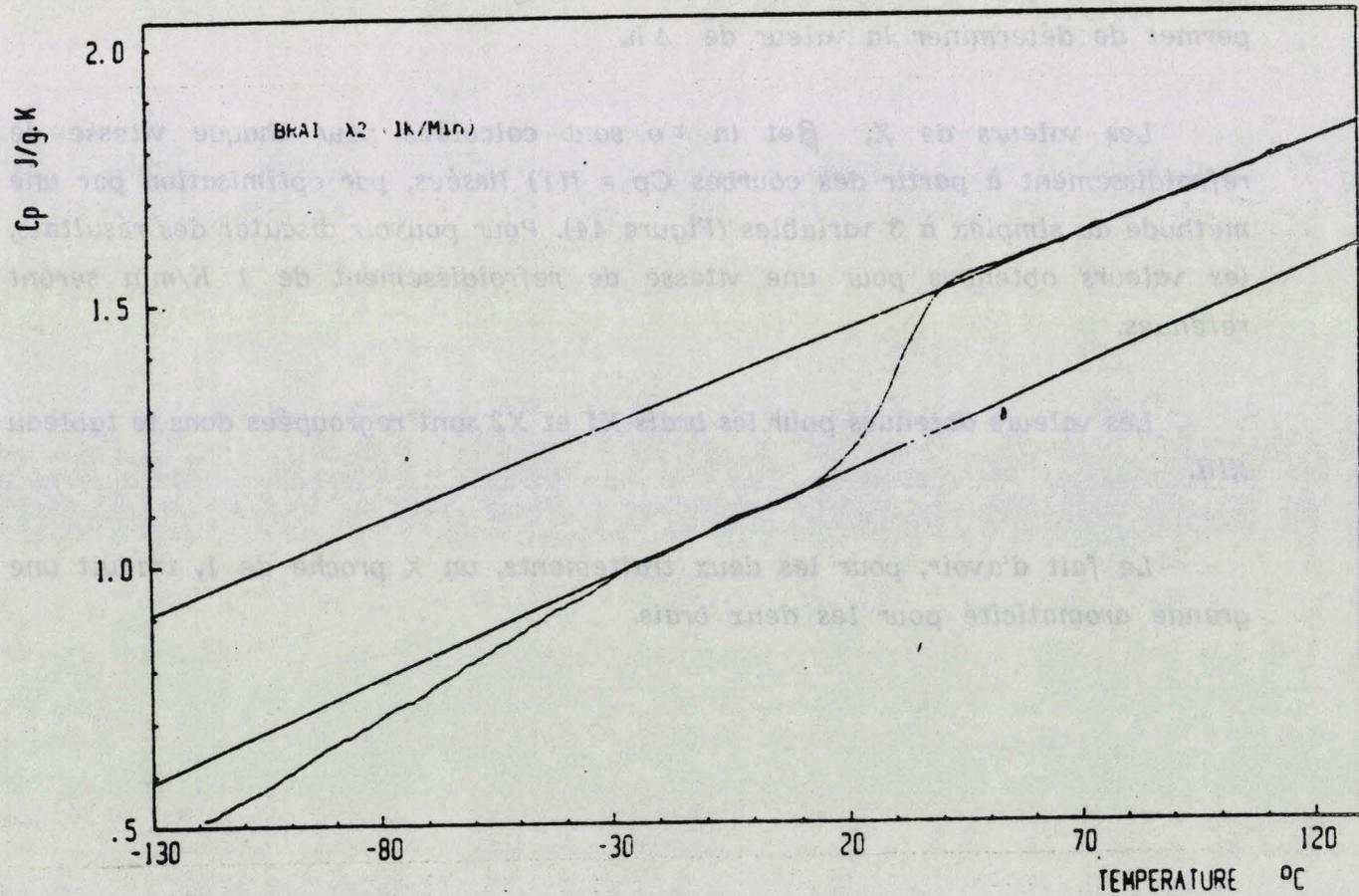
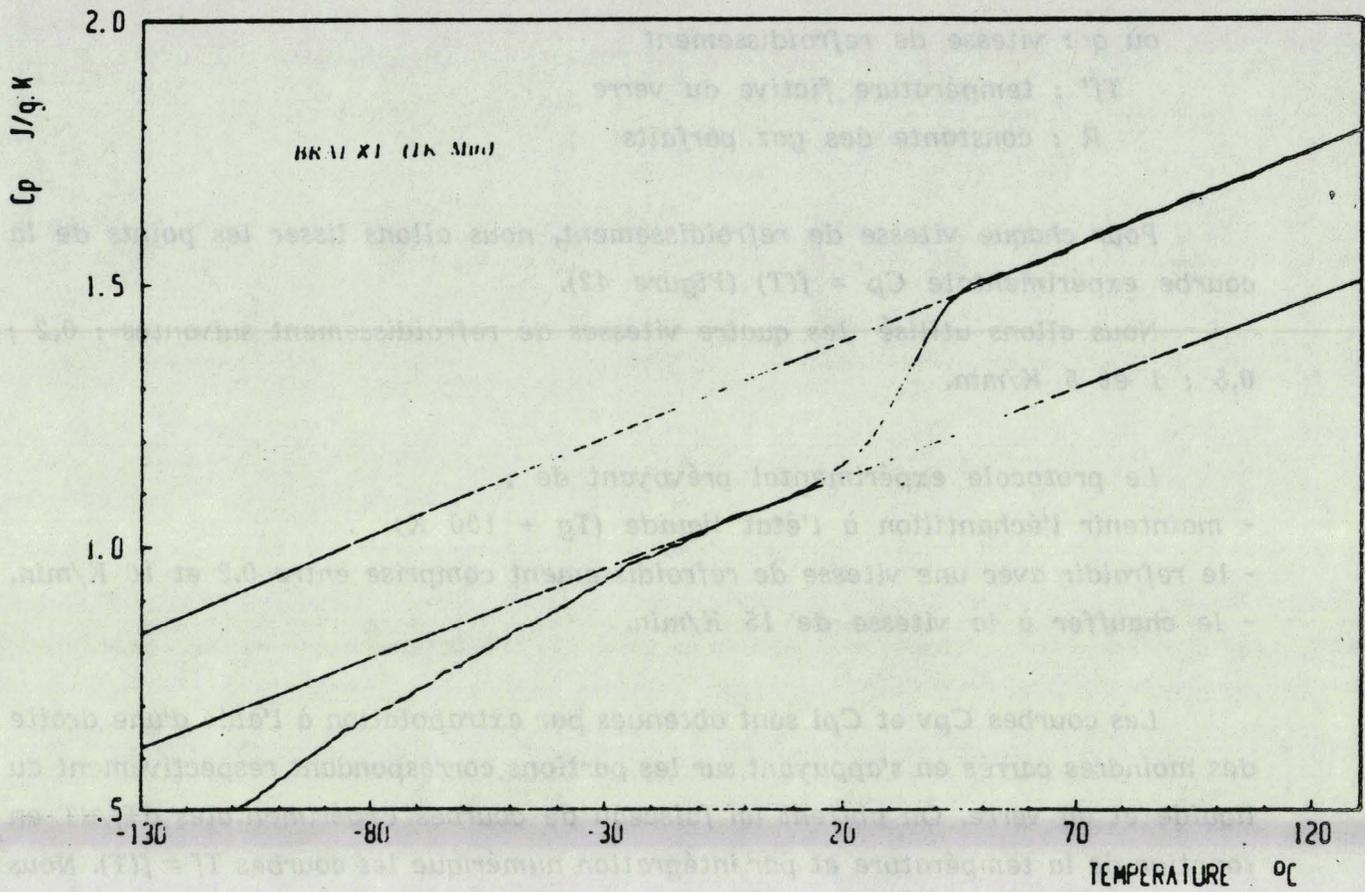


Fig. 42: Courbe expérimentale lissée

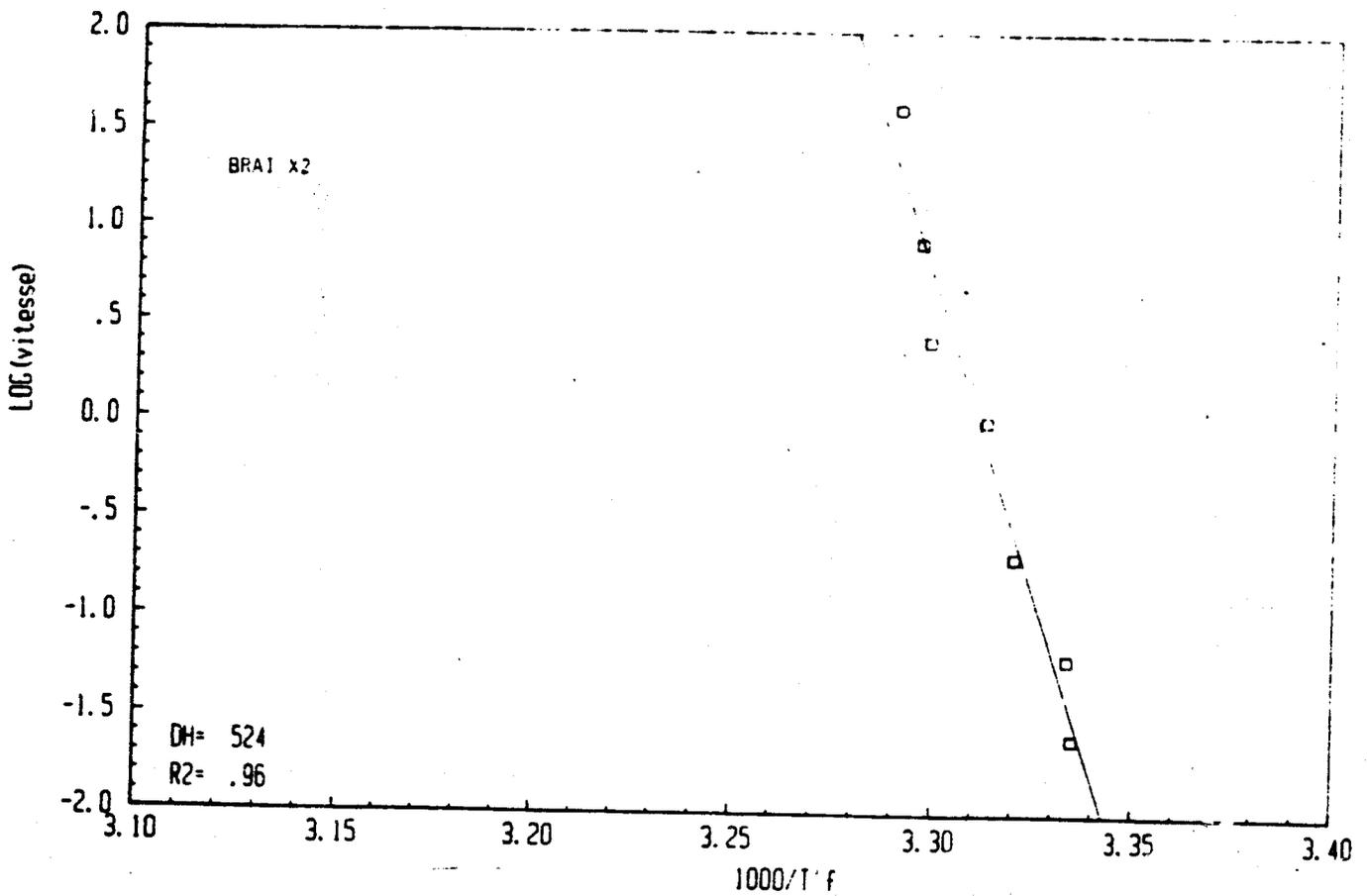
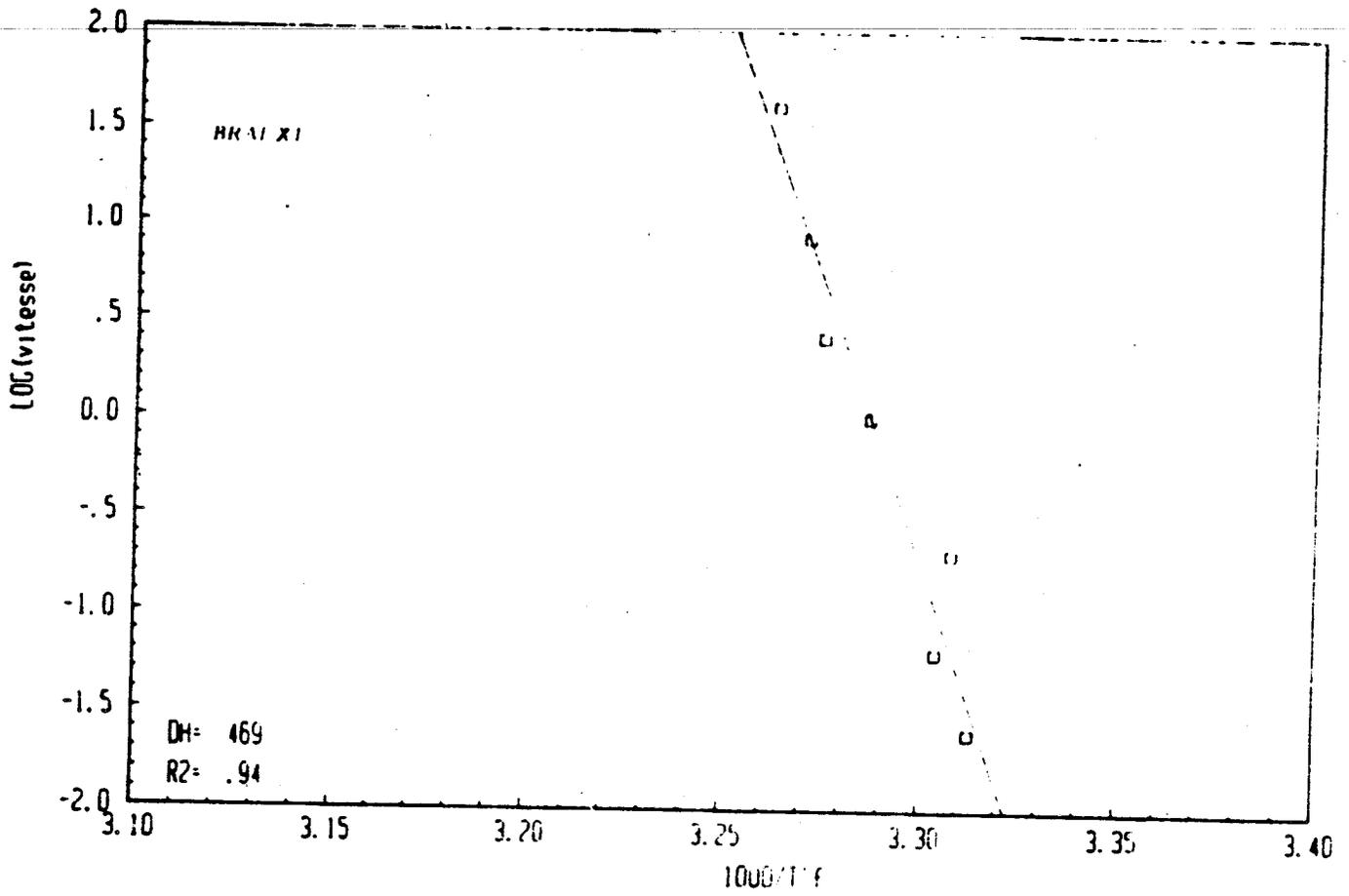


Fig. 43 : $\text{Log (vitesse)} = f (1000/T'f)$

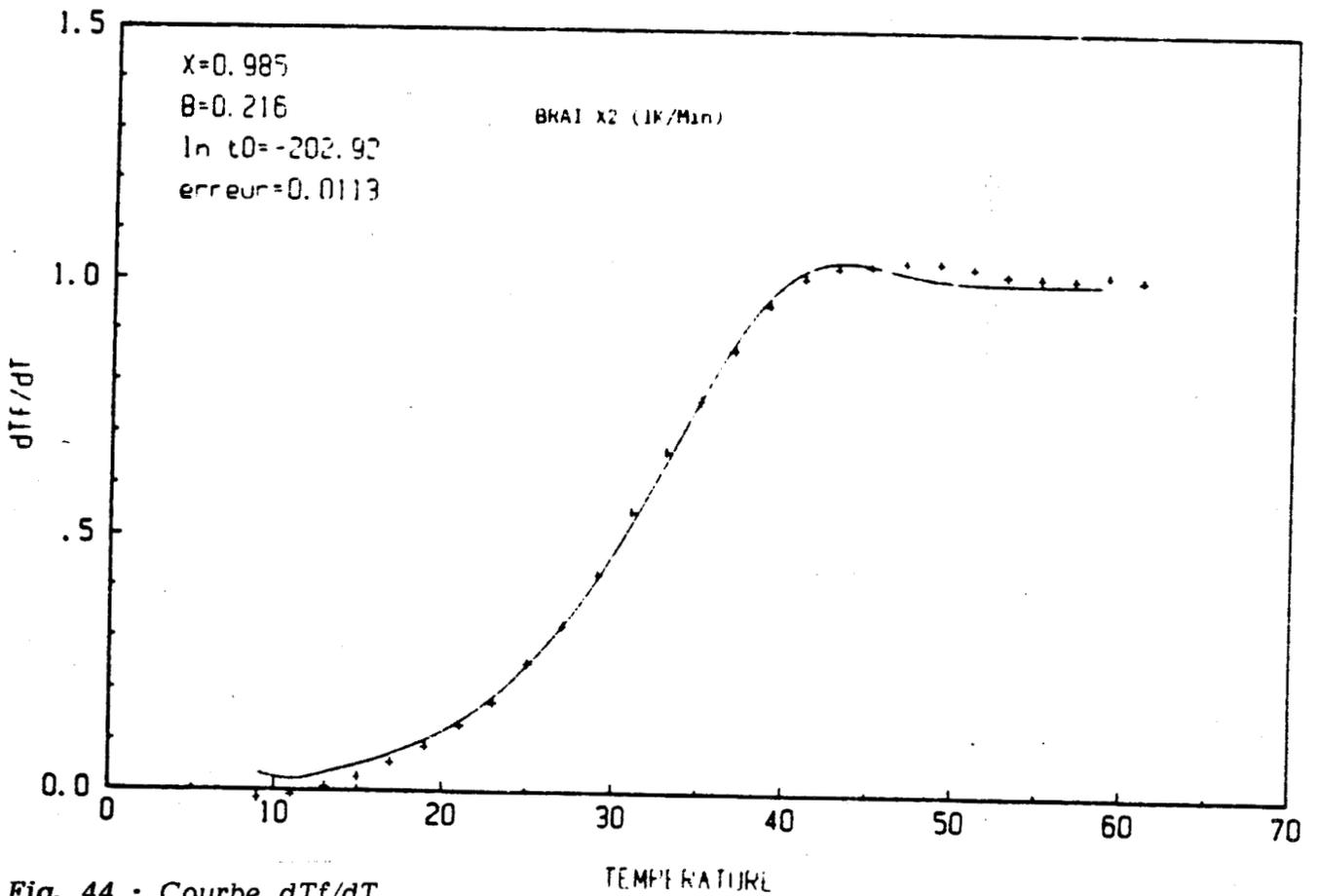
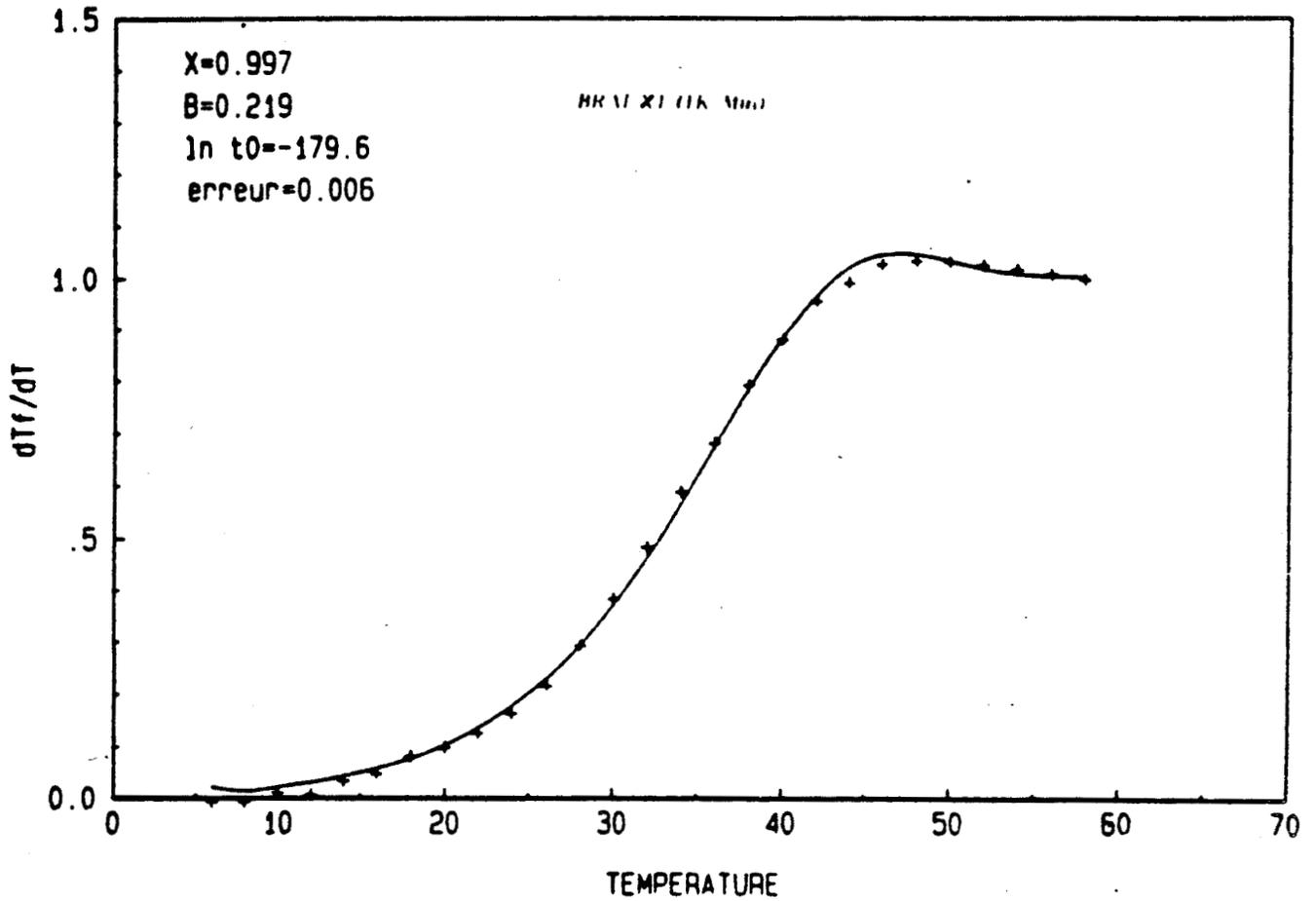


Fig. 44 : Courbe dTf/dT

| | X1 | X2 |
|---------------------|--------|---------|
| ΔH (KJ/mol) | 469 | 524 |
| X | 0.997 | 0.997 |
| β | 0.219 | 0.216 |
| $\ln \tau_0$ | -179.6 | -202.92 |
| E_a (KJ/mol) | 468 | 517 |

Tableau XIII : Caractéristiques de relaxation des brais X1 et X2 obtenues à 1K/min

Les valeurs de β sont identiques et proches de 0, indiquant une polydispersité assez élevée.

Le brai X1 possède une valeur d'énergie d'activation E_a sensiblement plus faible (468 kJ/mol au lieu de 517 pour X2). Ce brai présente donc des molécules relativement plus petites que le brai X2. Mais cette propriété peut être aussi liée à la sévérité du traitement thermique (128 minutes pour le four Micro-ondes et 245 minutes pour le four traditionnel) entraînant une valeur de E_a plus importante pour le brai X2 traité avec le four traditionnel.

I.6. Conclusion

L'étude de la maturation des brais à 405°C, au moyen des deux modes de chauffage, nous donne de très bons résultats par le premier plan d'expérience qui sont confirmés par la caractérisation physico-chimique des deux brais X1 et X2. L'analyse statistique de ce plan, nous montre que toutes les fonctions étudiées sur les différents brais traités, sont significatives. D'autre part, il nous démontre que les paramètres mode de chauffage et temps de contact jouent un rôle important sur les réactions de polycondensation. Les caractéristiques physico-chimiques mesurées sur les brais X1 et X2 confirment que le brai mûri par chauffage micro-ondes possède des propriétés rhéologiques, une aromaticité et une masse moléculaire moyenne au moins égales, si ce n'est supérieures, à celles mesurées sur le brai traité par voie classique.

II. DETERMINATION DES FACTEURS INFLUANT SUR LA VALEUR D'USAGE DES BRAIS TRAITES PAR CHAUFFAGE MICRO-ONDES ET PAR CHAUFFAGE CLASSIQUE

II.1. Matrice d'expériences et résultats

Dans le paragraphe I.1, nous avons présenté les 5 facteurs retenus qui nous semblaient pouvoir avoir une influence sur la maturation des brais. Nous avons également choisi le domaine expérimental de variation de ces facteurs. Nous avons enfin étudié le domaine de validité ou de signification des réponses mesurées sur les brais, après traitement de maturation. Il est maintenant nécessaire de déterminer si tous les facteurs retenus influent sur les propriétés du brai.

Pour cela, nous avons bâti un plan d'expérience fractionnaire du type 2^5 . La matrice d'expériences retenue est présentée dans le tableau XIV.

Les résultats des mesures par les différentes fonctions étudiées sont regroupés dans le tableau XV.

Ces résultats sont ensuite traités, et les modèles mathématiques rendant compte de nos 16 essais se trouvent sous la forme des tableaux XVI et XVII.

Le tableau XVI nous donne les modèles mathématiques de chaque fonction. Par exemple, le modèle mathématique donnant la fonction K.S. est le suivant :

$$\begin{aligned} K.S = & 82.78 - (1.72 \cdot A) + (0.66 \cdot B) + (1.41 \cdot C) + (2.22 \cdot E) \\ & - (0.72 \cdot A \cdot C) + (0.84 \cdot A \cdot D) - (0.53 \cdot B \cdot D) \end{aligned} \quad (18)$$

En remplaçant, dans l'équation (18) ci-dessus, les variables (A,B,C,D,E) par leur valeur respective (+1, -1, -1, -1, -1), on retrouve la valeur de la fonction K.S., pour l'expérience n° 1, donnée par le modèle qui est de 76.12. Le modèle retenu pour la fonction K.S. est très bon car la valeur expérimentale de cette fonction était de 76.

Sur ce même tableau, la valeur du coefficient pour chaque fonction, est associé à une valeur T. C'est le T de STUDENT qui mesure la validité de chaque coefficient. Si cette valeur est inférieure à 2 (en valeur absolue), le coefficient doit être rejeté car il n'est pas, dans ce cas, significatif.

Le tableau XVII nous donne le domaine de validité des différents modèles retenus.

L'écart type résiduel est la valeur qui nous sert à calculer l'écart type sur les coefficients. Un coefficient à 95% de chance d'avoir sa vraie valeur à ± 2 écarts types de la valeur calculée. Par exemple, le coefficient de la variable A pour la fonction K.S. a 95% de chances d'être compris dans l'intervalle

$$\begin{aligned} & - 1.72 - 0.234 < \text{coef. A [K.S]} < - 1.72 + 0.234 \\ \text{soit} & - 1.954 < \text{coef. A [K.S]} < - 1.486 \end{aligned}$$

Le coefficient de corrélation multiple est le coefficient de corrélation entre les valeurs expérimentales des différentes fonctions et les valeurs calculées par le modèle.

| <i>Expériences</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>E</i> |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 1 | + | - | - | - | - |
| 2 | - | + | - | - | - |
| 3 | - | - | + | - | - |
| 4 | + | + | + | - | - |
| 5 | - | - | - | + | - |
| 6 | + | + | - | + | - |
| 7 | + | - | + | + | - |
| 8 | - | + | + | + | - |
| 9 | - | - | - | - | + |
| 10 | + | + | - | - | + |
| 11 | + | - | + | - | + |
| 12 | - | + | + | - | + |
| 13 | + | - | - | + | + |
| 14 | - | + | - | + | + |
| 15 | - | - | + | + | + |
| 16 | + | + | + | + | + |

Tableau XIV : Matrice d'expérience

| N° d'Exp. | K.S | C.I.A | I.H.A | I.T | C.F.S | P1 | P2 | dM | R1 |
|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----|-----|------|------|
| 1 | 76 76 | 93.8 94.1 | 5.2 5.1 | 27.7 27.5 | 47.4 47.5 | 124 | 124 | 0 | 1747 |
| 2 | 82.5 82.5 | 101.1 100.8 | 4.8 4.8 | 28.7 28.4 | 48.9 48.8 | 130 | 132 | 0 | 1716 |
| 3 | 84.5 84.5 | 101.6 101.7 | 5.1 4.9 | 26.3 27.6 | 48.9 49.1 | 134 | 137 | 0 | 1718 |
| 4 | 80 81 | 98.6 98.5 | 6.0 6.0 | 30.4 30.2 | 49.1 49.2 | 132 | 132 | 1.10 | 1636 |
| 5 | 79 79 | 97 96.6 | 7.0 7.1 | 27.8 27.8 | 49.2 49.6 | 130 | 133 | 0 | 1809 |
| 6 | 79.5 79.5 | 97.4 97.2 | 8.1 8.1 | 31.0 30.7 | 49.8 49.8 | 133 | 160 | 0 | 1441 |
| 7 | 80 80 | 98.2 98 | 8.3 8.3 | 29.7 29.8 | 50.3 50.5 | 131 | 149 | 0 | 1816 |
| 8 | 83 83 | 103.1 102.9 | 8.1 8.1 | 29.9 30.5 | 50.7 50.9 | 136 | 154 | 1.20 | 1807 |
| 9 | 84 85 | 101.8 102.5 | 7.1 7.2 | 32.8 32.5 | 51 51.1 | 134 | 137 | 2.45 | 1615 |
| 10 | 83 83 | 101.4 101.4 | 7.6 7.9 | 33.3 33.3 | 51.2 51.3 | 135 | 136 | 4.30 | 1365 |
| 11 | 82.5 83 | 101.1 101.5 | 8.4 8.4 | 34.1 34.6 | 51.5 51.7 | 139 | 153 | 4.20 | 1357 |
| 12 | 91 91 | 110.2 110.5 | 8.3 8.3 | 35.1 34.8 | 53.8 53.9 | 146 | 149 | 5.10 | 1650 |
| 13 | 83 84 | 100.8 100.8 | 9.2 9.1 | 32.5 32.0 | 51.6 52 | 134 | 156 | 0 | 1403 |
| 14 | 84 84.5 | 102.3 102.5 | 10.2 10 | 33.2 33.1 | 52.3 52.2 | 135 | 167 | 3.3 | 1778 |
| 15 | 88 88 | 105.5 105.6 | 10.3 10.4 | 34.2 34.9 | 53.1 52.9 | 143 | 181 | 3.15 | 1749 |
| 16 | 84.5 85 | 103.5 103.6 | 10.7 10.6 | 35.0 35.1 | 52.7 52.9 | 143 | 174 | 2.00 | 1470 |

Tableau XV : Résultats expérimentaux

| variables | K.S | | C.I.A | | I.H.A | | I.T | | C.F.S | | P.L | | P.2 | | dM | | R.I | |
|-----------|-------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|---------|-------|
| | Coef. | T | Coef. | T | Coef. | T | Coef. | T | Coef. | T | Coef. | T | Coef. | T | Coef. | T | Coef. | T |
| A | -1.72 | -14.70 | -1.74 | -13.19 | 0.16 | 2.58 | | | | | -1.06 | -2.19 | | | | | -100.44 | -4.11 |
| B | 0.66 | 5.61 | 1.11 | 8.45 | 0.20 | 3.17 | 0.72 | 2.82 | 0.34 | 2.41 | 1.31 | 2.71 | | | 0.45 | 3.15 | | |
| C | 1.41 | 12.03 | 1.64 | 12.43 | 0.38 | 5.95 | 0.48 | 1.89 | 0.54 | 3.82 | 3.06 | 6.32 | 5.25 | 3.19 | 0.42 | 2.93 | | |
| D | | | | | 1.21 | 19.23 | | | 0.49 | 3.47 | | | 10.68 | 6.62 | -0.47 | -3.28 | | |
| E | 2.22 | 18.98 | 2.24 | 16.99 | 1.20 | 19.03 | 2.42 | 9.50 | 1.43 | 10.05 | 3.69 | 7.60 | 8.25 | 5.02 | 1.39 | 9.71 | -81.44 | -3.33 |
| AC | -0.72 | -6.15 | -0.64 | -4.84 | | | | | | | | | | | | | | |
| AD | 0.84 | 7.22 | 0.74 | 5.60 | | | | | | | | | | | -0.48 | -3.37 | | |
| AI | | | | | -0.16 | -2.58 | | | | | | | | | | | -49.19 | -2.01 |
| BC | | | | | | | | | | | | | -3.5 | -2.13 | | | | |
| BD | -0.53 | -4.54 | -0.51 | -3.89 | | | | | | | | | | | | | | |
| CE | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| DE | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| T cons. | 82.78 | | 101.09 | | 7.78 | | 31.36 | | 50.72 | | 134.94 | | 148.38 | | 1.68 | | 1629.81 | |

| validité | K.S | C.I.A | I.H.A | I.T | C.F.S | P1 | P2 | \bar{dM} | R1 |
|---------------|--------|--------|--------|-------|--------------|-------|-------|------------|------|
| Ec. Typ. Res. | 0.468 | 0.527 | 0.252 | 1.018 | 0.569 | 1.939 | 6.575 | 0.572 | 97.8 |
| Coef. cor.mul | 0.995 | 0.995 | 0.994 | 0.946 | 0.961 | 0.959 | 0.940 | 0.971 | 0.85 |
| F intrinséque | 123.26 | 108.37 | 131.78 | 33.94 | 33.38 | 22.93 | 20.93 | 24.37 | 10.6 |
| Ec. Typ. Coe. | 0.117 | 0.132 | 0.063 | 0.255 | 0.142 | 0.485 | 1.644 | 0.143 | 24.4 |

Tableau XVII : Effets du plan d'experience - validité des modeles mathématique

La valeur de F intrinsèque est le rapport de la variance expliquée par le modèle sur la variance résiduelle. Sa valeur élevée montre que globalement le modèle est très hautement significatif ($> 99,9\%$).

II.2. Interprétation du plan d'expérience

Les facteurs significatifs sont classés, sur la figure 45, selon leur importance relative en prenant comme critère la valeur de T en valeur absolue, dont la valeur augmente en fonction de l'influence croissante du paramètre.

Nous allons faire l'interprétation suivant chaque fonction.

II.2. a. K.S.

- Les facteurs, post-maturation, E' , et temps de séjour, C , ont une influence significative, importante et positive.
- Le facteur mode de chauffage, A , a une influence importante, mais négative.

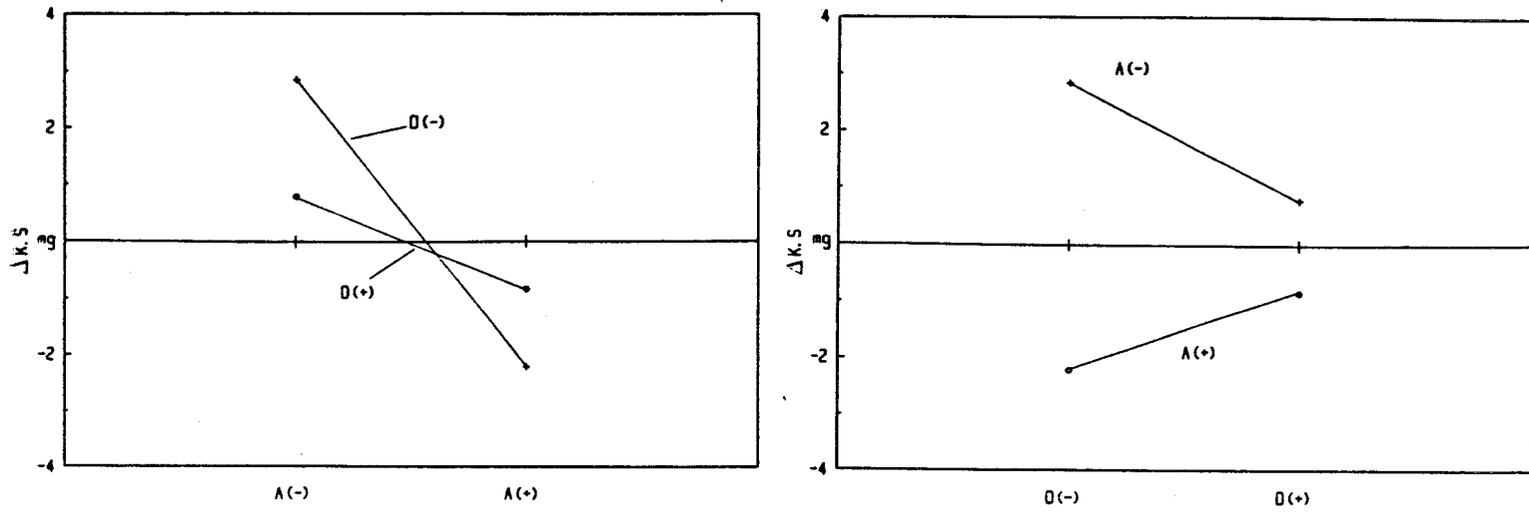
L'influence des facteurs E et C sur la fonction $K.S.$ est assez évidente. En effet, une post-maturation sous une pression de 3 bars ou le fait d'augmenter le temps de contact lors de la maturation, favoriseront les réactions de polycondensation et de ce fait augmenteront le point de ramollissement du brai.

Par contre, il est intéressant de noter que le passage du four micro-ondes au four traditionnel joue sur le point de ramollissement (nous aurons une diminution du $K.S.$ de 2×1.72 , soit presque 3.5°C).

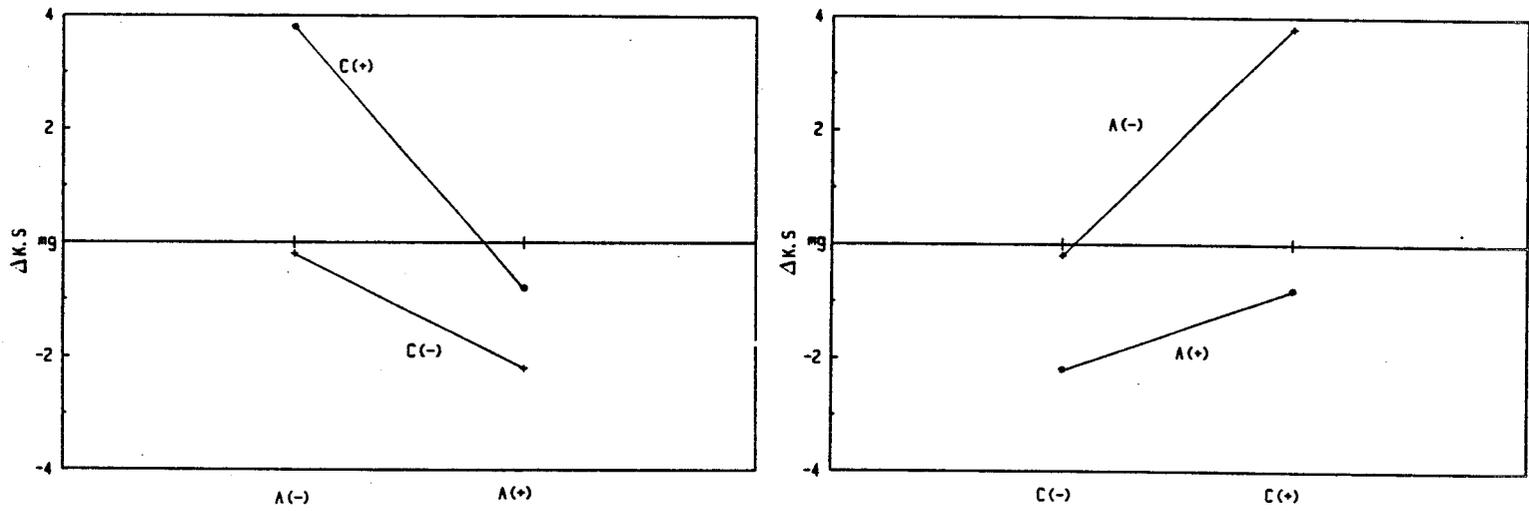
- L'interaction AD est plus probable que les interactions AC ou BD , bien que l'interaction AC soit le plus significatif, les effets A et C étant significatifs.

Nous allons examiner plus en détail ces interactions. Les effets de ces dernières sont représentées graphiquement sur la figure 46.

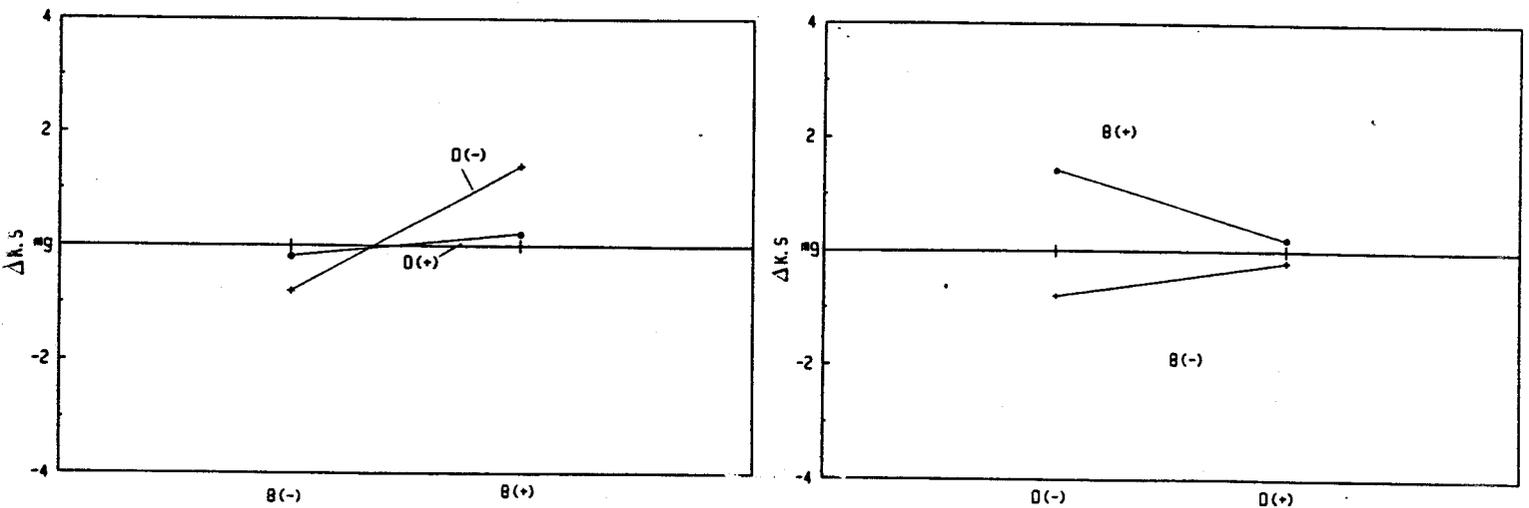
L'augmentation du pourcentage de noir de carbone présent dans le brai ou plus exactement l'ajout de particules de noir de carbone dans le brai entraîne une diminution du point de ramollissement $K.S.$ pour le four micro-ondes. En revanche, pour le four électrique, l'ajout du noir de carbone augmente le point de ramollissement $K.S.$ du brai.



Interaction AD (Mode de chauffage - Noir de carbone)



Interaction AC (Mode de chauffage - Temps de séjour)



Interaction BD (Temperature de maturation - Noir de carbone)

Fig. 46 : Effet des interactions sur la variation $\Delta K.S.$ du point de ramollissement K.S. par rapport à la moyenne générale mg (82.78).

L'augmentation du temps de séjour entraîne une forte augmentation du point de ramollissement K.S. dans le cas de la maturation au moyen du four micro-ondes. Par contre, avec le four électrique, l'augmentation de ce temps entraîne une plus faible variation positive du point de ramollissement.

L'ajout de particules de noir de carbone dans le brai entraîne une augmentation sensible du point de ramollissement K.S. dans le cas d'une maturation à la température de 395°C. En revanche, pour une maturation à la température de 405°C, l'ajout de noir de carbone diminue fortement le K.S.

Grâce aux modèles mathématiques, nous pouvons chercher les optimums des fonctions étudiées.

Pour obtenir, par exemple, un brai présentant un faible point de ramollissement K.S., on doit travailler dans les conditions suivantes : A(+) C(-) D(-) B(-), c'est à dire qu'il faut faire la maturation avec le four électrique, avec un temps de séjour de 60 minutes, à la température de 395°C, sans ajout de particules de noir de carbone.

Par contre, pour obtenir une réponse K.S. maximum, les conditions expérimentales doivent être choisies : A(-) C(+) D(-) B(+), c'est à dire une maturation par micro-ondes à 405°C, avec un temps de contact de 60 minutes et sans ajout de particules de noir de carbone. Nous avons volontairement laissé de côté l'influence de la post-maturation qui est évidente.

II.2. b. C.I.A.

Cette fonction étant aussi une mesure du point de ramollissement, nous avons les mêmes interprétations que pour le K.S.

II.2. c. I.H.A.

- Les paramètres ajout de noir de carbone, D, et post-maturation, E, ont une influence hautement significative, et positive.

- Les autres paramètres, A, B et C, ont une influence plus faible et positive.

Les résines α (ou I.H.A.), au cours d'une maturation, augmentent avec le taux d'avancement des réactions de polycondensation. En effet, elles sont réparties en deux groupes. Les résines α primaires, qui sont présentes au départ dans le goudron,

se forment au cours du processus de cokéfaction. Les résines α secondaires, quant à elles, apparaissent lors de traitement thermique à une température supérieure à 350°C. Plus la maturation est avancée, c'est à dire dans le cas du niveau supérieur pour les paramètres B,C,E, et plus le taux en résines α sera important.

Le fait d'ajouter au brai des particules de noir de carbone, entraîne une augmentation des I.H.A. En effet, ces particules ayant une morphologie voisine des résines α primaires, sont insolubles dans l'huile anthracénique et viennent augmenter la teneur en résines α

- L'interaction AE est à la limite de la signification et a une influence négative. Sur le graphique (Fig. 47), se trouve représentée cette interaction.

Dans le cas d'une maturation simple, sans post-maturation, le passage du four micro-ondes au four électrique entraîne une augmentation de la teneur en résines α . En revanche, lorsque l'on fait subir au brai une post-maturation, le passage du four micro-ondes au four électrique n'a aucun effet significatif sur le taux en I.H.A.

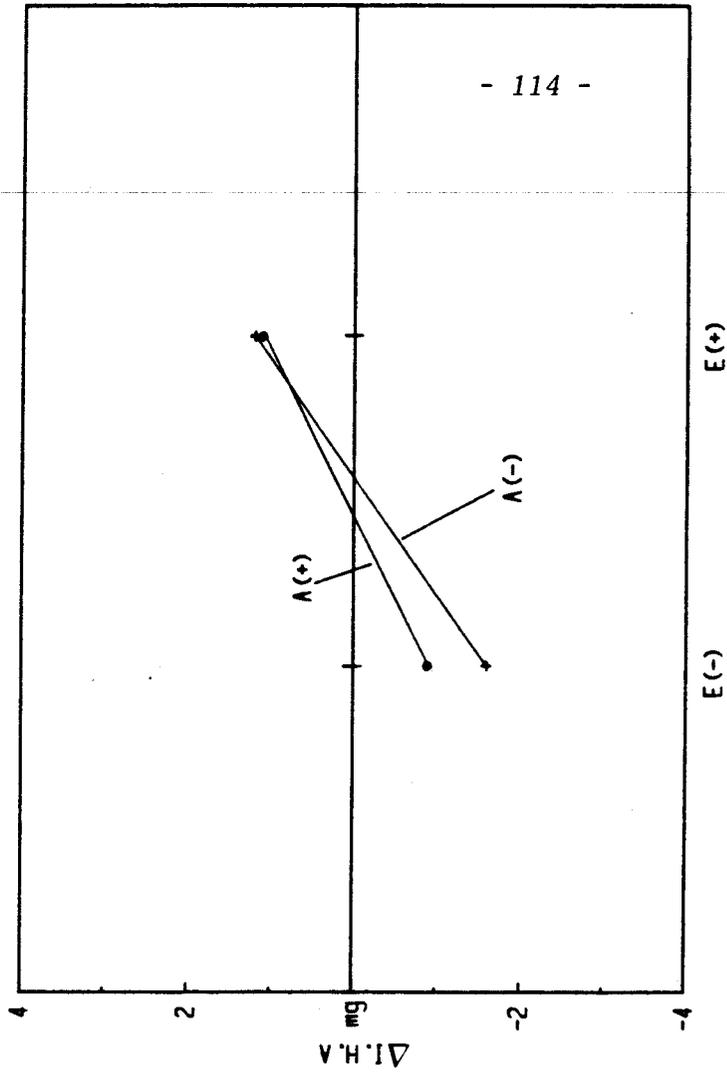
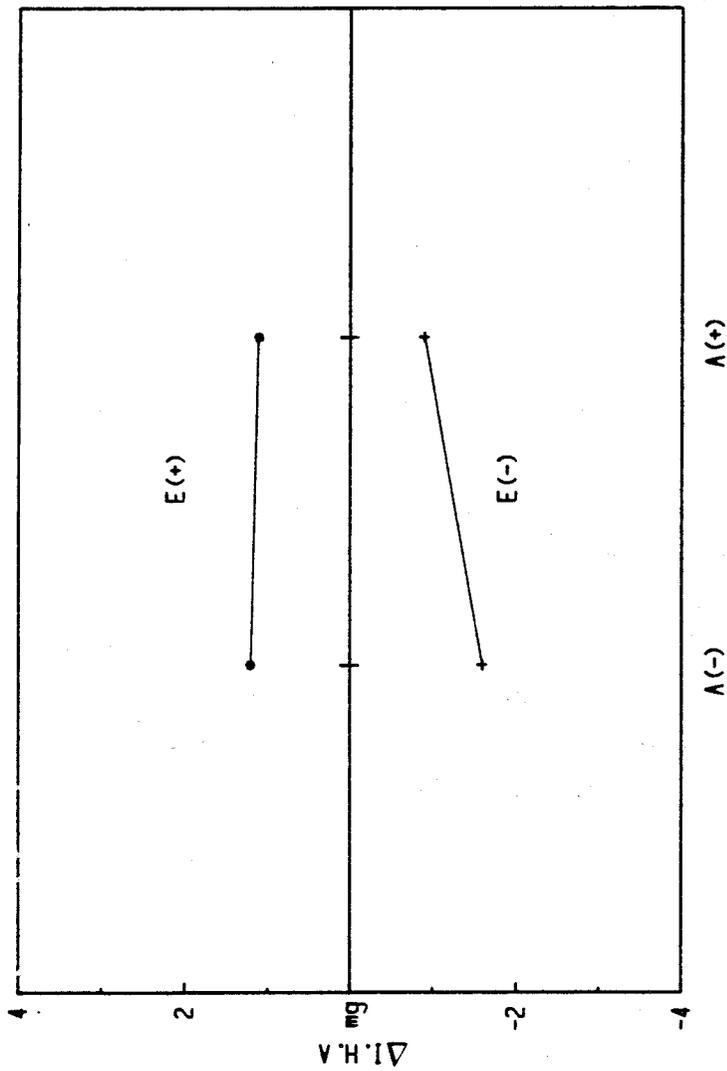
Pour obtenir un taux en I.H.A. minimum, il faudra donc travailler avec les conditions suivantes : A(-) E(-), c'est à dire maturer avec le four micro-ondes, sans post-maturation.

Pour obtenir un taux en I.H.A. maximum, il faudra réunir les conditions suivantes : A(-) E(+), c'est à dire travailler avec le four micro-ondes, avec le niveau supérieur des paramètres B, C, D et faire subir un brai, ainsi traité, une post-maturation.

II.2. d. I.T.

- Le paramètre post-maturation, E, a une influence très significative et positive.
- Les paramètres température de maturation, B, et temps de séjour, C, ont une influence plus faible et positive.

Cette teneur en insoluble dans le toluène est très sensible à la sévérité du traitement thermique. Ce qui explique qu'une post-maturation influe très nettement sur la fonction I.T. De plus, une température élevée B(+), et un temps de séjour long C(+), augmentera, pour les mêmes raisons, la teneur en I.T. du brai.



Interaction AE (Mode de chauffage - post-maturation)

Fig. 47 : Effet de l'interaction AE sur la variation Δ I.H.A. de la teneur en résines par rapport à la moyenne générale mg (7.78).

II.2. e. C.F.S.

- Le paramètre post-maturation, E, a une influence significative et positive sur cette fonction.
- Les paramètres température, B, temps de séjour, C, et ajout de noir de carbone, D, ont une influence significative, plus faible et toujours positive.

Les traitements thermiques de maturation augmentent globalement l'aromaticité du brai et donc sa teneur en carbone fixe mesurée par la méthode S.E.R.S. Ce qui explique l'influence positive de la post-maturation, de la température et du temps de séjour sur le C.F.S.

L'ajout de 2% de particules de noir de carbone dans le brai, avant les traitements thermiques, augmente le C.F.S. d'une valeur de $(0,98\% \pm 0,28)$, augmentation qui entre dans le domaine d'incertitude de la fonction considérée, donc assez peu significative ($\sigma_{\text{exp total C.F.S.}} = 0.48$).

II.2. f. P1

- Les paramètres post-maturation, E, et temps de séjour, C, ont une influence significative et positive.
- Le paramètre température, B, a une influence sur la fonction P1 plus faible et positive.
- Le paramètre mode de chauffage, A, a une influence sur P1, plus faible et négative.

Lors de la mesure de l'affinité brai-coke, on caractérise la pénétration d'une goutte de brai sur un lit de coke par une température P1, qui est en fait la valeur théorique du début de pénétration. Cette valeur est en fait fonction du point de ramollissement du brai K.S. Donc elle sera influencée par la température du traitement de maturation, par le temps de séjour à cette température et par le fait de faire subir au brai une post-maturation. L'incidence du passage du four micro-ondes au four traditionnel est la même que pour le K.S. (diminution de 2×1.06 , soit de 2°C , de la valeur de P1).

- L'interaction C.E a une influence négative sur la valeur de P1. Nous avons représenté, sur la figure 48, son effet sur la réponse considérée.

Lorsque l'on fait subir au brai une simple maturation, l'augmentation du temps de séjour entraîne une variation croissante de P1. Si on applique au brai, une post-maturation, l'augmentation du temps de séjour aura une influence positive beaucoup plus importante sur P1.

II.2. g. P2

- Le paramètre noir de carbone, D, a une influence sur P2, très significative et positive.

- Les paramètres temps de séjour, C, et post-maturation, E, ont une influence plus faible et positive.

La valeur P2, mesurée lors du test d'affinité brai-coke, est la température à laquelle la goutte de brai disparaît totalement dans le lit de coke. Le degré d'avancement de la réaction de maturation et le fait de faire subir au brai une post-maturation, jouent un rôle important sur l'écoulement du brai dans un réseau poreux. Ce dernier aura tendance à pénétrer et disparaître dans le coke plus tardivement, et dans ce cas la valeur de P2 sera plus grande.

Le fait de rajouter des particules de noir de carbone dans le brai, avant son traitement thermique, augmente la viscosité du milieu. Mais, il semble qu'elles jouent sur la réactivité des molécules, puisque, dans ce cas, nous avons une influence très marquée de ce paramètre sur la valeur de P2. Une deuxième hypothèse possible serait le rôle joué par ces particules en tant que sites de nucléation, facilitant alors la croissance cristalline, entraînant la formation d'entités de masse moléculaire plus élevée et donc moins mobiles lors de l'écoulement du brai dans le réseau poreux. Nous aurions aussi dans ce cas, un retard à l'écoulement et une disparition de la goutte de brai qui se ferait plus tardivement et donc une valeur de P2 supérieure.

- L'interaction BC est significative et a une influence sur P2 négative. La représentation graphique de son effet sur P2 est représentée sur la Figure 49.

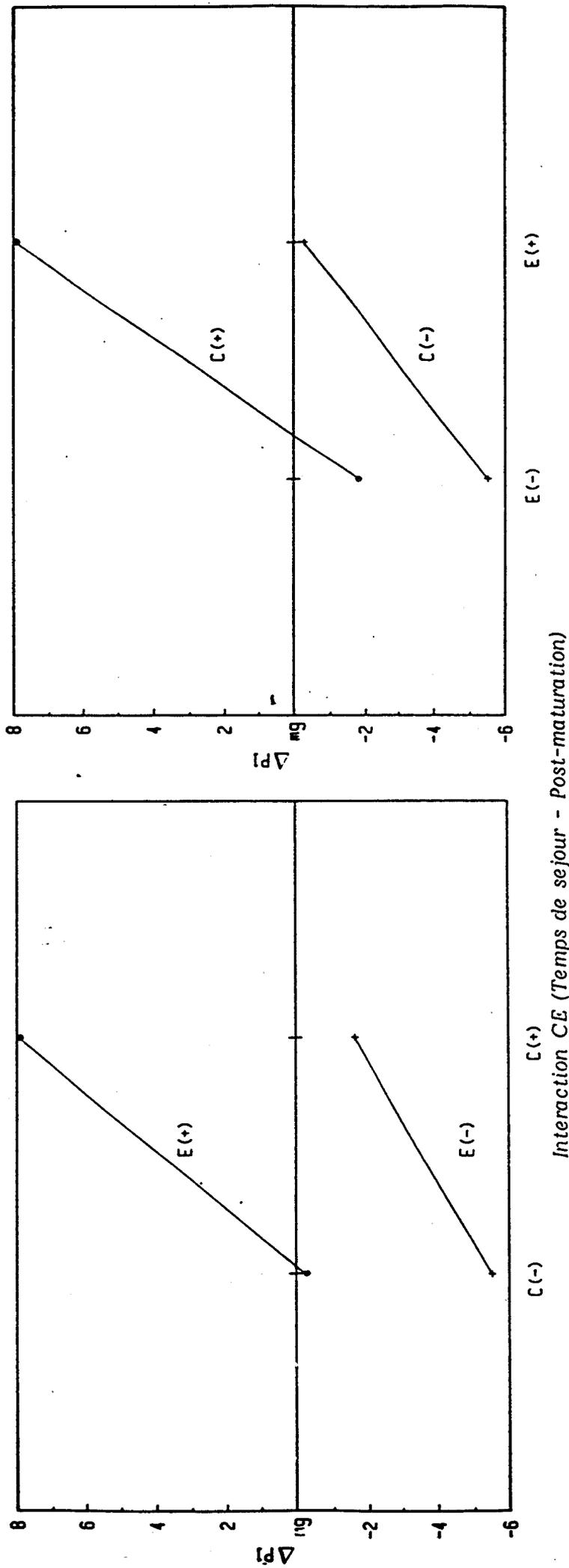
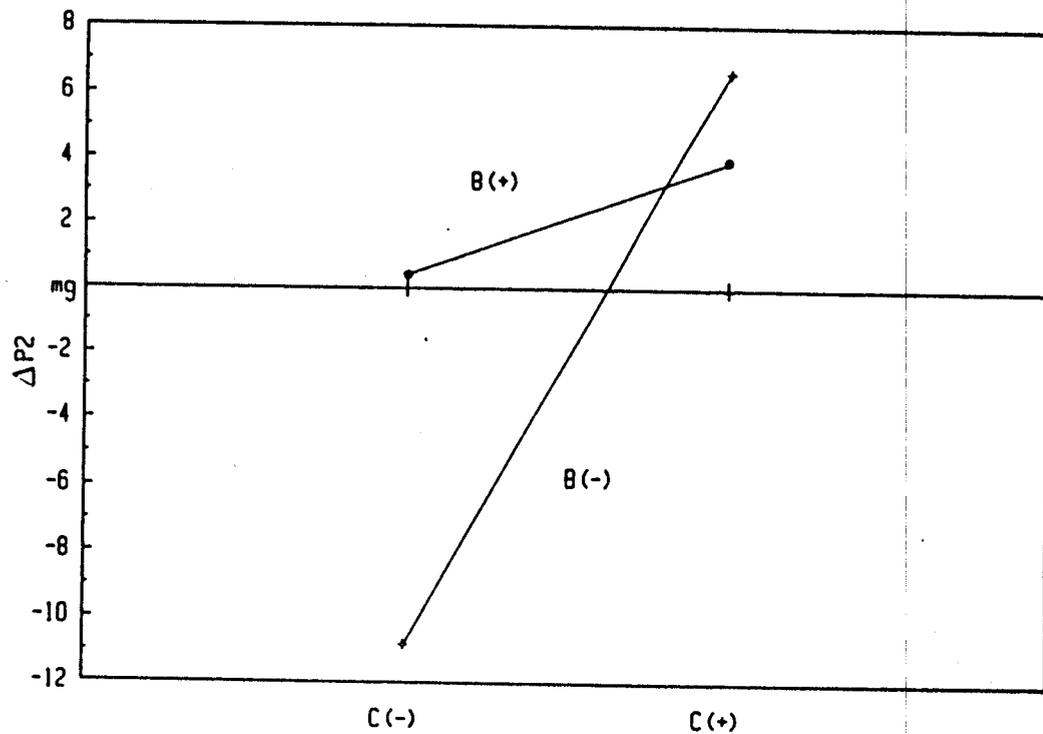
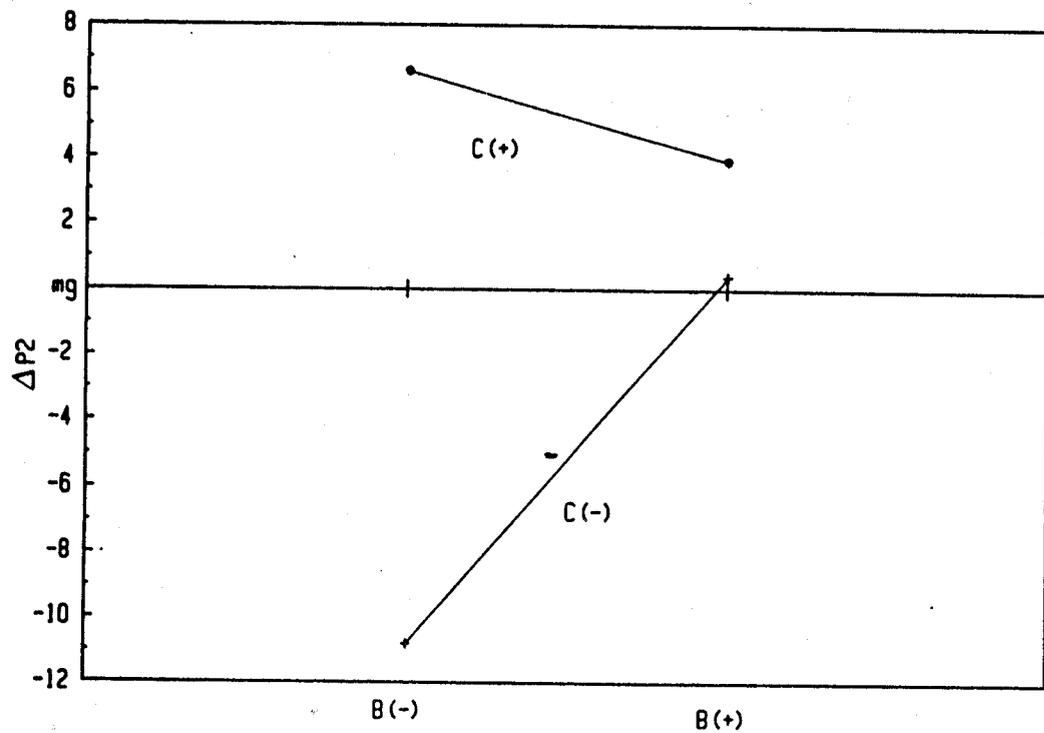


Fig. 48 : Effet de l'interaction CE sur la variation ΔPI de la température théorique PI par rapport à la moyenne générale mg (134.94).



Interaction BC (Temperature - Temps de sejour)

Fig. 49 : Effet de l'interaction BC sur la variation $\Delta P2$ de la température

P2 par rapport à la moyenne générale mg (148.38).

L'augmentation du temps de contact à la température de maturation de 395°C, entraîne une augmentation très importante de la valeur de P2. Par contre, à la température de 405°C, entraîne une augmentation plus faible de P2.

Pour obtenir un brai présentant une faible valeur de P2, on doit travailler avec les valeurs suivantes: B(-) C(-), c'est à dire une maturation à 395°C pendant un temps de séjour soit de 30 minutes pour le four micro-ondes, soit de 60 minutes pour le four classique. Par contre, pour obtenir une valeur maximum de P2, il faut travailler dans les conditions suivantes : B(-) C(+) D(+), c'est à dire une maturation à 395°C pendant un temps de séjour de 60 minutes pour le four micro-ondes ou un temps de contact de 120 minutes avec le four classique, avec un ajout préalable de noir de carbone dans le brai.

II.2. h. \overline{dM}

- Le paramètre post-maturation, E, a une influence significative et positive sur la fonction \overline{dM} .
- Les paramètres B et C ont une influence significative plus faible, mais toujours positive.
- Le paramètre D, a une influence plus faible mais négative sur \overline{dM} .

Cette nouvelle fonction représente le diamètre moyen des particules de mésophase qui se sont formées lors du traitement de maturation. Cette nouvelle phase a été observée par microscopie optique. Plus le traitement de maturation est important (température élevée ou temps de séjour important) et plus cette valeur sera grande. Ce qui explique l'influence des paramètres E,B,C.

Le fait de rajouter des particules de noir de carbone dans le brai avant son traitement de maturation, joue sur la taille de la mésophase. En effet, elles sont repoussées à la surface de ces dernières lors de leur croissance et empêchent la coalescence de ces sphères anisotropiques. Ceci va donc se traduire par une diminution de la taille de cette nouvelle phase cristal-liquide et donc une diminution de \overline{dM} .

- Les interactions AD et DE jouent un rôle sur la réponse \overline{dM} . Leurs effets sont représentés schématiquement sur la Figure 50.

L'ajout de particules de noir de carbone dans le brai avant maturation avec le four micro-ondes, entraîne une légère augmentation de la taille de la mésophase. Par contre, cet ajout pour la maturation avec le four classique, entraîne une diminution de la taille de la mésophase.

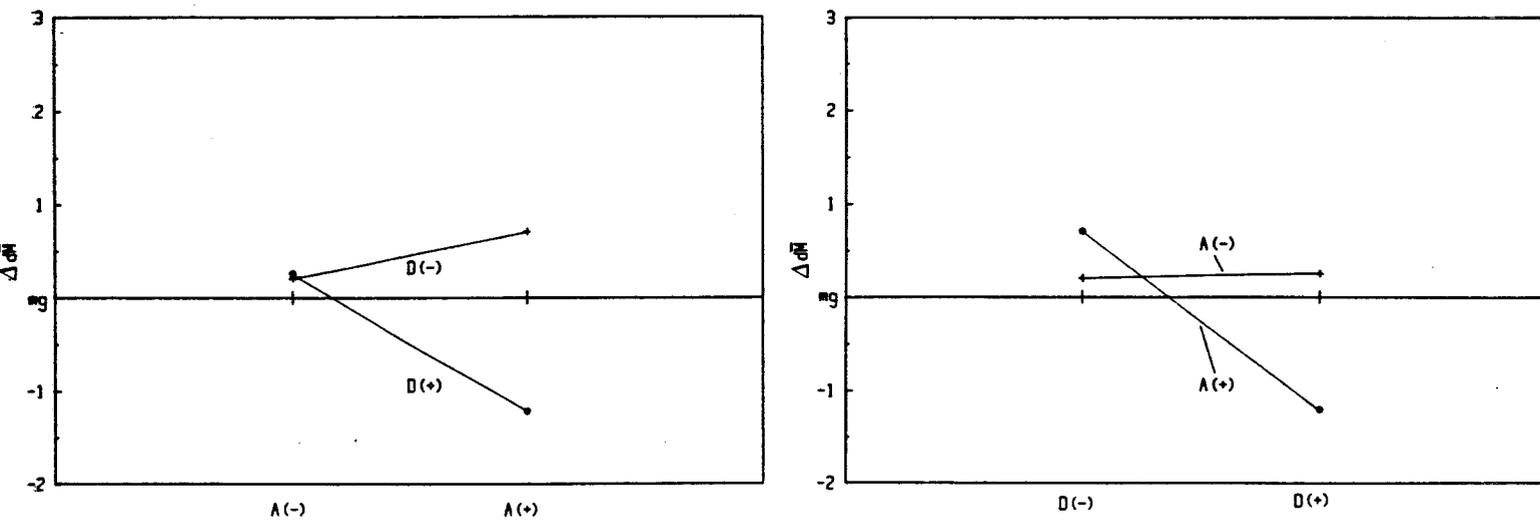
L'ajout de noir de carbone avant maturation, ne joue aucun effet significatif dans notre domaine expérimental sur la taille de la mésophase. Par contre, le fait de pratiquer une post-maturation sur le brai, diminue fortement la taille de la mésophase lorsque l'on ajoute des particules de noir de carbone.

La valeur de \overline{dM} sera minimum lorsque l'on travaille dans les conditions suivantes: D(-) E(-) A(-), c'est à dire lorsque l'on mature avec le four micro-ondes, un brai, sans ajout de particules de noir de carbone. Cette valeur sera maximum lorsque l'on travaille avec les paramètres suivants: D(-) E(+) A(+), c'est à dire lorsque l'on a mûri un brai seul avec le four électrique et qu'on lui a fait subir une post-maturation.

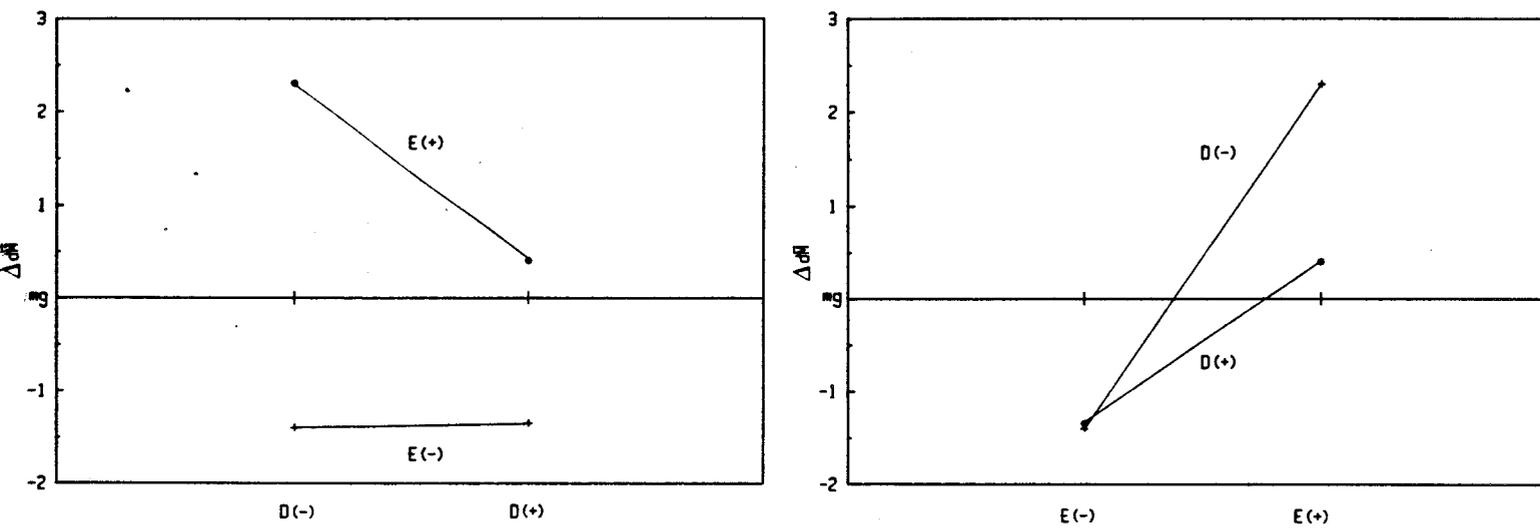
Si l'on compare les expériences n° 10 et 12, ainsi que celles numérotées 13 et 15, nous pouvons remarquer le rôle joué par une première maturation par micro-ondes, lorsque l'on fait subir au brai une post-maturation. En effet, les temps de contact et la température utilisés étant identiques, les propriétés physico-chimiques des brais, traités d'abord par micro-ondes, sont supérieures à celles des brais traités par voie classique. De plus, ce traitement favorise la formation d'entités pré-mésophasiques: après une post-maturation, le brai possède des mésophases de plus grand diamètre et en plus grande proportion. Pour ce nouveau traitement thermique par pertes diélectriques, nous pouvons parler d'initiation de réactions de polycondensation qui se traduit par une plus grande formation de radicaux libres favorisant la nucléation de la mésophase pendant un traitement thermique complémentaire.

II.2. i.R1

- Le paramètre mode de chauffage, A, a une influence importante négative.



Interaction AD (Mode de chauffage - Noir de carbone)



Interaction DE (Noir de carbone - Post-maturation)

Fig. 50 : Effets des interactions AD et DE sur la variation $\Delta \overline{dM}$ du diamètre moyen dM par rapport à la moyenne générale $m\overline{g}$ (1.68).

- Le paramètre post-maturation influe plus faiblement sur R1 et cette influence est négative.

Dans la deuxième partie de notre thèse, nous avons vu que, lorsque l'on maturait un brai, la valeur de R1 diminuait, c'est à dire que l'on favorisait la structuration du brai. Cette propriété étant vraie en l'absence de toute réaction de craquage. Donc une post-maturation, n'entraînant pas ces réactions parasites, favorise la structuration du brai.

Il est intéressant de noter que le passage du four micro-ondes au four traditionnel entraîne une diminution de R1. Ceci peut s'expliquer par le fait que les temps de séjour sont plus long pour le deuxième cas.

- L'interaction AE a une influence sur la valeur de R1, celle-ci étant négative. Elle est représentée sur la Figure 51 .

Le passage du four micro-ondes au four traditionnel, pour une maturation, diminue la valeur de R1 et donc augmente la structuration du brai. Par contre, ce passage diminue fortement la valeur de R1 lorsque l'on fait subir au brai traité une post-maturation.

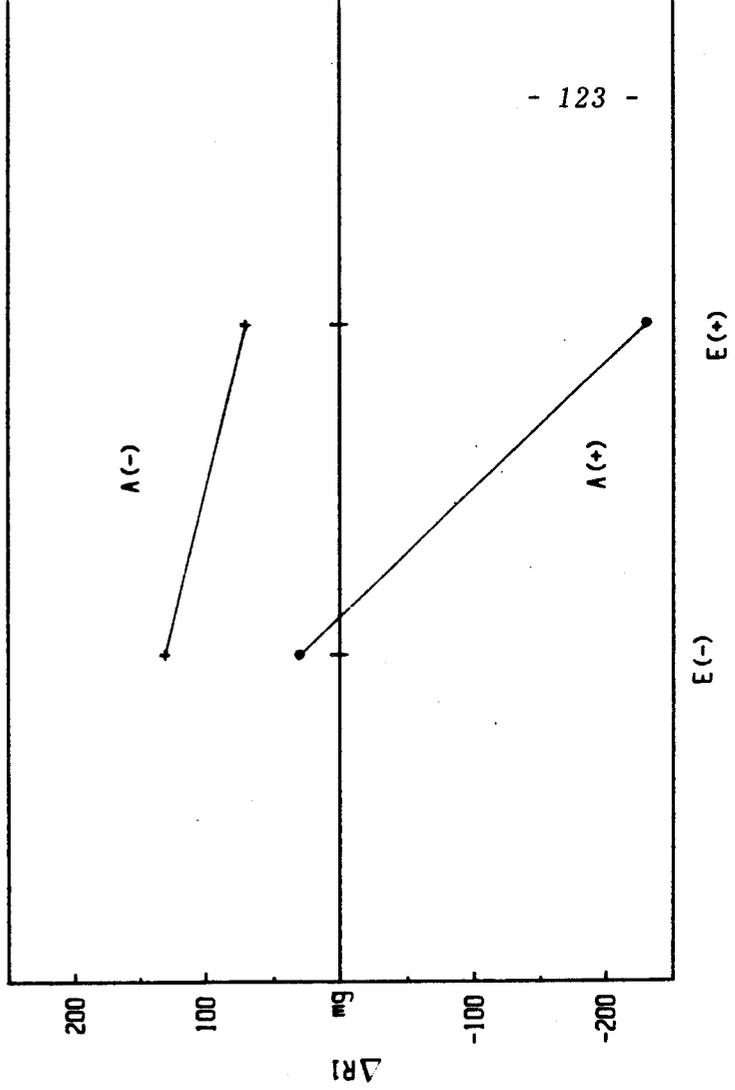
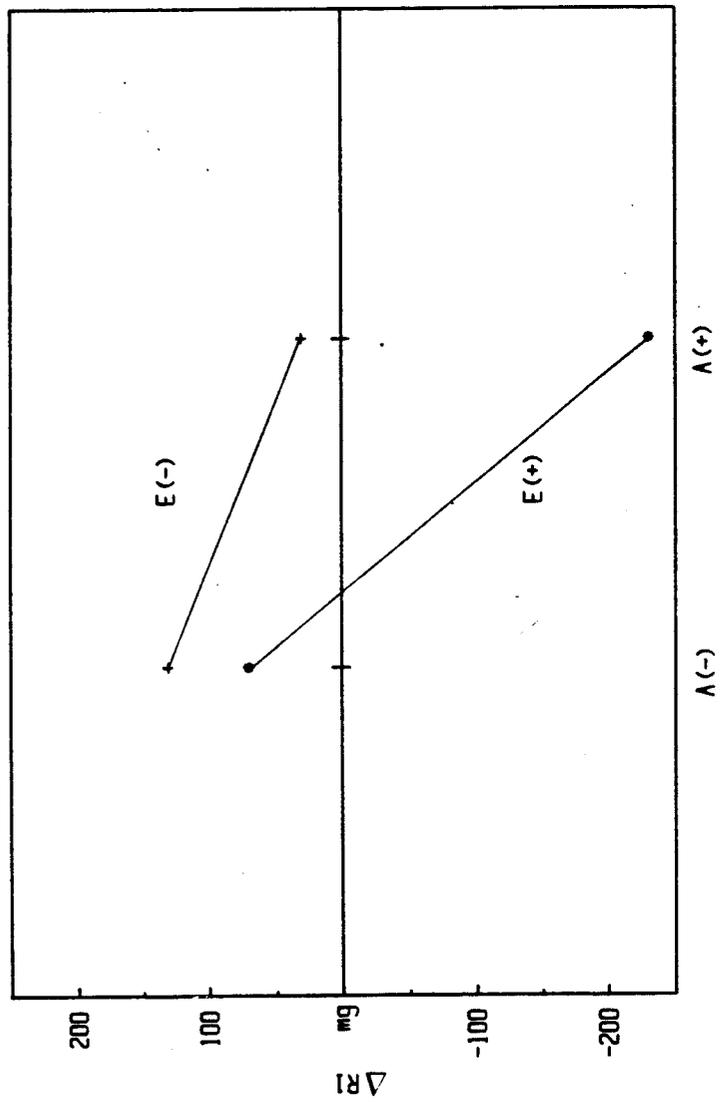
La valeur R1 sera minimum si l'on opère dans les conditions suivantes: A(+) E(+), c'est à dire mûré avec le four classique dans un premier temps le brai, puis lui faire subir une post-maturation. Cette valeur sera maximum pour les conditions suivantes: A(-) E(-), c'est à dire une maturation unique du brai avec le four micro-ondes.

II.3. Interprétation des résultats

Tous les facteurs retenus sont significatifs et ont une influence plus ou moins grande sur chaque fonction considérée. Le facteur post-maturation E ayant évidemment une influence importante. Les traitements thermiques de maturation, au moyen du four micro-ondes, jouent un rôle important en ce qui concerne les fonctions K.S, C.I.A, I.H.A, P1, \overline{dM} et R1.

Ils favorisent:

- une augmentation du point de ramollissement K.S ou C.I.A.



Interaction AE (Mode de chauffage - Post-maturation)

Fig. 51 : Effet de l'interaction AE sur la variation $\Delta R1$ de l'indice Raman R1 par rapport à la moyenne générale mg (1629.81)

- une diminution de celui-ci, lorsque l'on ajoute du noir de carbone au brai, à la température de maturation de 405°C.
- une forte augmentation du K.S lorsque l'on augmente le temps de séjour
- une évolution normale de la teneur en I.H.A.
- une augmentation de la valeur de P1.
- une diminution du retard à l'écoulement (P2-P1).
- une légère augmentation de la taille de la mésophase lorsque l'on a rajouté au brai du noir de carbone.
- une diminution de la structuration du brai.

Pour entreprendre une étude plus approfondie de la formation de la mésophase, au cours de la maturation avec le four micro-ondes, nous avons réalisé les expériences supplémentaires décrites dans le tableau XVIII. Les expériences 21, 22, 23, 24 ont été réalisées au moyen du four micro-ondes, à la température de 415°C. Les résultats obtenues pour les différentes fonctions analysées sont regroupées dans le tableau XIX.

Sur les Figures 52 et 53, nous avons représenté l'évolution du taux en I.H.A pour le traitement thermique par micro-ondes aux températures de 395, 405 et 415°C, en fonction du temps de séjour. Sur la Figure 52 sont représentés les échantillons ne comportant pas de noir de carbone. Sur la deuxième figure, les échantillons retenus ont subi un ajout de particules de noir de carbone avant leur traitement thermique. Nous pouvons remarquer sur ces figures une vitesse de formation de particules insolubles dans l'huile anthracénique plus rapide en présence de particules de noir de carbone. Ceci est en accord avec les observations faites par YAMADA (13). En effet, il montre que le fait d'ajouter des particules de noir de carbone abaisse la valeur de l'énergie d'activation E_a de la réaction de formation de la mésophase.

| <i>Experience</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>C</i> | <i>D</i> | <i>E</i> |
|-------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 17 | - | + | + | - | - |
| 18 | - | - | - | - | - |
| 19 | - | - | + | + | - |
| 20 | - | + | - | + | - |
| 21 | - | 415 | - | - | - |
| 22 | - | 415 | + | - | - |
| 23 | - | 415 | - | + | - |
| 24 | - | 415 | + | + | - |

Tableau XVIII : Matrice d'experience

| N°d'experience | K.S | C.I.A | I.H.A | I.T | C.F.S | P1 | P2 | dM | R1 |
|----------------|-----------|-------------|---------|-----------|-----------|-----|-----|-----|------|
| 17 | 85.5 86 | 105.5 104.8 | 5.4 5.5 | 30.3 29.8 | 50.5 50.3 | 137 | 139 | 0 | 1653 |
| 18 | 79 79 | 95.1 95.1 | 4.4 4.4 | 26.5 25.8 | 47.6 47.7 | 126 | 127 | 0 | 1636 |
| 19 | 82 81 | 100.0 100.2 | 7.7 7.6 | 28.9 30.1 | 50.2 50.4 | 136 | 160 | 0 | 1550 |
| 20 | 79 80 | 97.1 96.4 | 7.4 7.5 | 29.5 29.6 | 49.5 49.4 | 128 | 130 | 1 | 1784 |
| 21 | 81.5 82 | 97.7 97.3 | 5.2 5.2 | 27.5 27.9 | 48.1 48.5 | 127 | 128 | 0 | 1667 |
| 22 | 91.5 92 | 111.1 110.9 | 6.3 6.2 | 32.0 31.9 | 52.3 52.1 | 143 | 144 | 2.2 | 1647 |
| 23 | 80 81 | 98.4 98.4 | 7.7 7.6 | 29.6 28.9 | 49.6 49.6 | 132 | 146 | 0 | 1716 |
| 24 | 82.5 82.5 | 101.1 101 | 8.9 8.5 | 31.9 31.9 | 50.9 50.8 | 142 | 156 | 0 | 1486 |

Tableau XIX : Résultats expérimentaux

Fig. 52 : Evolution de l'I.H.A

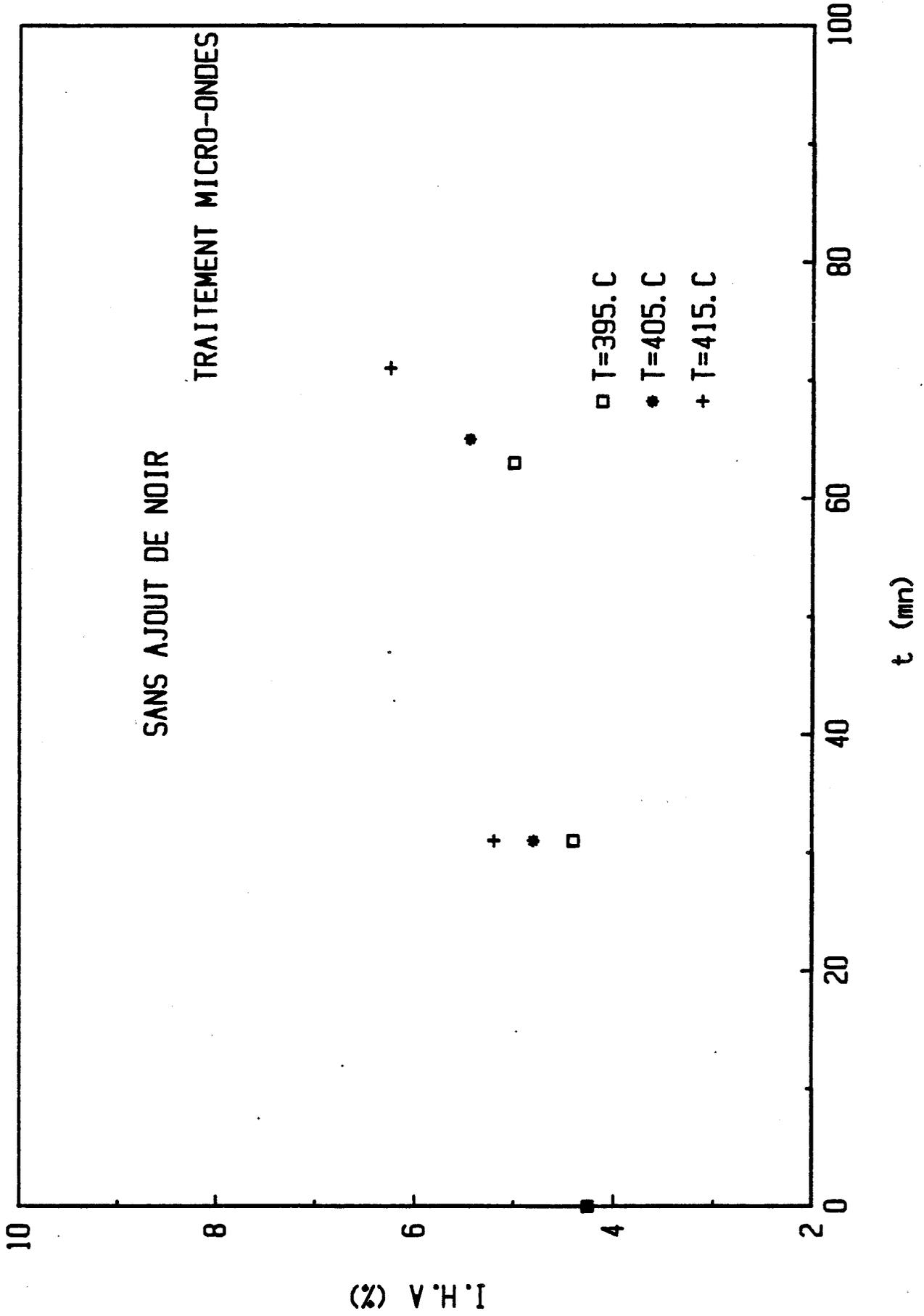
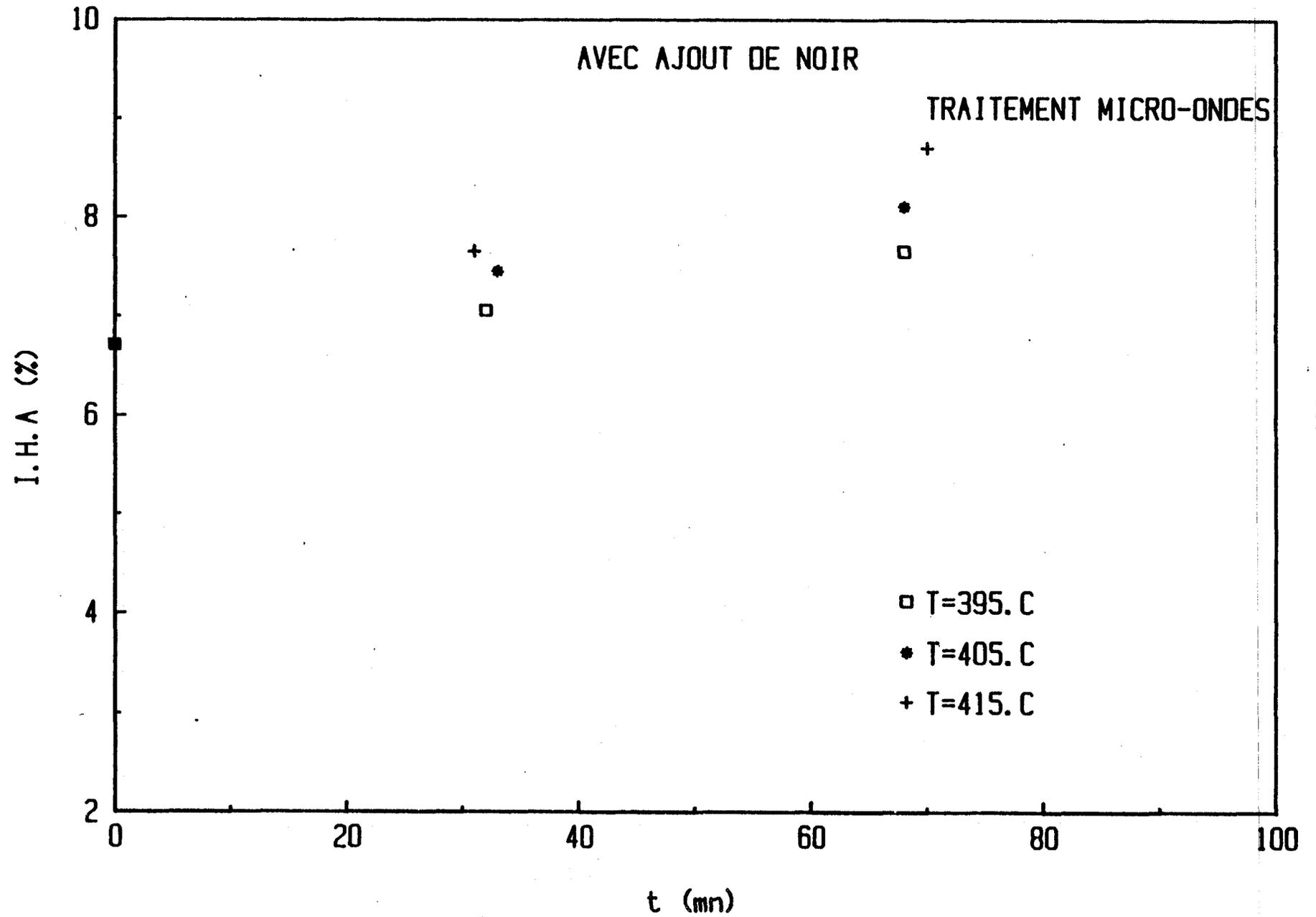


Fig. 53 : Evolution de l'I.H.A



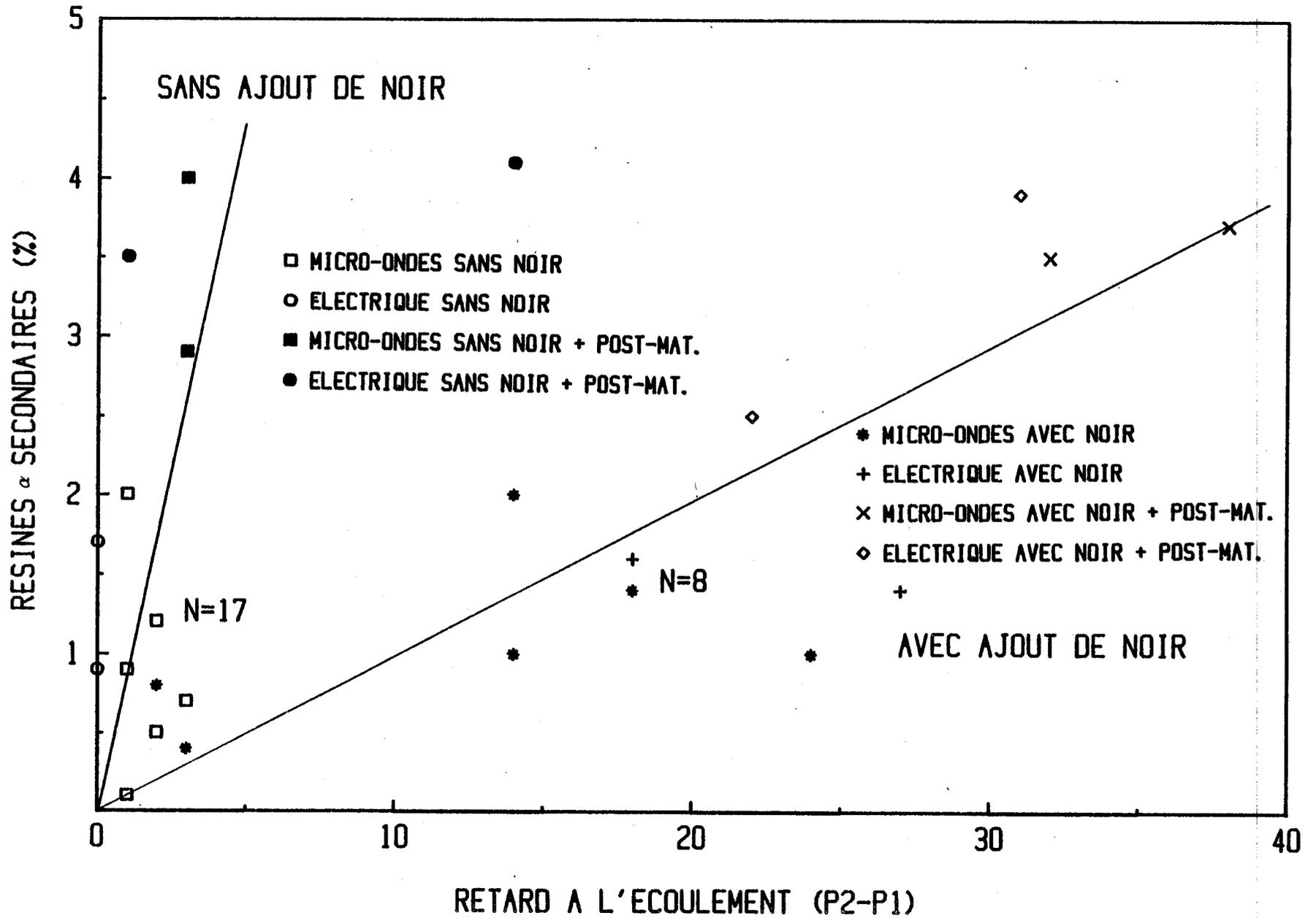
Ces particules de noir de carbone semblent jouer également un rôle au niveau de l'écoulement des brais dans un réseau poreux. SAINT-ROMAIN (49) a montré qu'un traitement thermique pouvait modifier très nettement l'allure des profils d'écoulement. Cette modification se manifestait dans la plupart des cas par l'apparition d'une trainée sur les courbes de pénétration. D'où une augmentation de la valeur de $(P2-P1)$, traduisant le retard à l'écoulement. Nous avons reporté sur la Figure 54, la teneur en résines α secondaires en fonction du retard à l'écoulement. Nous constatons deux tendances différentes que l'on soit ou non en présence de particules de noir de carbone. Or dans ces deux cas, les brais ne présentent pas de larges particules solides (pas de cénoosphères, pas de mésophase dont le diamètre est supérieur à $15 \mu\text{m}$). Ce retard à l'écoulement plus prononcé pourrait s'expliquer par le fait d'une variation de la composition chimique lorsque l'on ajoute du noir de carbone au brai avant traitement. Pour pouvoir conforter notre hypothèse, nous avons analysé les deux brais issus de l'expérience n° 17 et 8 par Analyse Enthalpique Différentielle. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau XX.

Pour ces deux brais, une valeur de X égale à 1, traduit la très forte aromaticité des molécules les constituant. Pour le brai issu de l'expérience 17, le facteur β a la valeur la plus élevée (0.337), indiquant une dispersité plus faible et comme son énergie d'activation E_a est aussi plus faible (288 KJ/mol), ce brai possède des molécules de plus petite taille que le deuxième brai ayant une valeur de E_a de 382 KJ/mol. Cette différence de taille de molécules explique et conforte notre hypothèse. Le brai possédant des molécules de plus grande taille et beaucoup moins mobiles, possédera une plus forte trainée lors du test de pénétration. Sa valeur de $P2$ sera plus grande et donc augmentera le retard à l'écoulement $(P2-P1)$ de ce brai dans le réseau poreux.

Donc, le facteur noir de carbone, joue aussi un rôle important lors de la maturation des brais.

Il faut, enfin, insister sur le fait que cet essai d'interprétation n'est valable qu'à l'intérieur du domaine expérimental choisi.

Fig. 54 : Influence des résines α secondaires sur l'écoulement



| N° d'expérience | 17 | 8 |
|---------------------|-------|-------|
| ΔH (KJ/mol) | 288 | 382 |
| X | i | 1 |
| β | 0.337 | 0.252 |
| Ea (KJ/mol) | 288 | 382 |

Tableau XX : Caractéristiques de relaxation des brais issus des expériences n° 17 et 8

II.4 Conclusion

Les cinq facteurs, que nous avons retenu pour le plan d'expérience, sont significatifs et influants sur la maturation des brais. Les facteurs Température et Temps de contact jouent un rôle important sur les réactions de polycondensation, une augmentation de ces paramètres entraîne de meilleures propriétés physico-chimiques. Une post-maturation possède aussi un effet bénéfique sur les propriétés du brai. De plus, elle accélère les réactions de polycondensation, lorsque la première maturation a été faite par voie micro-ondes. L'ajout de particules de noir de carbone à un brai, modifie la réactivité des molécules. Les fonctions I.H.A et C.F.S augmentent naturellement, sans pour autant suivre la proportion de particules ajoutées. Cet ajout inhibe la coalescence des sphères de mésophase et diminue la taille de ces domaines anisotropiques. Enfin, les particules de noir de carbone retardent l'écoulement du brai dans le réseau poreux du lit de coke, lors du test de pénétration.

Les traitements thermiques de maturation au moyen du four micro-ondes, comparés à ceux effectués par voie classique, favorisent les réactions de polycondensation au détriment des réactions de craquage. Ils augmentent la viscosité du brai, favorisent son aromatisation, améliorent son affinité envers le coke et jouent un rôle d'initiateur de réactions de polycondensation, lorsque l'on fait subir au brai une post-maturation. En plus de ces avantages, ils diminuent les temps de réaction par un facteur trois.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons cherché à comparer les traitements thermiques classiques de maturation et le nouveau procédé par micro-ondes

Les premiers ont été développés dans le but d'augmenter l'aromaticité du brai, la simple distillation de certain goudron n'étant plus capable de donner des produits carbonés respectant les spécifications des producteurs d'aluminium.

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à une nouvelle technique d'analyse non destructive, nous permettant de caractériser les brais. Nous avons montré que, par microspectrométrie RAMAN, l'on pouvait suivre l'évolution de la structuration du squelette carboné de la phase isotrope du brai et de sa mésophase lors d'un traitement thermique classique de maturation.

Mais ces traitements doivent être sévèrement contrôlés et maîtrisés. En effet, nous avons démontré que l'on avait à faire à deux types de réaction qui entrent en compétition:

- d'une part des réactions de polycondensation qui entraînent une réorganisation de la phase isotrope du brai avec formation d'une phase optiquement anisotrope appelé mésophase.*
- d'autre part des réactions de craquage qui régénèrent, au sein du matériau carboné, des substances à poids moléculaire plus faible.*

Le premier type de réaction augmente l'aromaticité du brai et favorise une répartition homogène des masses moléculaires, entraînant de bonnes propriétés finales pour le brai. Le second type augmente la polydispersité des masses moléculaires et entraîne donc une diminution de la qualité du brai en proportion du nombre de ces réactions parasites.

Un nouveau procédé par micro-ondes, qui permet de limiter la plupart des réactions de craquage observée lorsque l'on porte, par un chauffage classique, un brai à haute température, devait être développé.

Au niveau même du procédé, cette nouvelle technique de chauffe a de nombreux avantages:

- sa sélectivité, lui permettant de chauffer préférentiellement certaine partie du produit à traiter
- le chauffage à coeur, du fait que chaque molécule est excitée de la même façon
- sa très grande souplesse, vu qu'un générateur est mis en route en quelques minutes et que l'action des micro-ondes cesse dès que l'on coupe celui-ci

Il s'est avéré ensuite que ce nouveau procédé permettait de traiter thermiquement les brais de houille avec un temps de séjour à la température de maturation diminué par un facteur trois.

Les propriétés finales des brais ainsi traités, sont identiques si ce n'est supérieures aux propriétés physico-chimiques obtenues pour un chauffage classique.

Les traitements thermiques de maturation par voie micro-ondes, favorisent les réactions de polycondensation au détriment des réactions de craquage. Ils augmentent les propriétés rhéologiques des brais, favorisent l'aromatisation de ces derniers, améliorent leur affinité envers le coke et améliorent par conséquent le comportement du produit carboné, lors de l'obtention d'une anode. Enfin, ils jouent un rôle d'initiateur de réactions de polycondensation, favorisant la formation d'entités pré-mésophasiques.

L'ensemble de ces résultats montrent qu'un traitement thermique par micro-ondes se justifie amplement par une diminution du temps de maturation et par l'augmentation du rendement en carbone, entraînant ainsi une meilleure valeur d'usage du brai. Il importe toutefois de choisir convenablement les conditions opératoires et de mieux cerner l'aspect énergétique pour ce nouveau traitement.

ANNEXES

ANNEXE A

MICROSPECTROMETRIE RAMAN

Lorsque la surface d'un matériau est illuminé par une radiation monochromatique de fréquence ν_0 (ou par un faisceau de photons généré par un laser), le faisceau incident peut être réfléchi, absorbé, transmis ou diffusé par l'échantillon (Fig. A.1). Parmi les photons diffusés, la plupart le sont élastiquement sans changement de fréquence (diffusion Rayleigh). Mais les photons peuvent aussi, mais avec une probabilité beaucoup plus faible, être diffusés de manière inélastique avec changement de fréquence par rapport à la radiation incidente et cela correspond à l'effet Raman qui fut découvert en 1928 par C.V. RAMAN.

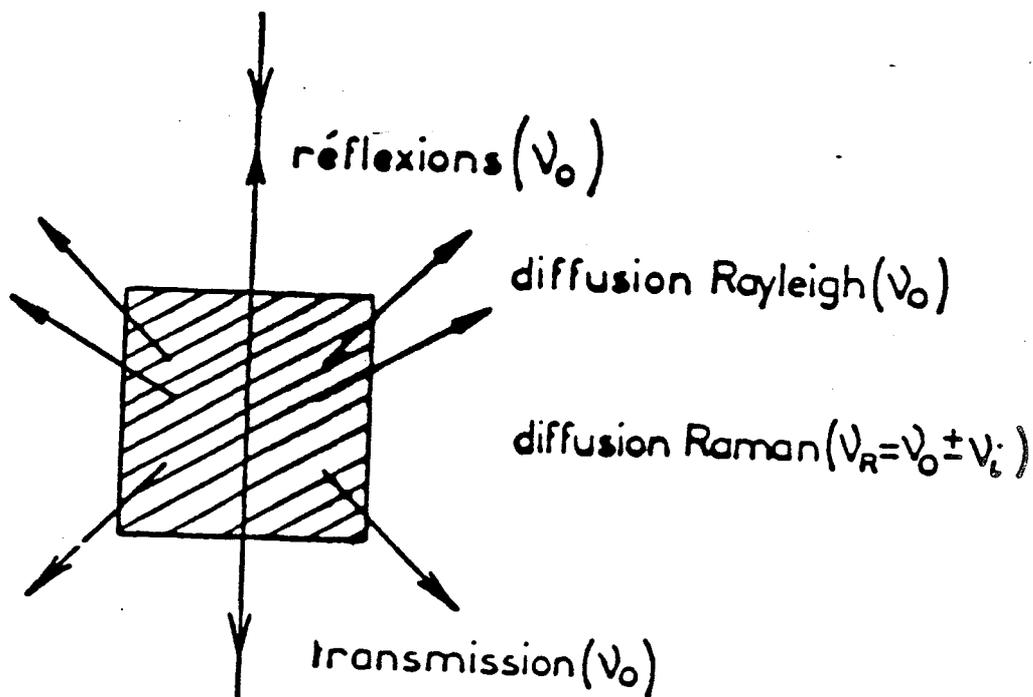


Fig. A.1 : Transmission, réflexion et diffusion de la lumière par un matériau

Les écarts de fréquence observés sont caractéristiques des molécules constituant le milieu diffusant et correspondent aux fréquences des mouvements de vibration de ces édifices polyatomiques.

Nous avons donc accès à de nombreuses informations sur les molécules, les ions contenus dans l'échantillon au point d'impact du faisceau laser, le spectre Raman obtenu sera donc caractéristique d'un matériau dont il pourra permettre l'identification.

I.1. Mécanisme de la diffusion Raman

Pour la diffusion Rayleigh qui est la plus probable et donc la plus intense, la molécule se trouve au départ dans son état fondamental ($V = 0$) et retourne sur le même niveau en émettant un photon diffusé de fréquence ν_0 (Fig. A.2). Pour ce qui est de la diffusion Raman Stokes, la molécule augmente son énergie de vibration et passe de l'état fondamental ($V=0$) au premier état excité ($V=1$). Le nom de cette diffusion provient du fait que la loi de Stokes relative à la fluorescence est vérifiée. En effet la fréquence du photon diffusé est inférieure à la fréquence du photon excitateur. Enfin, pour la diffusion anti-stokes, la molécule initialement dans l'état excité ($V=1$) regagne l'état fondamental ($V=0$). La loi de Stokes n'est plus alors vérifiée et on parle d'effet Raman anti-stokes.

I.2. Spectre Raman de vibration

Il est constitué de deux suites de raies disposées symétriquement dans l'échelle des fréquences par rapport à la raie de diffusion Rayleigh. Ces deux suites de raies sont respectivement les raies Raman Stokes, vers les grandes longueurs d'onde, et les raies Raman anti-stokes dont l'intensité décroît rapidement vers les courtes longueurs d'onde (Fig. A.3). L'échelle des abscisses est graduée en nombres d'ondes. Cependant le zéro de l'échelle correspond au nombre d'onde absolu de la raie Rayleigh, ce qui permet de repérer directement une raie par son écart en cm^{-1} par rapport à la radiation excitatrice. Cet écart représente le nombre d'onde (ou fréquence) en cm^{-1} de la vibration correspondante. L'intensité d'une raie Raman est fonction de différents paramètres (réglage de la platine de transfert, sensibilité du détecteur), ce qui confère à l'échelle des ordonnées une valeur relative.

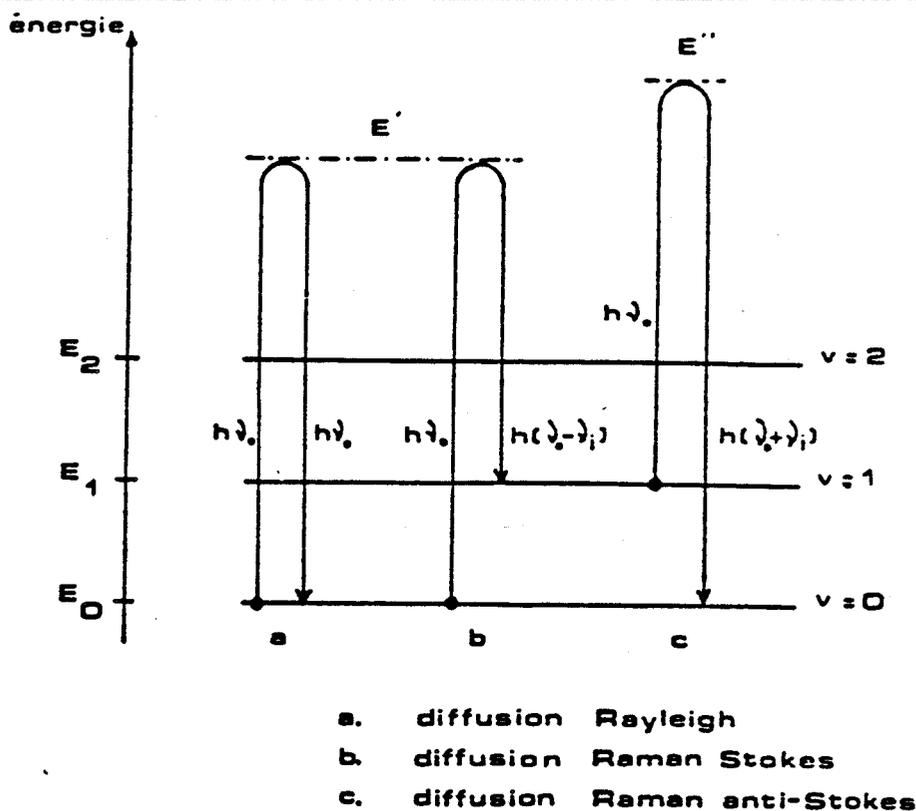


Fig. A.2 : Transitions vibrationnelles

II. INSTRUMENTATION

De nombreuses études sur les matériaux carbonés ont été entreprises au moyen de la microsonde à effet Raman (M.O.L.E.) (41)(26)(27)(28)(29)(30)(31)(32)(33). Mais il existe un problème quant à l'application de cet instrument à l'étude des brais. En effet, son utilisation en éclairage ponctuel, qui entraîne des irradiances élevées de l'ordre de 10^6 W/cm², provoquant des dégradations photochimiques ou thermiques de l'échantillon de brai, ne nous a pas permis d'utiliser cet instrument.

C'est pourquoi nous avons utilisé une microsonde Raman de seconde génération commercialisée sous le nom de "MICRODIL 28" par la Société DILOR, Lille, possédant une meilleure sensibilité grâce à son système de détection multicanale.

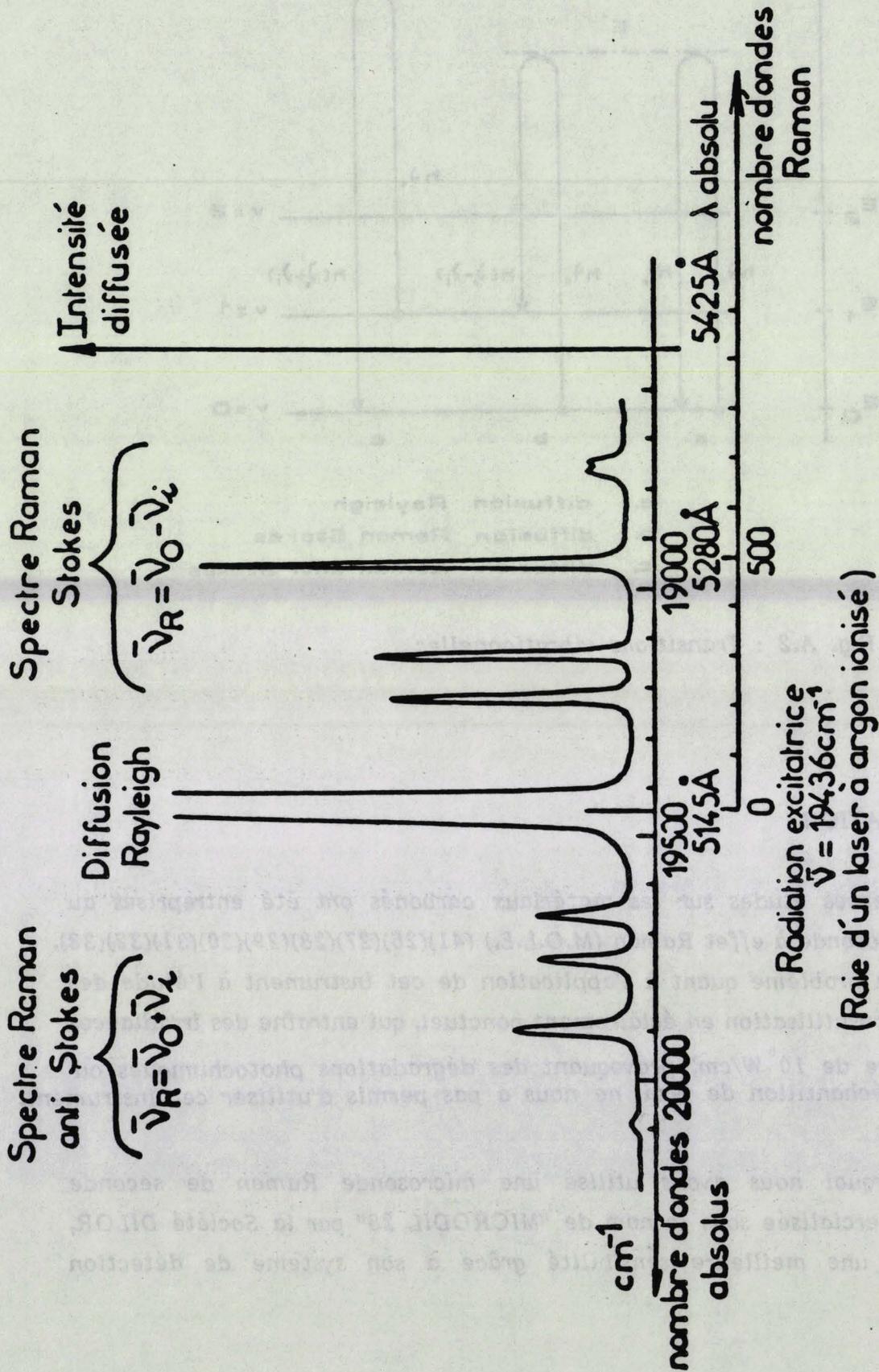


Fig. A.3 : Présentation d'un spectre Raman

II.1. Le dispositif optique d'entrée

Cet instrument, dont le schéma optique se trouve sur la Figure A.4, est équipé d'un microscope "OLYMPUS" muni d'un dispositif d'éclairage en lumière blanche par réflexion qui permet l'observation de la préparation soit en fond clair, soit en fond noir.

Si l'on considère le signal S délivré par le détecteur, il peut être mis sous la forme :

$$S \simeq I_0 \cdot \sigma \cdot N \cdot \Omega \cdot T \cdot s \quad (1)$$

- où N est le nombre de molécules
 I_0 est l'irradiance à l'échantillon
 σ est la section efficace de diffusion Raman
 Ω est l'angle solide de collection de la lumière diffusée
 T est la transmission des optiques
 s est la sensibilité du détecteur

Lorsque l'on analyse des microéchantillons, le nombre de molécules N diminuant très fortement, les seuls paramètres sur lesquels on puisse jouer sont I_0 et Ω qu'il faudra augmenter. La solution est donc d'utiliser des objectifs de microscope à grande ouverture numérique qui permettent d'augmenter simultanément I_0 et Ω .

Les objectifs équipant le microscope montés sur l'instrument sont les suivants :

| | | | |
|-------|------|------|------|
| X | 10 | 40 | 100 |
| $0.N$ | 0.25 | 0.63 | 0.90 |

Comme dans le cas de la microsonde M.O.L.E., l'objectif du microscope a un double rôle qui est de focaliser sur l'échantillon étudié, le faisceau LASER et de collecter la lumière diffusée et l'envoyer vers le spectromètre.

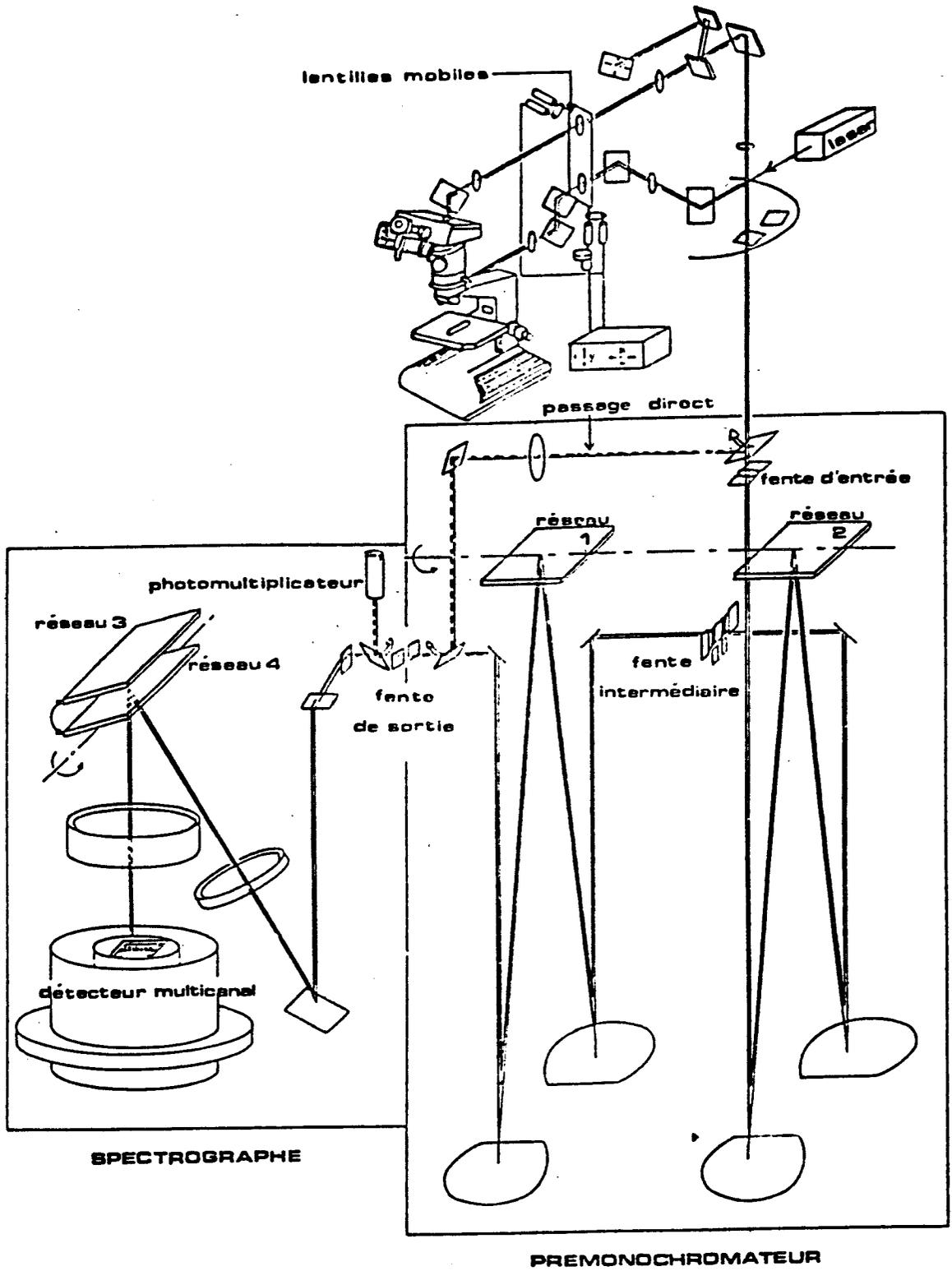


Fig. A.4 : Schéma du MICRODIL 28

II.2. Le système dispersif

Le microscope et la source LASER sont directement fixés sur le spectromètre conférant une excellente stabilité mécanique à l'ensemble de l'instrument. Le système dispersif comprend un prémonochromateur (double monochromateur soustractif), dont le rôle est d'éliminer la lumière parasite et de sélectionner la bande spectrale transmise au spectrographe.

II.2.a Le prémonochromateur

Le filtre optique comporte deux monochromateurs identiques de type Czerny-Turner à miroirs, disposés en série (Fig. A.5). Ces monochromateurs sont équipés de réseaux holographiques plans 1800 traits/mm et de collimateurs à miroirs sphériques de 500 mm de longueur focale. Les radiations dispersées par le premier étage au niveau de la fente intermédiaire sont recombinaées par le second monochromateur et focalisées sur la fente de sortie du filtre. La fente intermédiaire large et réglable permet de sélectionner le domaine spectral qui sera analysé.

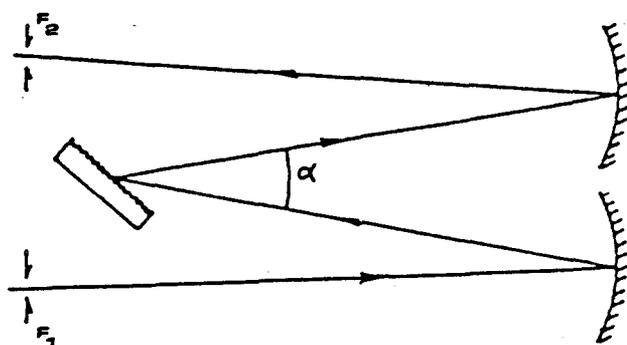


Fig. A.5 : Montage de Czerny-Turner

II.2.b Le spectrographe

La fente de sortie du prémonochromateur constitue la fente d'entrée du spectrographe. Il est équipé d'un collimateur à lentilles de grande focale (400 mm) et d'un objectif à lentilles à grande ouverture de 300 mm de longueur focale. Il comporte aussi deux réseaux holographiques plans de 1800 et 600 traits par mm montés dos à dos.

Son rôle est de disperser les différentes composantes du rayonnement à analyser au niveau du détecteur. La résolution du spectre, fonction de la longueur d'onde, est imposée par la largeur de la fente d'entrée du spectrographe. Enfin la limite de résolution est déterminée par la structure discrète du détecteur.

II.3. La détection multicanale

Comparée avec la technique conventionnelle d'exploration séquentielle du spectre (détection monocanale), la technique utilisant un détecteur multicanal permet une bien meilleure utilisation du temps dévolu à l'acquisition des données. Prenons par exemple un spectre Raman comportant N éléments spectraux. Un spectromètre muni d'un détecteur monocanal ne permet d'observer qu'un seul élément spectral durant le temps $t = T/N$ où T est le temps total d'enregistrement des N éléments spectraux. Les $(N-1)$ éléments spectraux pourtant présents au niveau de la fente de sortie du spectromètre sont perdus pour le détecteur.

Le détecteur multicanal permet par contre d'enregistrer simultanément ces N éléments durant le temps T . Le nombre de données enregistrées par le détecteur multicanal étant multiplié par N par rapport à celui enregistré par le détecteur monocanal, le rapport signal sur bruit est donc multiplié par \sqrt{N} . Ce gain en rapport signal sur bruit peut, au choix de l'utilisateur, être traduit par un gain de temps lors de l'acquisition du spectre ou par une diminution de la puissance Laser au niveau de l'échantillon (analyse d'échantillon fragile). C'est cette dernière propriété que nous avons utilisée pour nos échantillons de brai.

Le détecteur multicanal utilisé comprend une barrette de photodiodes Réticon 512 S couplée par fibres optiques à un tube à intensificateur d'images à galette de microcanaux et focalisation de proximité (RTC) (Fig. A.6). Le spectre est focalisé sur la photocathode du tube intensificateur. Il est formé sur un écran fluorescent avec un grandissement unitaire. L'image intensifiée qui a été ainsi obtenue est transmise par fibres optiques vers le récepteur secondaire. Ce récepteur étant une barrette de photodiodes. C'est un détecteur multicanal constitué d'un circuit intégré à haute intégration, fabriqué sur une pastille de silicium monocristallin. Sur cette pastille sont implantés une rangée d'éléments photosensibles (jusqu'à 1024 photodiodes au silicium) et un circuit électronique destiné à la lecture séquentielle de ces diodes.

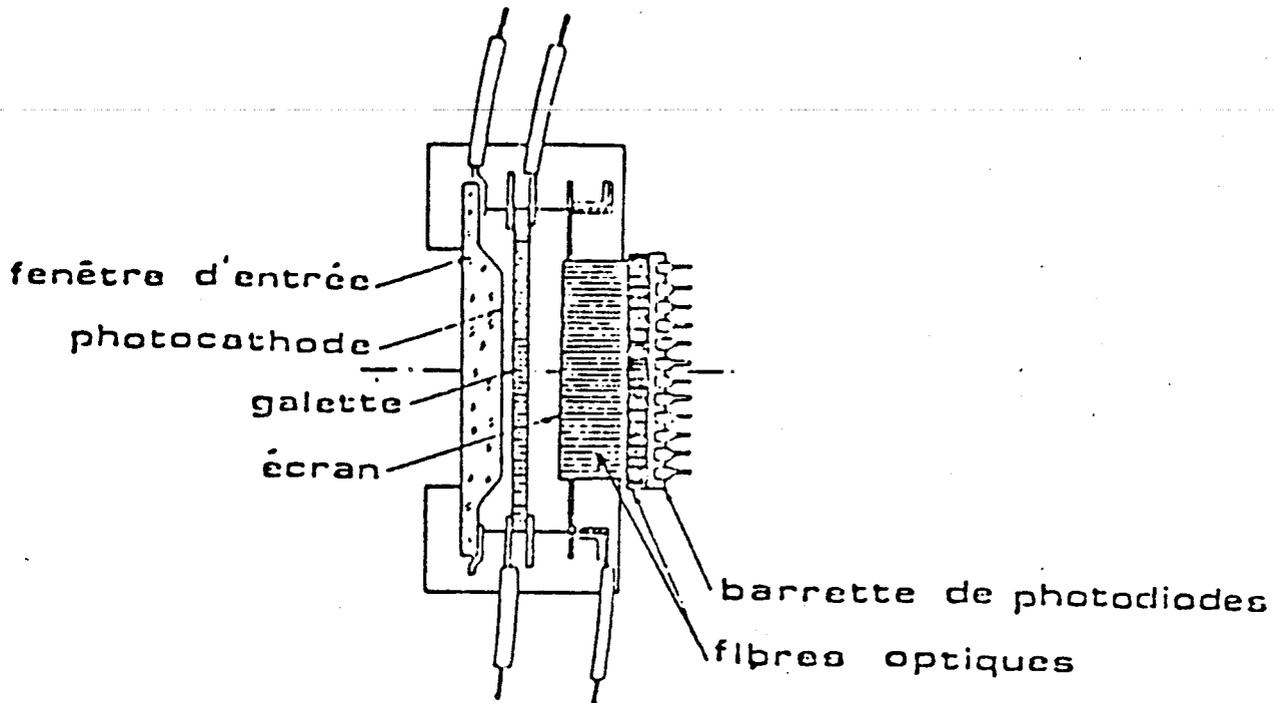


Fig. A.6 : Tube intensificateur d'images

Le cycle de fonctionnement de la barrette se compose d'une phase d'illumination de durée ajustable (appelée durée d'intégration) pendant laquelle la barrette est exposée à la lumière suivie d'une phase de lecture séquentielle du contenu de chaque diode.

Ce système ne permet toutefois pas de détecter des niveaux de lumière très faibles. C'est pourquoi on couple la barrette à un intensificateur d'images.

Enfin, la barrette intensifiée et l'électronique de préamplification associée sont enfermées dans un boîtier étanche refroidi à -20°C environ par un élément Peltier.

Un obturateur mécanique, placé sur le trajet du faisceau et dont l'ouverture et la fermeture sont synchronisées avec les impulsions de commande de la barrette, permet d'obtenir alternativement les signaux issus de la barrette en présence ou en absence de lumière reçue par le détecteur. Une unité arithmétique permet de soustraire les deux signaux afin de s'affranchir des perturbations introduites par la lecture.

II.4. Le système d'acquisition

Le système d'acquisition et de traitement des données du MICRODIL 28 est actuellement réalisé par un micro-ordinateur Apple II de 64 K de mémoire RAM, connecté à la sortie du détecteur. Il permet d'enregistrer un spectre ou d'en accumuler un grand nombre. Il est équipé d'unités périphériques telles que : écran, lecteur de disquettes, imprimante, plotter, qui permettent de visualiser les spectres et les conserver sur disquettes ou sur papier. Différents programmes sont possibles :

- Un programme de réglage qui permet de visualiser en temps réel le spectre d'un échantillon placé sur la platine du microscope. Il permet une optimisation rapide des paramètres d'enregistrement (mise au point du microscope, positionnement du spectrographe, choix du temps d'intégration, etc...).

- Un programme d'enregistrement qui permet de procéder à l'acquisition d'un ou de plusieurs spectres qui seront stockés sur disquette et visualisés sur l'écran. La technique d'accumulation employée permet d'améliorer le rapport signal sur bruit. Cependant le bruit de lecture de la barrette étant loin d'être négligeable, ce rapport signal sur bruit maximal sera toujours obtenu en utilisant le temps d'intégration le plus élevé compatible avec l'échantillon et en réduisant le nombre de lectures.

- Un programme de traitement qui permet d'exploiter les données contenues dans les spectres stockés. Ce programme permet de visualiser les spectres, d'effectuer tous les traitements classiques en spectrométrie (curseur donnant la position des raies et leur intensité, lissage, addition, soustraction de spectres, correction de ligne de base, calcul d'aire sous pic, ...) et de présenter les résultats (tracés des spectres et affichage des paramètres sur imprimante ou plotter).

ANNEXE B

CHROMATOGRAPHIE PAR PERMEATION DE GEL (C.P.G.)

Cette méthode est basée sur la rétention sélective des molécules de soluté en fonction de leur taille (ou volume hydrodynamique) sur des gels réticulés (gel de silice greffée ou polystyrène) en milieu isochratique (T.H.F., toluène, pyridine, ...). Les molécules les plus grosses ne pouvant pénétrer dans les pores sont éluées en premier. On obtient ainsi la distribution des masses moléculaires du mélange étudié (Fig. B.1). Cette technique est appliquée principalement dans le domaine des polymères. Son application à des produits de composition aussi complexe que les brais a posé un certain nombre de problèmes. La forme de la molécule ainsi que sa polarité pouvait jouer sur l'ordre d'éluion et compliquer l'interprétation des chromatogrammes. Ces phénomènes ont été observés avec des solvants d'éluion peu polaires tels que le benzène, le toluène ou le T.H.F. L'éluion idéale se faisant avec la pyridine et la quinoléine à chaud.

Par l'intermédiaire d'une droite d'étalonnage de la masse en fonction du volume hydrodynamique, nous pouvons accéder aux valeurs suivantes :

- Masse moléculaire moyenne en nombre : M_n
- Masse moléculaire moyenne en poids : M_w
- Masse moléculaire moyenne : M_z
- Les distributions : $Q_1 = \frac{M_w}{M_n}$ et $Q_2 = \frac{M_z}{M_w}$

Les conditions opératoires utilisées sont les suivantes :

- C.P.G. : WATERS A.L.C./G.P.C. 201
- Eluant : Pyridine à température ambiante
- Débit : 1 m^3 /minute

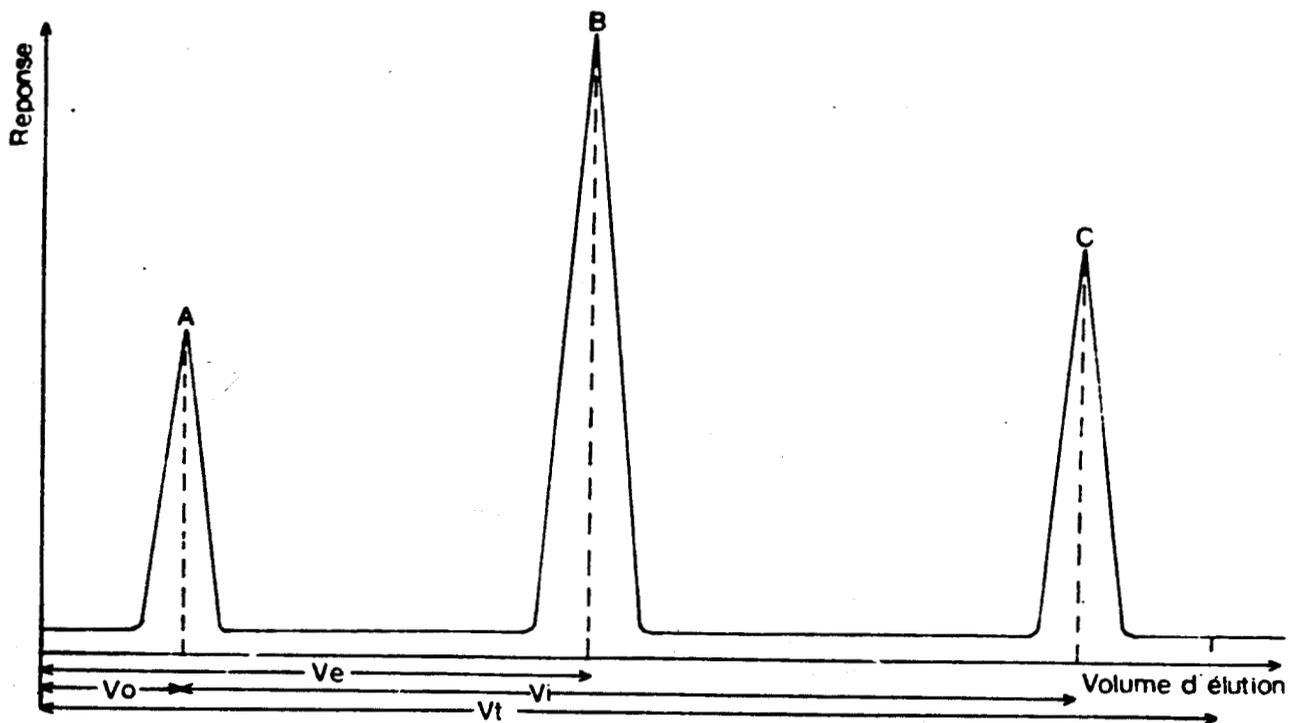
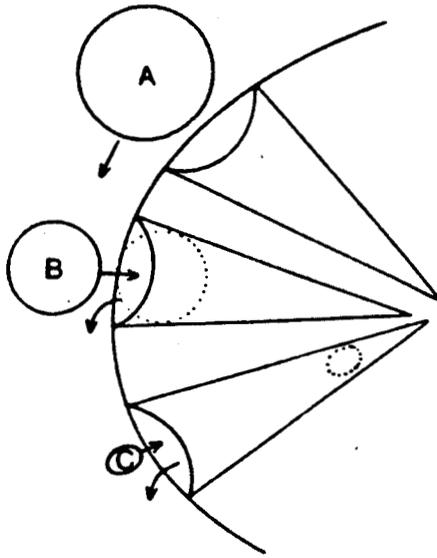


Fig. B.1 : Mécanisme de séparation en C.P.G. et chromatogramme correspondant

- Détecteur : Spectroscopie Ultra-violette à 405 nm
- Colonnes : 500 Å styragel et 100 Å styragel en série.

La courbe d'étalonnage en masse a été établie à l'aide de résultats obtenus avec une série de composés modèles (hydrocarbures polyaromatiques) de masses moléculaires connues, et des fractions d'un brai dont les masses moléculaires moyennes en nombre ont été mesurées par osmométrie à tension de vapeur.

On obtient des courbes du type de celles présentées sur les figures B.2 et B.3.

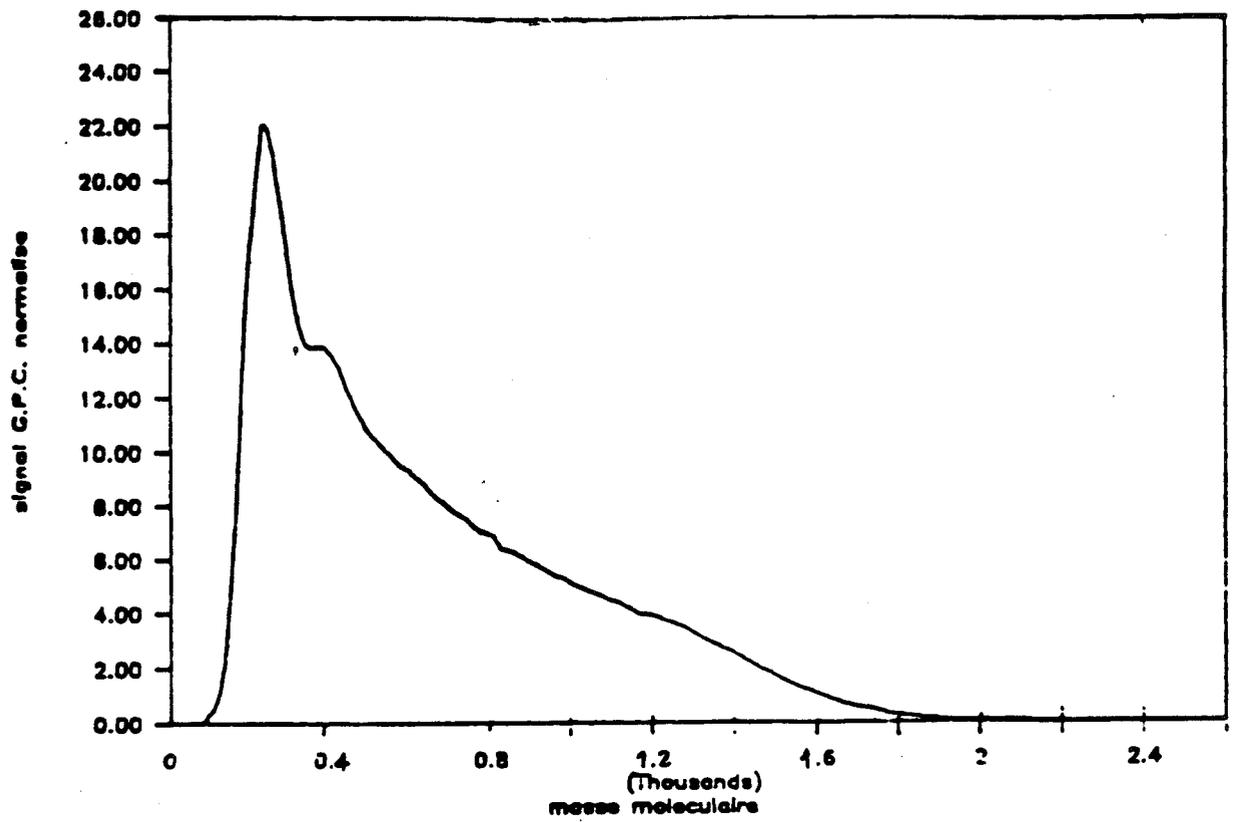


Fig. B.2 : Courbe de distribution en masse du brai A

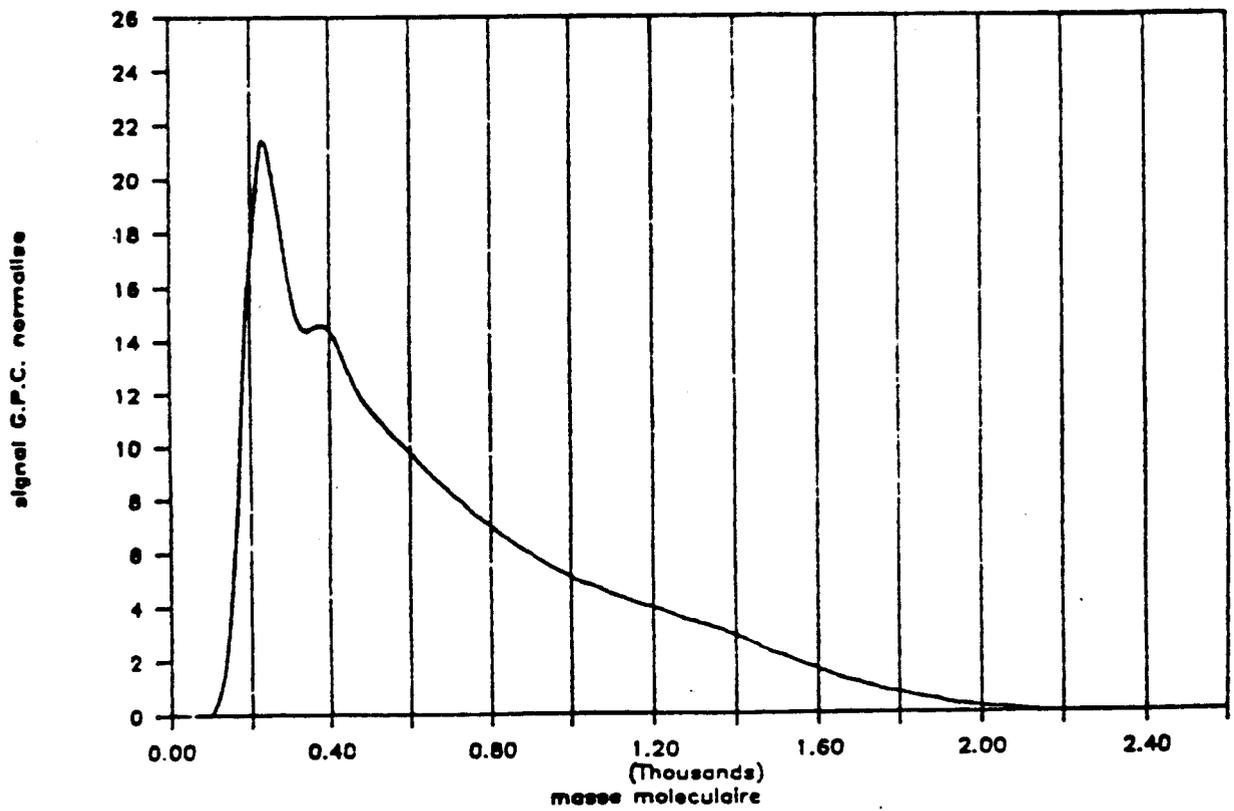


Fig. B.3 : Courbe de répartition en masse du brai B₃

ANNEXE C

ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

I. PRINCIPE

Les bris comme certains polymères ont la particularité d'être vitreux à l'état solide. Afin de définir la notion d'état vitreux ou de transition vitreuse, il faut s'intéresser à l'évolution de l'enthalpie d'un système en fonction de la température (Fig. C.1). Considérons un système refroidi depuis l'état liquide. L'abaissement de température provoque une diminution de l'enthalpie. Lorsque l'on atteint la température T_f , deux cas de figure peuvent se présenter. Dans le premier cas (Fig. C.1-a), le solide cristallise. On observe alors une discontinuité H_f dans la courbe enthalpie-température. Cette valeur correspond à la chaleur latente de fusion. Dans le second cas (Fig. C.1-b), la cristallisation ne se produit pas. Le liquide passe à l'état surfondu et lorsque l'on approche de la température T_g , la pente de la courbe, c'est à dire la chaleur spécifique, diminue. Ainsi, la chaleur spécifique passe de façon continue de la valeur c_{pl} pour le liquide à la valeur c_{pg} pour le verre. Le domaine de température correspondant à ce changement de pente est appelé domaine de transition vitreuse. Il est caractérisé par sa largeur (ΔT_g). La température de transition vitreuse (T_g) est définie comme étant la température du point d'inflexion de la courbe de la chaleur spécifique en fonction de la température.

II. DESCRIPTION DE L'INSTRUMENT

Les mesures d'analyse enthalpique ont été effectuées à l'aide d'un système de mesure et d'évaluation thermoanalytique METTLER TA 3000. Cet ensemble comprend :

- * Une cellule de mesure basse température (Fig. C.2)
- * Un calculateur METTLER TC 10 A permettant la commande de la cellule et l'exploitation des données (Fig. C.3).

Ce système est relié (par une interface série) à un micro-ordinateur H.P. 85 pour la mise en mémoire et l'exploitation des données.

III. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons solides sont broyés et tamisés. Une quantité de produits (solide ou liquide) pesée avec précision (environ 15 mg) est introduite dans un creuset d'aluminium qui est ensuite serti. Le couvercle est perforé afin d'éviter les surpressions dues aux départs de produits volatils.

Le signal A.E.D. est enregistré en utilisant comme gaz de balayage de l'azote N 48 avec un débit de 50 ml/min.

IV. DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE T_g ET DE LA LARGEUR DU DOMAINE DE TRANSITION VITREUSE ΔT_g .

Il est nécessaire, avant toute détermination précise, de porter l'échantillon à l'état liquide pour effacer tout effet de mémoire.

Après un processus thermique bien défini nous obtenons une courbe classique d'A.E.D. pour un brai donné (Fig. C.4). Il est facile d'accéder, à partir de cette courbe, à la valeur de la température de transition vitreuse (T_g). Celle-ci est obtenue à partir de trois droites de régression R_1 , R_2 , R_3 (Fig. C.5). Ces droites définissent un segment AB et la température de transition vitreuse correspond au milieu de ce segment.

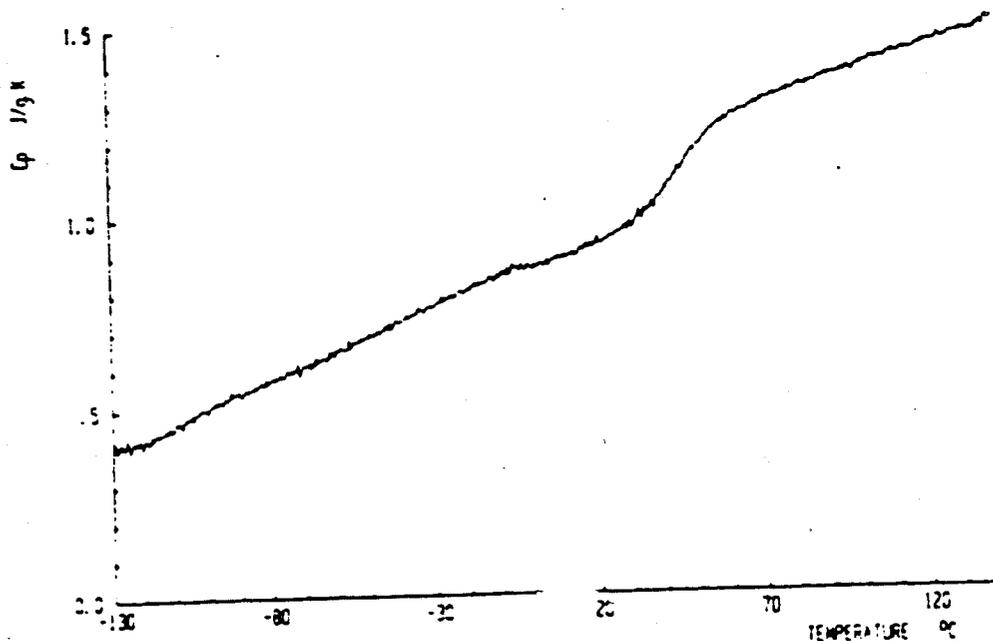
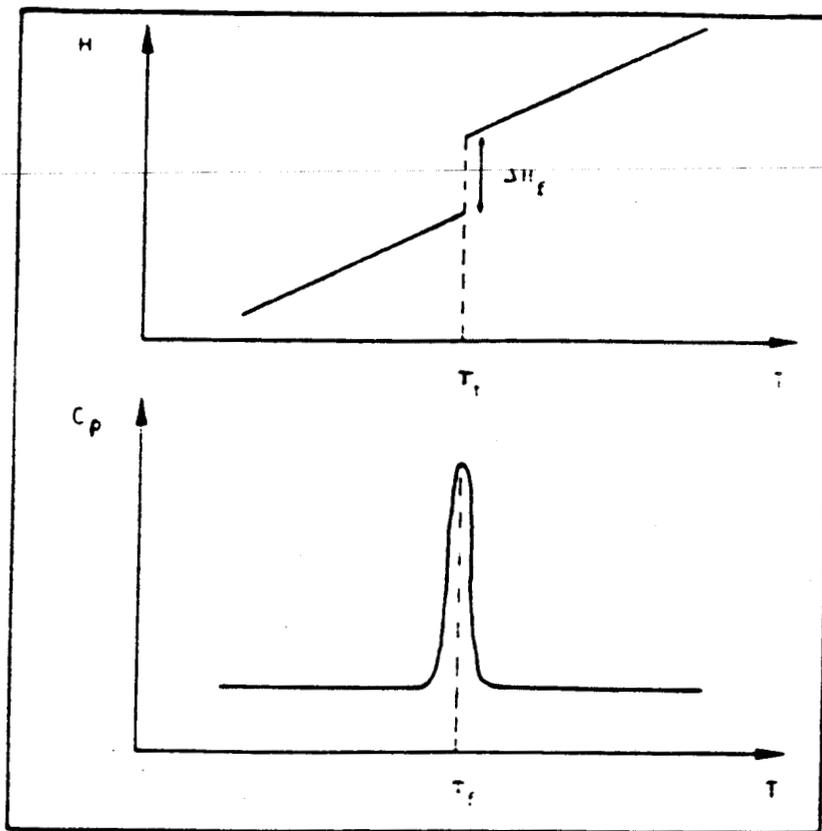
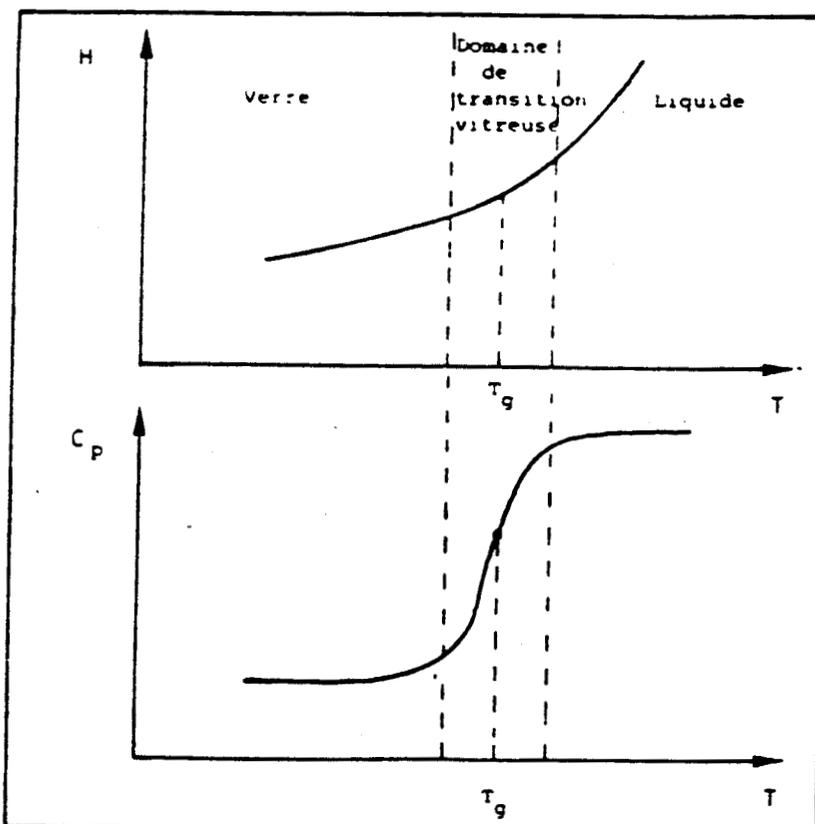


Fig. C.4 : Courbe A.E.D. typique



a : Variation de l'enthalpie et de la chaleur spécifique d'un composé cristallin avec la température



b : Variation de l'enthalpie et de la chaleur spécifique d'un composé vitreux avec la température

Fig. C.1 : Etat cristallin et état vitreux

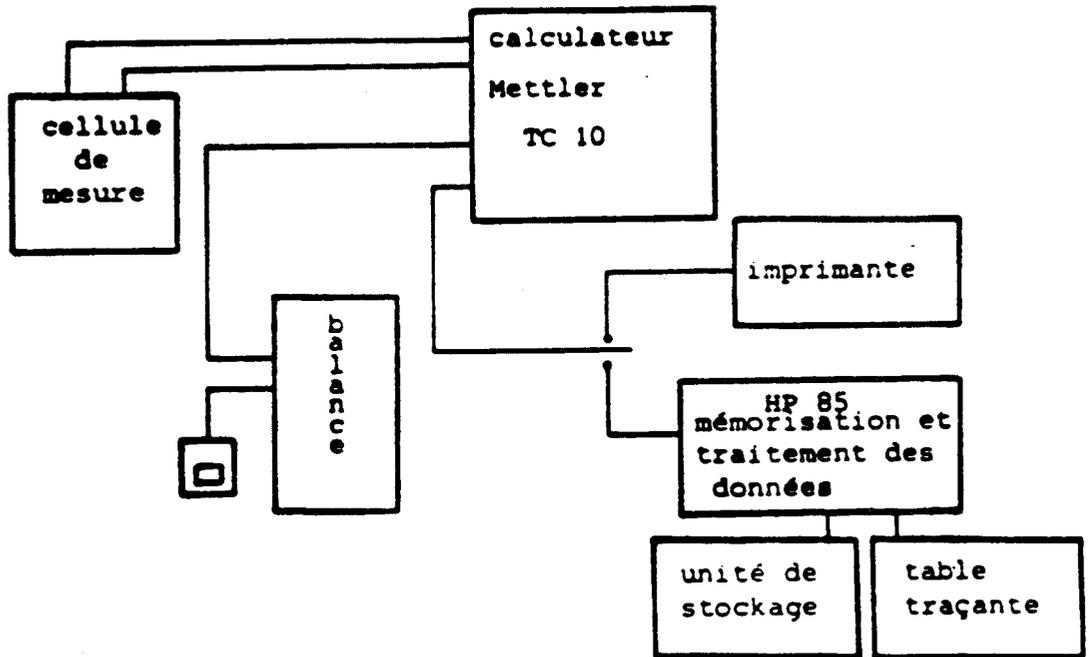


Fig. C.2 : Description schématique du système de thermoanalyse

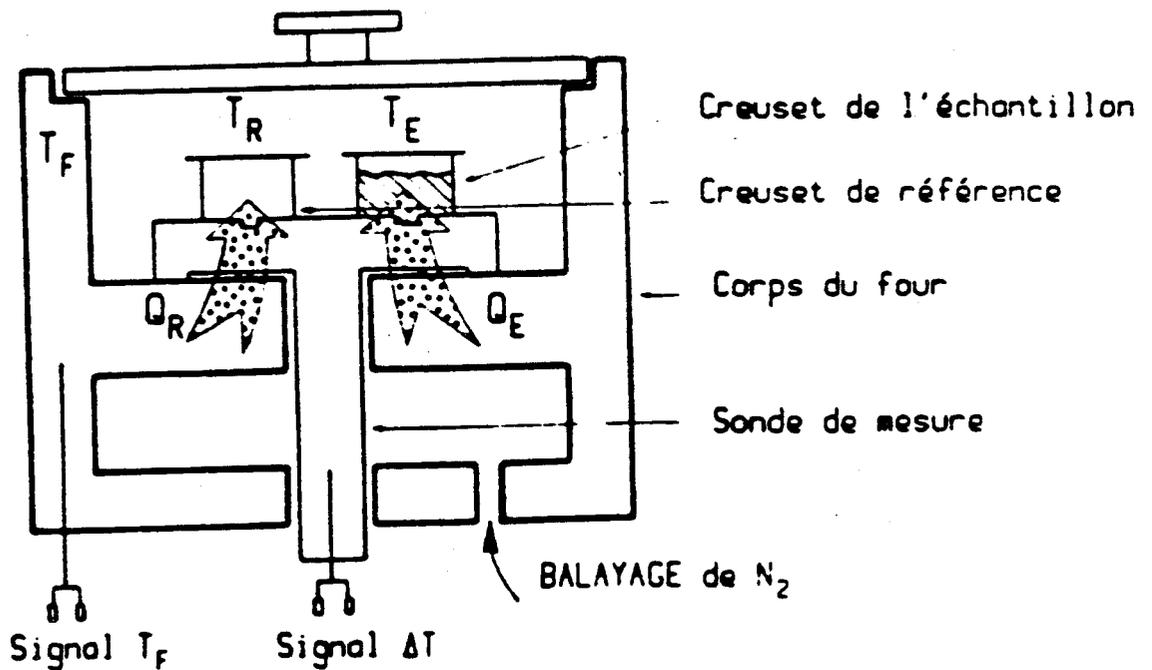


Fig. C.3 : Description de la cellule de mesure

Il est également possible de mesurer, à partir de cette courbe, la différence de capacité calorifique (ΔC_p) entre le verre et le liquide, ainsi que la largeur du domaine de transition vitreuse (ΔT_g).

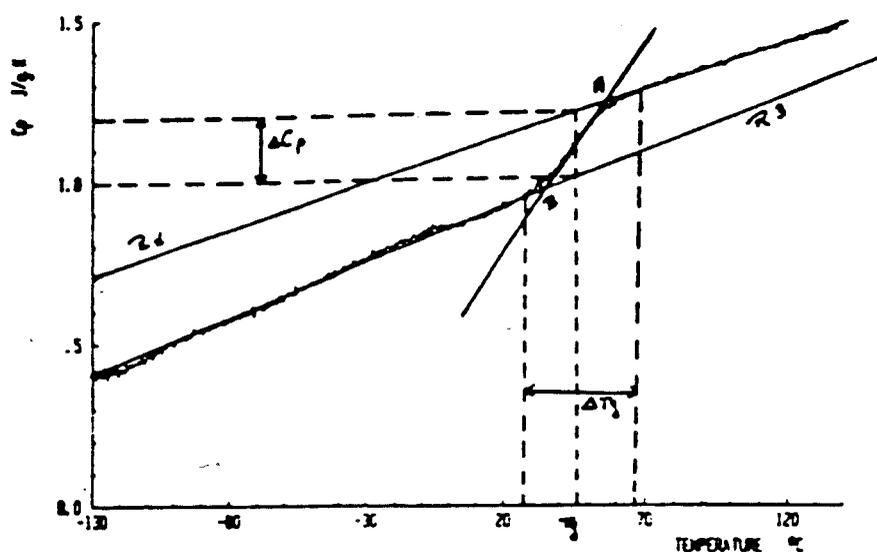


Fig. C.5 : Principe de détermination du T_g , C_p et ΔT_g .

MARTIN (59) a montré que l'on pouvait attendre, pour la valeur de la transition vitreuse (T_g), une erreur relative de 3,5% et pour la largeur du domaine de transition (ΔT_g) une erreur de 44%.

V. DETERMINATION DES PARAMETRES DE RELAXATION

Le verre, système hors équilibre, peut être décrit thermodynamiquement par deux modèles phénoménologiques : le modèle de PETRIE et le modèle de MOYNIHAN. Le premier modèle, avec un paramètre d'ordre unique, constitue une première approximation à la description thermodynamique. La relation (2) suivante correspond à cette description :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp \left(C \cdot \delta H - \frac{Ea}{RT} \right) \quad (2)$$

où τ : temps de relaxation
 δH : enthalpie différentielle
 τ_0, C, Ea : des constantes
 et R la constante des gaz parfaits.

Elle nous permet donc d'avoir accès à l'énergie d'activation Ea sans toutefois nous donner une description exacte de tous les aspects de la transition vitreuse. On lui préfère le second modèle dit de MOYNIHAN utilisant le concept de température fictive T_f . C'est en fait la mesure de l'état structural du système lors de la relaxation. Le temps de relaxation nous est donné par l'expression empirique (3° suivante :

$$\tau = \tau_0 \exp \left(\frac{X\Delta h}{RT} + \frac{(1-X)\Delta h}{RT_f} \right) \quad (3)$$

où τ_0, X, h sont des constantes

et avec $T_f = T_0 + \int_{T_0}^T dT' (1 - \exp(-\int_{T'}^T \frac{dT''}{q\tau}))^\beta$ (4)

X et β [0,1].

En considérant les expressions des temps de relaxation dans chacun des deux modèles, nous obtenons que :

$$X \cdot \Delta h = Ea \quad (5)$$

Dans sa thèse, MARTIN (59) a montré que X était un facteur de structure relié au degré d'interpénétration des molécules. On montre que plus le brai est "structuré", plus ce facteur est proche de 1. β , quant à lui, est la distribution des temps de relaxation reliée à la répartition moléculaire. Un facteur β proche de 0 est le reflet d'une distribution moléculaire élevée.

ANNEXE D

MONTAGE EXPERIMENTAL DE TRAITEMENT THERMIQUE

I. TRAITEMENT THERMIQUE AU MOYEN DU FOUR CHAUFFE EXTERIEUREMENT PAR DES RESISTANCES ELECTRIQUES

Le dispositif expérimental utilisé est décrit sur la figure D.1. Il comprend deux parties :

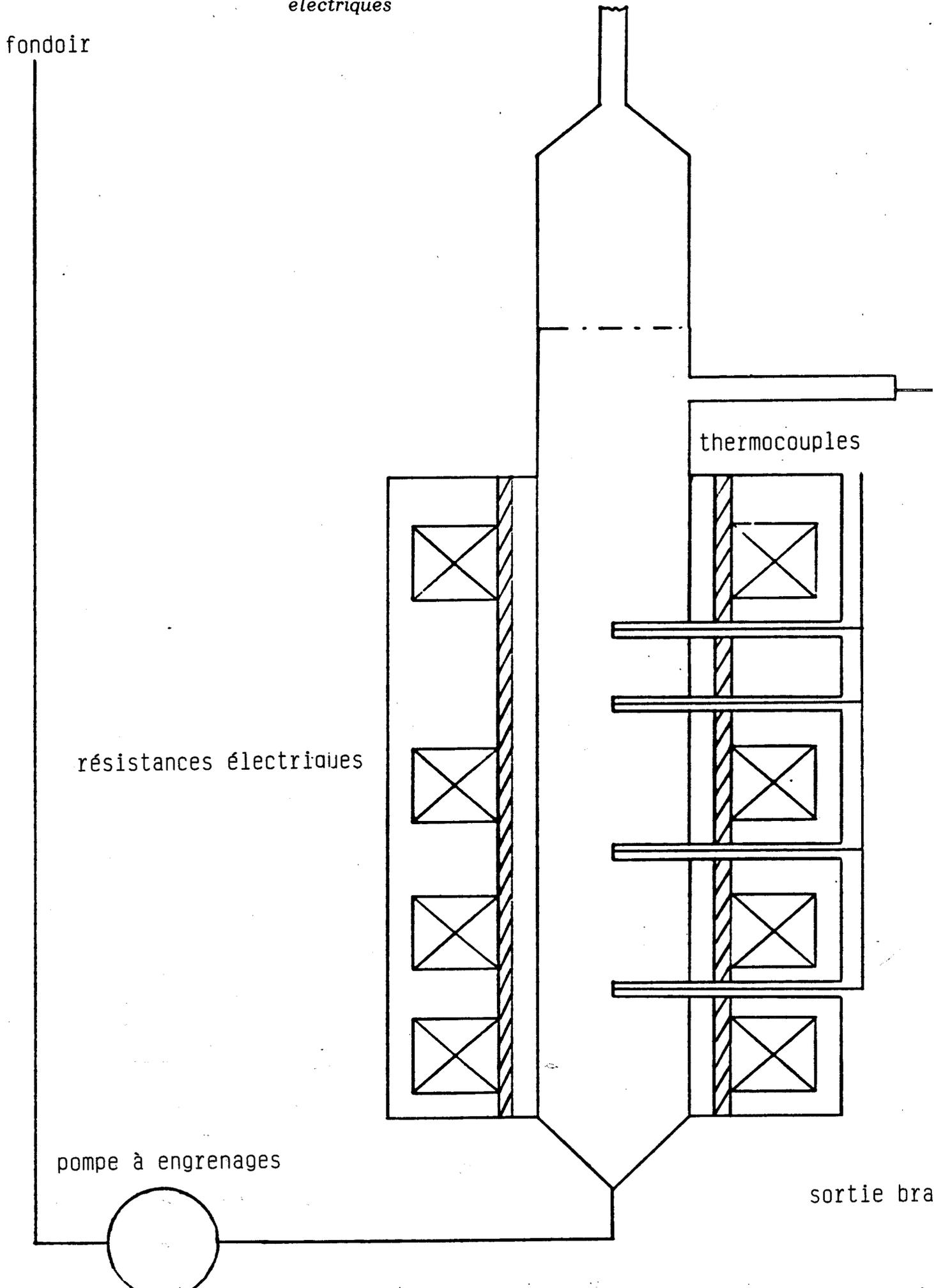
- le fondoir*
- le four tubulaire*

La première partie est constituée par un réacteur fermé d'une capacité de 130 litres, chauffé extérieurement par des résistances électriques avec une régulation de température et muni d'une agitation mécanique. Ces résistances sont placées dans une enveloppe en acier qui constitue un "réservoir à calories". Le brai peut ainsi être chauffé rapidement jusqu'aux températures désirées tout en évitant des points de surchauffe.

Le brai préchauffé dans le fondoir jusqu'à environ 200°C est ensuite véhiculé, vers le four tubulaire, en continu grâce à une pompe à engrenages. Elle est constituée d'un corps en inox muni d'une enveloppe de chauffage et nous permet d'avoir des débits de l'ordre de 2 à 20 litres par heure. La double enveloppe et tous les tubes véhiculant le brai sont pilotés grâce à un bain d'huile à une température de l'ordre de 180-200°C.

Ce groupe moto-pompe nous permet d'évacuer le liquide, ayant une viscosité de l'ordre de 50 centipoises à la température de service, vers la deuxième partie.

Fig. D.1 : Schéma de principe du four muni de résistances électriques



Elle comprend un four tubulaire, chauffé au moyen de quatre ou huit résistances électriques placées dans une enveloppe en acier, pour les mêmes raisons que le fondoir. Celle-ci nous permet d'évacuer les calories en excès par injection d'air comprimé si on le juge nécessaire. Chaque résistance électrique pourra délivrer au maximum un kW.

Ce four tubulaire est en inox et a une capacité de 4 litres. Le maintien à la température de maturation est assuré par régulation. Au dessus du four est placée une tête de colonne en pyrex de type E.I.V.S. qui nous permet de condenser les produits volatils, et ceci dans le but de limiter la perte de ces produits qui jouent un rôle important dans les réactions de polycondensation.

Le brai sortant du four à la température de maturation est refroidi par le même bain d'huile jouant le rôle d'échangeur thermique. Des vannes fond de cuve et de vidange sont placées dans le système à différents endroits et nous permettent l'évacuation rapide du brai en fin de réaction ou à tout moment. Le brai est ensuite recueilli et pesé en continu.

Ce dispositif nous permet de monter jusqu'à des températures de l'ordre de 405°C (température proche de celle utilisée industriellement pour la maturation des brais de houille) avec des vitesses de chauffe assez élevées. Nous nous sommes limités à cette température à cause du départ à pression atmosphérique trop important de produits volatils lors de la maturation, départs favorisés par des réactions de craquage dues à des effets thermiques au voisinage de la paroi. En effet, nous avons une différence de température entre la paroi et le coeur du produit de l'ordre de 20°C pour une température de traitement de 405°C et un débit de l'ordre de 2,7 litres par heure.

II. TRAITEMENT THERMIQUE AU MOYEN DU FOUR MICRO-ONDES

Le dispositif expérimental est décrit sur la Figure D.2. Il comprend le même fondoir utilisé précédemment et un four micro-ondes. L'applicateur utilisé est constitué de huit tronçons de guide empilés et décalés l'un par rapport à l'autre de 90°. Chacun de ces tronçons est relié à un magnétron pouvant débiter 800 W, mais volontairement limité à 400 W pour protéger le magnétron contre une mauvaise adaptation. Ces magnétrons fonctionnent à la fréquence de 2450 MHz. L'empilage de guides d'ondes est traversé par un réacteur en quartz d'une capacité utile de 1200 cm³ dans lequel circulera le brai liquide. Une double enveloppe permet de

Fig. D.2 : Schéma de principe du four micro-ondes

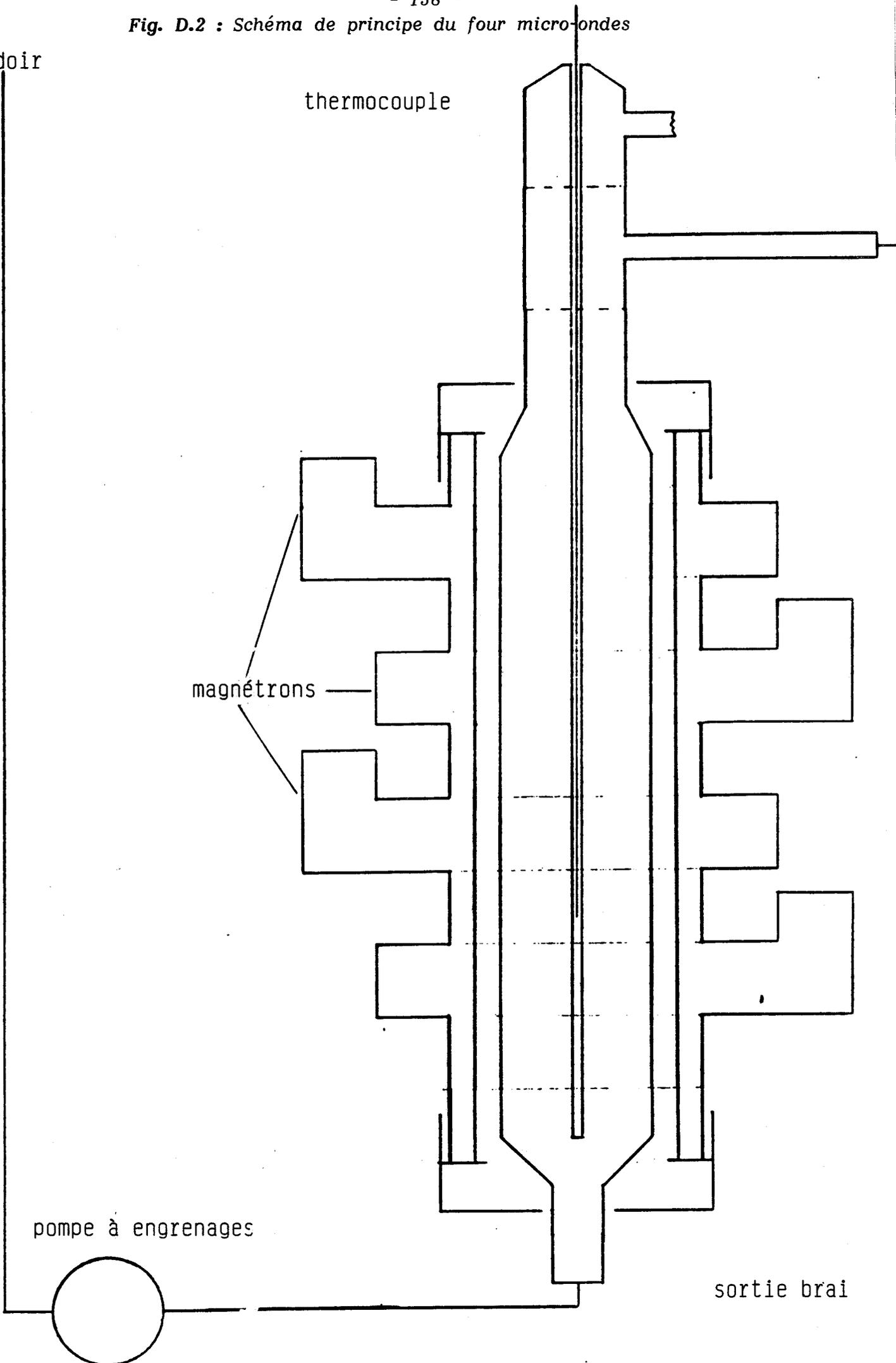
fondoir

thermocouple

magnétrons

pompe à engrenages

sortie brai



protéger l'applicateur en cas de fuite de brai. Une gaine en quartz plonge dans le réacteur et nous permet, quand les magnétrons sont coupés, de mesurer la température au sein du liquide. A la sortie du réacteur, un thermocouple permet la régulation en température du dispositif. Le brai, une fois traité, est pesé en continu et stocké.

Dans le but d'avoir une bonne efficacité du traitement thermique, nous avons adapté notre applicateur en cavité résonnante monomode. Pour cela, nous disposons un iris de couplage entre le guide d'ondes et le tube en quartz ainsi qu'un piston de court-circuit réglable à l'autre extrémité du guide d'onde (Figure D.3). La bonne adaptation sera obtenue en faisant varier la longueur de la cavité en réglant le piston de court-circuit afin de faire coïncider le ventre du champ électrique et le centre du tube en quartz.

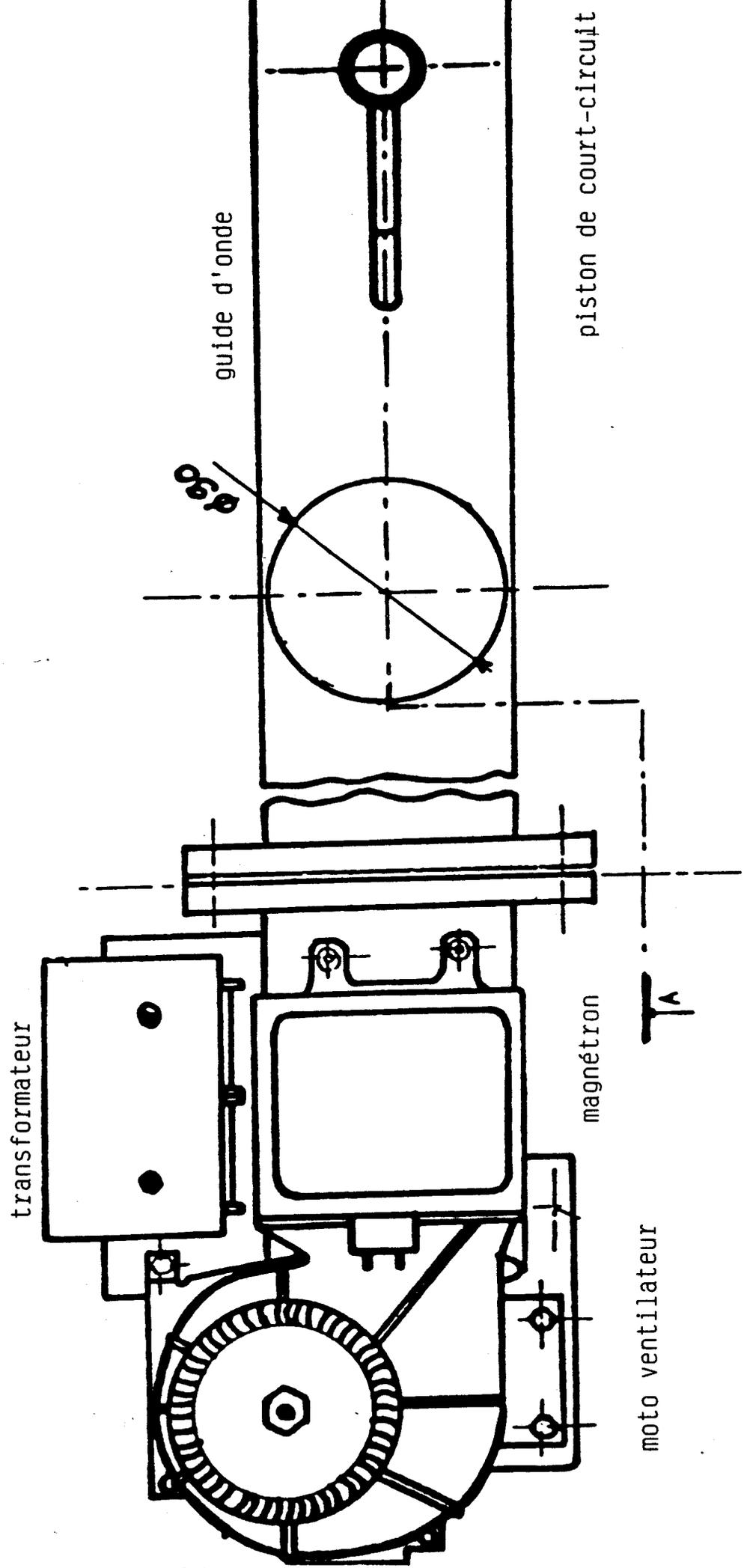


Fig. D.3 : Schéma d'une partie du montage expérimental

ANNEXE E

LES PLANS D'EXPERIENCE

La méthode dit des plans d'expérience conduit, entre autre, à apprécier l'écart-type sur les mesures expérimentales. Elle permet d'obtenir un modèle mathématique représentant la variation d'une variable (ou fonction) en fonction de certains paramètres, dans un domaine donné de variations de ces paramètres. Nous nous intéressons uniquement aux modèles de degré 1.

I. Mise en oeuvre d'un plan d'expérience

Il faut d'abord que l'on soit maître des conditions d'essai. Il faut aussi que l'on puisse fixer la valeur d'un des paramètres indépendamment des autres. Enfin, il est souhaitable de pouvoir fixer la valeur des paramètres aussi précisément que possible, c'est à dire que les points de consigne que l'on aura choisis soient respectés.

On distingue six phases:

1. Choix des paramètres

La ou les fonctions à étudier, doivent être déterminées. Elles peuvent être affectées par un grand nombre de paramètres, dont certains seront quantitatifs (comme la pression ou la température) et d'autres qualitatifs (comme la nature du catalyseur). Il faut faire un tri de manière à ne conserver que ceux qui sont significatifs et importants.

2. Choix du domaine de variation pour chaque paramètre

Chacun des paramètres quantitatifs retenus peut varier dans un certain domaine, les limites de ce domaine pouvant avoir des causes physico-chimiques ou techniques, mais qu'il importe de bien connaître, puisqu'en aucun cas, on ne peut faire d'expériences pour des valeurs du paramètre hors de ces limites.

3. Choix du nombre d'expériences qu'on veut faire

En dehors des conditions de temps, qui limitent forcément le nombre d'expériences qu'on peut faire, le nombre minimal d'expériences à faire est affecté par trois causes:

a) le nombre de paramètres qu'on a retenu

$$N=2^p$$

avec N nombre d'expériences

p nombre de paramètres

b) l'importance des interactions entre paramètres. Si ces interactions sont faibles, c'est à dire si par exemple l'effet de la pression sur la fonction ne dépend pas du niveau de température auquel on expérimente, les termes rectangles sont négligeables devant les termes simples et on peut diviser le nombre d'expériences par deux ou même quatre si le nombre de paramètres est grand.

Une fois cette décision prise les N expériences à faire sont déterminées.

c) l'écart à la linéarité de l'effet des paramètres sur la fonction. On ne s'en rend compte, en général, qu'une fois les expériences dépouillées, mais si l'on décele alors que l'hypothèse de linéarité est fausse, il faut faire d'autres expériences en des points sur les axes qui permettront d'introduire des termes carrés dans la recherche.

4. Choix des valeurs des paramètres

Chaque paramètre prendra deux valeurs. Celles-ci devront être, bien sûr, dans le domaine de variation qu'on aura déterminé précédemment. A la limite, elles peuvent être les bornes du domaine de variation.

5. Réalisation des expériences selon les choix ainsi faits

Il est souhaitable, pour que le plan d'expérience garde ses qualités, de respecter autant qu'on le peut, les valeurs choisies pour les paramètres. Les niveaux de chaque paramètre seront fixés aux valeurs -1 et $+1$.

6. Analyse mathématique des résultats expérimentaux

Un programme de calcul permet un dépouillement très complet des résultats. Ceux-ci seront d'autant plus sûrs qu'on aura pu respecter les conditions optimales du plan d'expérience. Ce programme calcule: l'importance de chaque paramètre sur la variable étudiée et le degré de confiance qu'on peut accorder au coefficient de chacun des paramètres par le biais des intervalles de confiance dûs à la régression et dûs à l'expérience, ainsi que le degré de confiance qu'on peut accorder à la régression dans son ensemble par le biais de tests dits de SNEDECOR, qui permettent de savoir si la régression est significative et aussi, dans l'imprécision du modèle, ce qui est dû à l'inéquation du modèle. Cette insuffisance du modèle peut être due à l'absence de termes rectangles d'interaction qu'on avait, à tort, jugé négligeables, de termes carrés si l'hypothèse de linéarité n'est plus justifiée ou à l'importance d'un paramètre incontrôlé, c'est à dire variant d'un essai à l'autre mais non traduit dans la régression.

II. Modèle statistique

Il s'exprime dans le cas d'un plan factoriel à deux paramètres A et B avec interaction par:

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i A + \beta_j B + (\alpha\beta)_{ij} A.B$$

où Y_{ijk} est le résultat du $k^{\text{ième}}$ essai pour les valeurs i et j des deux facteurs respectifs

μ est la valeur moyenne du résultat, indépendante des paramètres A et B

α_i et β_j sont respectivement l'effet de la modalité i du premier paramètre et l'effet de la modalité j du deuxième paramètre

$(\alpha\beta)_{ij}$ est l'effet de l'interaction des deux paramètres aux modalités respectives i et j .

Le plan d'expérience est donc une méthode pour la résolution de problèmes à l'aide d'expérimentation. Il aura d'autant plus de chances d'être efficace qu'on aura déjà de nombreuses connaissances sur le problème. Il évitera absolument les expérimentations inutiles et on pourra tirer partie de premiers essais pour décider si des seconds essais sont nécessaires et pour en choisir les conditions, mais aussi pour assurer le modèle mathématique.

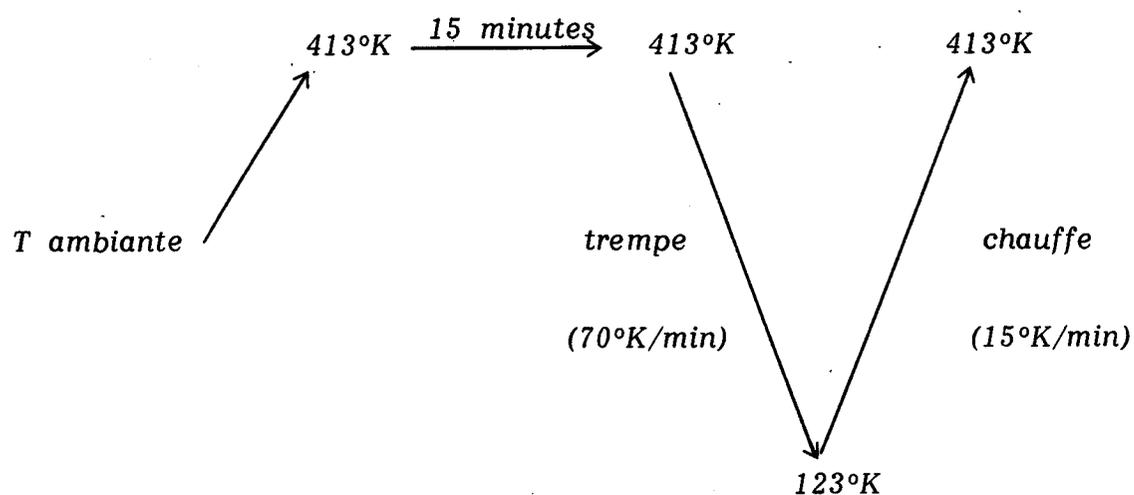
ANNEXE F

CONDITIONS EXPERIMENTALES D'ETUDE

A.E.D

- Système de mesure et d'évaluation thermoanalytique:
METTLER TA 3000

- Schéma de traitement thermique suivant:



- Poids de l'échantillon: 15 mg de brai broyé et tamisé

- Exploitation des résultats sur système: HEWLETT-PACKARD 85

MICROSPECTROMETRIE RAMAN

- Microspectromètre Raman : MICRODIL 28

- Emploi d'un laser à Argon ionisé, utilisé comme source excitatrice
- Utilisation de la raie violette à 457.9 nm
- Puissance du faisceau laser à la surface de l'échantillon de quelques centaines de microwatts. Une observation systématique de la zone irradiée après enregistrement des spectres, permet de vérifier que cette puissance ne provoque aucune dégradation de l'échantillon.
- Résolution spectrale de 13 cm^{-1}

THERMOGRAVIMETRIE

- Analyseur thermique simultanée STANTON REDCROFT STA-780
- montée en température de 120°C à 600°C avec une vitesse de 1.7°C/Mn

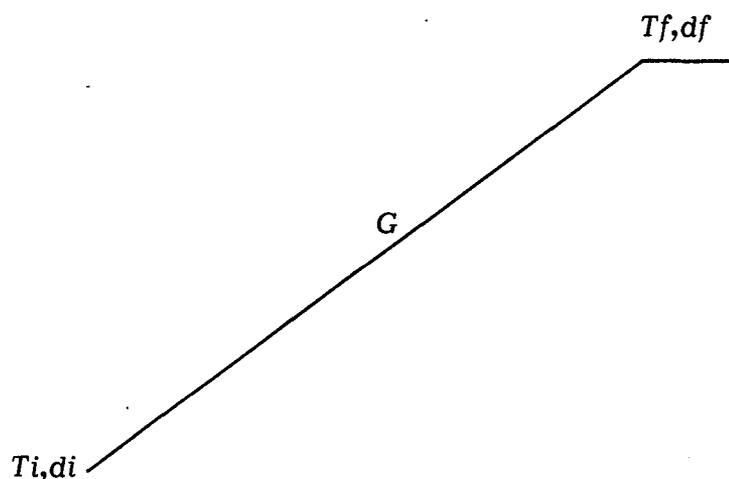
VISCOSITE

- Instrument utilisé: CONTRAVES RHEOMAT 115
- Mobile B ayant un coefficient de 0.414

CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE SUR COLONNE CAPILLAIRE

- Chromatographe : H.P 5880 A
- Détecteur : a ionisation de flamme température: 300°C
- Colonne : en silice fondue CHROMPACK CP SIL 5 type CB (longueur 50 m, diamètre interne 0.23mm) épaisseur du film 0.13 m
- Injecteur : Température: 300°C

- Programmation de température :



T_i : température initiale 80°C

T_f : température finale 240°C

d_i : durée initiale isotherme 0 minutes

d_f : durée finale isotherme 30 minutes

G : loi de chauffe 5°C/min

- Gaz vecteur : Helium (sous une pression de 21 PSI)

- Acquisition et traitement des données : **HEWLETT-PACKARD 1000**

OSMOMETRIE A TENSION DE VAPEUR

- Instrument utilisé : **KNAUER**

- Solvant : pyridine à 37°C

- Echantillon: partie du brai soluble dans le T.H.F

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

- Appareil utilisé : **VARIAN EM 360A 60 MHz**
- Solvant employé : **CDCL₃** avec du **T.M.S** comme référence

BIBLIOGRAPHIE

1. J. PINOIR, P. HYVERNAT
110ème Conférence de l'A.I.M.E. Meeting Annuel de Chicago (1981) "Caractéristiques de liant des brais de goudron de houille pour pâtes à anodes précuites : critères de choix".
2. J.P. AUBERT
Thèse, Université de Strasbourg (1973).
2. Demande de brevet Européen n° 55637.
4. P. COUDERC, P. DHAMELINCOURT
Conférence Internationale du goudron, Biarritz (1983) "Etude de l'aptitude du brai à pénétrer dans le coke".
5. P. EHRBURGER, J. LAHAYE
Fuel, 63, 1677 (1984)
6. J.L. SAINT-ROMAIN, D. COTTINET, P. COUDERC
116ème Conférence de l'A.I.M.E., Meeting Annuel de Denver, 603 (1987).
7. G. BHATIA, E. FITZER, D. KOMPALIK
Conférence Internationale du Carbone, Bordeaux, 330 (1984).
8. D.K.H. BRIGGS
Fuel, 59, 201 (1980).
9. J.D. BROOKS, G.H. TAYLOR
"Chemistry and Physics of Carbon", 4, 243 (P.L. WALKER Jr., Ed.) Dekker, New-York, (1968).
10. D. AUGIE, M. OBERLIN, A. OBERLIN, P. HYVERNAT
Carbon, 18, 337 (1980).
11. H. GASPAROUX
"Journal de Chimie Physique", 81, 759 (1984).

12. H. MARSH, P.L. WALKER Jr.
"Chemistry and Physics of Carbon", 15, 229 (P.L. WALKER Jr. and P.A. THROWER, Eds). Dekker, New-York, (1979).
13. Y. YAMADA, H. TSUTSUI, S. OI, E. KITAJIMA, M. TSUCHITANI, H. KAKIYAMA, H. HONDA
Abstracts, 12ème Conférence sur le Carbone, American Carbon Society, 271 (1975).
14. I. MOSCHIDA, Y. KORAI,
ACS Symposium Series, 30 (1986).
15. R.T. LEWIS
Abstracts, 12ème Conférence sur le Carbone, American Carbon Society, 215 (1975).
16. H. HONDA, H. KIMURA, S. SUGAWARA, T. FUTURA
Carbon, 8, 181 (1970).
17. R.D. HEIDENREICH, W.M. HESS, L.L. BAN
J. Appl. Cryst., 1, 1 (1968).
18. P. OLLIVIER
Thèse Docteur Ingénieur, Université d'Orléans (1985).
19. H. TILLMANN, G. PIETZKA, H. PAULS
Fuel, 57, 171, (1978).
20. G.R. ROMOVACEK, J.P. CULLOUGH, A.J. PERROTTA
Fuel, 62, 1236 (1983).
21. K.J. HÜTTINGER
"Bildung Graphitischer Kohlenstoff durch Flüssigphasenpyrolyse", Chemie Inf. Techn., 43, 1145 (1971).
22. I.C. LEWIS, L.S. SINGER
Abstracts, 10ème Conférence sur le Carbone, American Carbon Society, 104 (1971).

23. Y. YAMADA, T. IMAMURA, H. KAKIYAMA, H. HONDA
Abstracts, 11ème Conférence sur le Carbone, American Carbon Society, 213
(1973).
24. H. MARSH, F. DACHILLE, J. MELVIN, P.L. WALKER Jr.
Carbon, 9, 159 (1971).
25. M. INAGAKI, Y. TAMAI, S. NAKA, Y. YAMADA, H. HONDA
Carbon, 14, 203 (1976).
26. P. LESPADÉ
Thèse Docteur Ingénieur, Université de Bordeaux (1982).
27. J.N. ROUZAUD
Thèse Docteur d'Etat, Université d'Orléans (1981).
28. J.N. ROUZAUD, A. OBERLIN, C. BENY-BASSEZ
Thin Solid Films, 105, 75 (1983).
29. P.D. GREEN, C.A. JOHNSON, K.M. THOMAS
Fuel, 62, 1013 (1983).
30. J.N. ROUZAUD, A. OBERLIN, C. BENY-BASSEZ
C.R. Acad. Sc. Paris, t. 296, 369 (1983).
31. C.A. JOHNSON, J.W. PATRICK, K.M. THOMAS
Fuel, 65, 1284 (1986).
32. C. BENY-BASSEZ, J.N. ROUZAUD
Scanning Electron Microscopy, 119, (1985).
33. C.A. JOHNSON, K.M. THOMAS
Fuel, 63, 1073 (1984).
34. F. TUINSTRÀ, J.L. KOENIG
J. Chem. Phys., 53, 1126, (1970).

35. L.J. BRILLSON, E. BURSTEIN, A.A. MARADUDIN, T. STARK
Proceedings of the International Conference on Semi-metals and narrow Gap Semi-conductors, Edited by D.L. CARKER, R.T. BATE (New-York, Pergamon Press), 187 (1971).
36. M. NAKAMIZO, R. KAMMERECK, P.L. WALKER Jr.
Carbon, 12, 259 (1974).
37. T.W. ZERDA, A. JOHN, K. CHMURA
Fuel, 60, 375 (1981).
38. R. TSU, J.H. GONZALEZ, I.C. HERNANDEZ
Solid St. Commun., 27, 507 (1978).
39. R. VIDANO, D.B. FISCHBACH
J. Am. Cer. Soc., 61, 13 (1978).
40. P. LESPADE, A. MARCHAND, M. COUZI, F. CRUEGE
Carbon, 22, 375 (1984).
41. M. NAKAMIZO, H. HONDA, M. INAGAKI, Y. HISHIYAMA
Carbon, 15, 295 (1977).
42. M. NAKAMIZO, H. HONDA, M. INAGAKI
Carbon, 16, 281 (1978).
43. D.B. FISCHBACH, T.G. MILLER, J.M. MACKLIN
Ext. Abs. 12th Carbon Conf., 105 (1975).
44. M. NAKAMIZO, K. TAMAI
Carbon, 22, 197 (1984).
45. M.S. DRESSELHAUS, H. MENJO, B.S. ELMAN, G. BRAUNSTEIN
Journal de Chimie physique, 81, 835 (1984).

46. M. NAKAMIZO, T. HAGIO, K. KOBAYASHI
Carbon, 25, 637 (1987).
47. C.L. ANGELL, I.C. LEWIS
Carbon, 16, 431 (1978).
48. Y. SATO, M. KAMO, N. SETAKA
Carbon, 16, 279 (1978).
49. J.L. SAINT-ROMAIN
Thèse Docteur Ingénieur, Université de Haute Alsace, (1984).
50. E. FITZER, C. HOLLEY, L. LIU, T. TRENDELENBURG
Ext. Abs. for the 16th Biennial Conf. on Carbon, 38 (1983).
51. S. HIGUCHI, R. OTSUKA, M. SHIRAISHI
Carbon, 21, 317 (1983).
52. D. BALL
Preprints for the 3rd International Carbon Conf., 299 (1980).
53. S. CHWASTIAK, R.T. LEWIS, J.D. RUGGIERO
Carbon, 19, 357 (1981).
54. R.T. LEWIS, I.C. LEWIS, R.A. GREINKE, S.L. STRONG
Carbon, 25, 289 (1987).
55. D. COTTINET
D.E.A. de Spectrochimie, Université de Lille I (1985).
56. J. LAHAYE, P. EHRBURGER, J.L. SAINT-ROMAIN, P. COUDERC
Fuel, 66, 1467 (1987).
57. P. EHRBURGER, C. MARTIN, J. LAHAYE, P. COUDERC
Ext. Abstracts for the 18th Biennial Conference on Carbon, 165 (1987).

58. A. OBERLIN

Carbon, 22, 522 (1984).

59. C. MARTIN

Thèse Docteur de l'Université de Haute Alsace (1988).

60. A.J. BERTEAUD

"Les Hyperfréquences", Collection "Que sais-je ?", n° 1643, P.U.F (1976).

61. J. THUERY

"Les Micro-ondes et leurs effets sur la matière. Applications industrielles, agro-alimentaires et médicales", Technique et documentation (1983).

62. A.C. METAXAS, R.J. MEREDITH

Industrial Microwave Heating" Peter Peregrinus LTD, London (1983).

63. K. TØRKLEP, M. SØRLIE

114ème Conférence de l'A.I.M.E., Meeting annuel de New-York, 871 (1985).

64. J. IPPEN

Rubber Chem. Technol., 44, (1), 294-306 (1971).

65. R.J. MEREDITH

J. Elastomers Plastics, 8, 191-209 (1976).

66. C.T. MOYNIHAN, P.B. MADECO, C.J. MONTROSE, P.K. GUPTA, M.A. DEBOLT,
J.F. DILL, B.E. DOM, P.W. DRAKE, A.J. EASTEAL, P.B. ELTERMAN, R.P. MOELLER
H. SASABE, J.A. WILDER

Ann. N.Y. Acad. Sci., 279, 15 (1976).

67. R.R. GRIFFIN, P.L. WALKER Jr., A.W. SCARONI

16th biennial Conference on Carbon, San Diego, 16 (1983).