

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN INGÉNIERIE**

**Par
Vincent Lalande**

**DÉTERMINATION
DES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES
DE L'ANTHRACITE SOUS CALCINATION**

Septembre 2006



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

À mon père, ma mère

et mon amie Lianne

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de recherche, M. Rung Tien Bui pour son support scientifique. Son expérience et son appui moral ont permis l'accomplissement de ce projet.

De plus, je tiens à souligner l'aide de mon co-directeur, M. Guy Simard qui a suggéré ce projet de recherche et qui m'a fait profiter de son expérience tout au long du travail.

J'aimerais aussi remercier M. Rémy Hachette, pour son aide en laboratoire et ses précieux conseils. Il a aussi été d'un grand secours pour la réalisation des expériences et il a réglé plusieurs problèmes techniques.

Un sincère merci aux membres de ma famille pour leur support moral et leurs nombreux encouragements. Plus principalement à mon père, M. Alain Lalande et Mme Lianne Martin qui m'ont aidé pour la correction de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi aux techniciens du GRIPS, M. Patrice Paquette et M. Marc Rinfret, pour leur contribution à la mise en fonctionnement du montage expérimental et leurs précieux conseils techniques. Je n'oublie pas M. Paul Bédard, technicien en géologie, qui m'a aidé grandement pour la réalisation des tests de diffractométrie.

Enfin, mes remerciements vont aussi au GRIPS, le Groupe de Recherche en Ingénierie des Procédés et Systèmes, pour son aide financière, pour l'utilisation des laboratoires et des ressources matérielles ainsi que la réalisation du projet.

RÉSUMÉ

Dans les usines produisant de l'aluminium, la cathode servant à l'électrolyse est constituée en grande partie d'anthracite. Ce matériau fait partie de la famille des charbons, car il est constitué de 96 % à 98 % d'atomes de carbone. Ce qu'il reste de la concentration sont des impuretés. Ces dernières causent le désordre de la structure cristalline du matériau, causant une résistivité électrique élevée. Le problème c'est que les cathodes d'anthracite doivent être conductrices. Le matériau carboné doit alors être calciné. La calcination permet aux matières volatiles, que sont les impuretés, de se dégager et à l'anthracite d'organiser sa structure cristalline. Ce procédé est appelé graphitisation, et il permet de faire chuter considérablement la résistivité électrique de l'anthracite.

L'objectif de ce projet consistait à déterminer les propriétés électriques de l'anthracite sous calcination. Pour ce faire, un montage expérimental a été utilisé et deux analyses complémentaires ont été réalisées. Le montage expérimental consistait en un four de calcination Pyradia. C'est avec lui que les données sur la résistivité électrique de l'anthracite en cours de calcination ont été recueillies. Le four Pyradia a aussi permis d'étudier les paramètres pouvant influencer la résistivité électrique du matériau. Ces paramètres sont : la température maximale atteinte, les paliers de température, les taux de calcination en °C/min, la pression et la granulométrie. La première analyse complémentaire était l'analyse granulométrique, qui permettait d'étudier les dimensions des particules d'anthracite. La deuxième analyse complémentaire était l'analyse par diffractométrie où la qualité de la graphitisation obtenue à l'UQAC a été vérifiée.

Dans ce travail, différentes courbes d'hystérésis de la résistivité électrique de l'anthracite en fonction de la température ont été présentées. Ces courbes ont permis de faire une analyse des paramètres influençant la résistivité électrique. La température maximale atteinte s'est avérée le paramètre dominant dans la chute de la résistivité électrique, par rapport à la pression et la granulométrie. De plus, les résultats ont démontré que la résistivité électrique chutait lors d'un palier de température. Ensuite, le compactage du matériau a été traité : le dégagement des matières volatiles varie linéairement avec le taux de chauffe. Finalement, une étude sur la qualité de la graphitisation obtenue lors des essais a été réalisée. Elle a démontré que la qualité de la graphitisation n'était pas très bonne, comparativement à celle de l'usine Alcan, et ce malgré la chute considérable de la résistivité électrique lors des tests effectués.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	iv
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES ANNEXES.....	xv
NOMENCLATURE.....	xvi

CHAPITRE 1	1
INTRODUCTION	1

1.1 Mise en situation	1
1.2 Le modèle mathématique	3
1.2.1 L'effet Joule.....	4
1.3 Détermination de la résistivité électrique de l'anthracite	7
1.4 Objectifs	8
1.4.1 Objectif général.....	9
1.4.2 Objectifs spécifiques	10
1.5 Revue des travaux antérieurs	10
1.6 Apport scientifique de ce travail.....	16

CHAPITRE 2	17
MATÉRIAUX CARBONÉS	17

2.1 Introduction.....	17
2.2 Naissance des produits carbonés	17
2.3 Les macéraux.....	18
2.4 Processus de carbonification.....	20
2.5 Structure des substances carbonées	22
2.5.1 L'atome de carbone	23
2.5.2 Les orbitales dans les matériaux carbonés	24
2.5.3 Le diamant et le graphite	26
2.5.4 Ordre et désordre cristallin	30
2.6 Diffractomètre à rayons X et microréflexométrie	32
2.7 Processus de graphitisation.....	39
2.8 Classification des charbons	41
2.9 Description de l'anthracite.....	45

TABLE DES MATIÈRES (SUITE)

CHAPITRE 3	47
CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE	47
3.1 Introduction.....	47
3.2 Définition de la conduction électrique	48
3.3 Théorie des bandes d'énergie.....	55
3.4 La conduction électrique dans les milieux.....	62
3.4.1 Conducteurs	63
3.4.2 Isolants	64
3.5 Paramètres influençant la résistance électrique	66
3.5.1 Température.....	66
3.5.2 Impuretés	67
3.6 Mesure de la conductivité électrique dans les milieux.....	68
3.6.1 Facteur de forme.....	68
3.6.1.1 Prisme rectangulaire.....	70
3.6.1.2 Cylindre	70
3.6.2 Appareils de mesure de la résistance électrique	72
3.6.2.1 Appareil de mesure de la conductivité électrique du charbon extrait des mines	72
3.6.2.2 Ohmmètre à 2 fils.....	73
3.6.2.3 Ohmmètre à 4 fils.....	75
3.7 Causes d'erreurs sur la mesure de la résistance électrique	77
3.8 La précision des appareils.....	78
 CHAPITRE 4	 79
DISPOSITIFS ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES	79
4.1 Introduction.....	79
4.2 Paramètres expérimentaux	80
4.3 Description du montage expérimental et des analyses complémentaires	81
4.3.1 Le four électrique de calcination de l'anthracite	82
4.3.2 Analyse granulométrique par tamisage	86
4.3.3 Analyse cristallographique par diffraction à rayons X.....	87
4.4 Prise de mesure de la résistivité électrique en cours de calcination	88
4.5 Norme ASTM-C611	90
4.6 Dimension du creuset.....	92
4.8 Protocole expérimental.....	101

TABLE DES MATIÈRES (SUITE)

CHAPITRE 5	104
PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS	104
5.1 Introduction.....	104
5.2 La source de Reading	104
5.2.1 La température maximale atteinte	106
5.2.2 L'hystérésis pour la source de Reading	112
5.2.3 La charge	117
5.2.4 La granulométrie	124
5.2.5 Les paliers de température.....	130
5.2.6 Le taux de chauffe.....	135
5.3 La source de Centralia	140
5.3.1 La température maximale atteinte	142
5.3.2 L'hystérésis pour la source de Centralia	149
5.3.3 La charge	156
5.3.4 La granulométrie	164
5.3.5 Les paliers et le taux de chauffe.....	174
5.4 La qualité de la graphitisation.....	174
5.5 Le compactage de l'anthracite.....	184
 CHAPITRE 6	 192
CONCLUSION	192
6.0 Résumé du mémoire	192
6.1 Faits majeurs	193
6.1.1 La température maximale atteinte	194
6.1.2 La charge	194
6.1.3 La granulométrie	195
6.1.4 La durée des paliers de température.....	195
6.1.5 La provenance de la source.....	196
6.1.6 La qualité de la graphitisation.....	197
6.1.7 Le compactage du matériau.....	198
6.2 Améliorations proposées	199
 RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 201

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Courbe donnant la résistivité de l'anthracite mesurée à température ambiante en fonction de la température de calcination [3]	11
Figure 1.2. Loi de variation de la résistivité de l'anthracite supposant un seul point de bifurcation à 800 °C (hystérésis simple) [3]	13
Figure 1.3. Loi de variation de la résistivité de l'anthracite à hystérésis multiple [3].....	15
Figure 2.1. Hybridation de deux couches p avec une couche « s »	25
Figure 2.2. Réseau cristallin d'un diamant	27
Figure 2.3. Réseau cristallin du graphite	28
Figure 2.4. Diagramme de phase pour le diamant et le graphite [12].....	29
Figure 2.5. Modèle de Franklin pour les structures de carbone : a. non graphitables, b. graphitables, c. graphitiques	32
Figure 2.6. Plans avec indices de Miller	34
Figure 2.7. Loi et angle de Bragg	35
Figure 2.8. Fonctionnement et résultat du diffractomètre	37
Figure 2.9. Modèle de Marsh-Griffiths pour les transformations du carbone graphitables vers une structure en lamelles en fonction de la température	40
Figure 3.1 Élément de charge se déplaçant sur l'axe des x	51
Figure 3.2 Chevauchement des fonctions d'ondes [10].....	57
Figure 3.3 Densités de probabilité de trouver les électrons près du noyau [10].....	58
Figure 3.4 Niveaux d'énergie de la molécule de H ₂ [10].....	59
Figure 3.5 Niveaux d'énergie d'un cristal de N atomes de lithium [10]	60
Figure 3.6 Chevauchement des niveaux d'énergie [10]	61

LISTE DES FIGURES (SUITE)

Figure 3.7. Bandes d'énergie du sodium	63
Figure 3.8 Bandes d'énergie d'un isolant électrique	65
Figure 3.9 Réseau cristallin contenant des impuretés.....	67
Figure 3.10 Géométrie d'un prisme rectangulaire	70
Figure 3.11 Géométrie d'un cylindre.....	71
Figure 3.12 Appareil mesurant la conductivité électrique du charbon	72
Figure 3.13 Schéma électrique d'un ohmmètre à 2 fils	74
Figure 3.14 Ohmmètre utilisant la méthode à 4 fils	75
Figure 3.15 Résistances de contact.....	77
Figure 4.1. Schéma du montage expérimental.....	83
Figure 4.2. Vue de haut de deux différents types de tamis.....	87
Figure 4.3. Prise de mesure de la résistivité électrique en cours de calcination.....	89
Figure 4.4. Distribution du courant à l'intérieur des creusets.....	93
Figure 4.5 Particularités du creuset utilisé : a) Électrodes, b) Distribution de courant	94
Figure 4.6 Nombre de particules par classe.....	98
Figure 4.7 Volume d'occupation de chaque classe.....	98
Figure 4.8. Dimension du creuset	100
Figure 5.1. Première courbe à 1200 °C pour la source de Reading.....	106
Figure 5.2. Deuxième courbe à 1200 °C pour la source de Reading.....	107
Figure 5.3. Troisième courbe à 1200 °C pour la source de Reading.....	107

LISTE DES FIGURES (SUITE)

Figure 5.4 Début du compactage du matériau vers 700 °C pour la source de Reading	110
Figure 5.5 Hystérésis du haut pour la source de Reading.....	113
Figure 5.6 Hystérésis du bas pour la source de Reading	113
Figure 5.7 Première courbe avec une charge de 9 kg pour la source de Reading	118
Figure 5.8 Deuxième courbe avec une charge de 9 kg pour la source de Reading	118
Figure 5.9 Première courbe avec une charge de 4,5 kg pour la source de Reading	120
Figure 5.10 Deuxième courbe avec une charge de 4,5 kg pour la source de Reading	121
Figure 5.11 Troisième courbe avec une charge de 4,5 kg pour la source de Reading.....	121
Figure 5.12 Première courbe avec une granulométrie de 10 mm pour la source de Reading	124
Figure 5.13 Deuxième courbe avec une granulométrie de 10 mm pour la source de Reading	125
Figure 5.14 Troisième courbe avec une granulométrie de 10 mm pour la source de Reading	125
Figure 5.15 Première courbe avec une granulométrie de 5 mm pour la source de Reading	127
Figure 5.16 Deuxième courbe avec une granulométrie de 5 mm pour la source de Reading	128
Figure 5.17 Courbe à 1000 °C avec un palier de 1h pour Reading	130
Figure 5.18 Courbe à 1000 °C avec un palier de 2h pour Reading	131
Figure 5.19 Courbe à 1000 °C avec un palier de 3h pour Reading	132
Figure 5.20 Courbe à 1000 °C avec un taux de chauffe de 5 °C/min.....	136

LISTE DES FIGURES (SUITE)

Figure 5.21 Courbe à 1000 °C avec un taux de chauffe de 2,5 °C/min.....	137
Figure 5.22 Courbe à 1000 °C avec un taux de chauffe de 1,67 °C/min.....	138
Figure 5.23 Compactage du matériau pour la source de Centralia.....	142
Figure 5.24 Première courbe à 1200 °C pour la source de Centralia.....	143
Figure 5.25 Deuxième courbe à 1200 °C pour la source de Centralia.....	143
Figure 5.26 Hystérésis du haut pour la source de Centralia	150
Figure 5.27 Hystérésis du bas pour la source de Centralia.....	151
Figure 5.28 Première courbe avec une charge de 9 kg pour la source de Centralia	156
Figure 5.29 Deuxième courbe avec une charge de 9 kg pour la source de Centralia	157
Figure 5.30 Troisième courbe avec une charge de 9 kg pour la source de Centralia	157
Figure 5.31 Première courbe avec une charge de 4,5 kg pour la source de Centralia	160
Figure 5.32 Deuxième courbe avec une charge de 4,5 kg pour la source de Centralia	161
Figure 5.33 Première courbe avec une granulométrie de 10 mm pour la source de Centralia	165
Figure 5.34 Deuxième courbe avec une granulométrie de 10 mm pour la source de Centralia.....	165
Figure 5.35 Troisième courbe avec une granulométrie de 10 mm pour la source de Centralia	166
Figure 5.36 Première courbe avec une granulométrie de 5 mm pour la source de Centralia	170
Figure 5.37 Deuxième courbe avec une granulométrie de 5 mm pour la source de Centralia	171

LISTE DES FIGURES (SUITE)

Figure 5.38 Troisième courbe avec une granulométrie de 5 mm pour la source de Centralia	171
Figure 5.39 Diffractogramme de l'anthracite calciné au CPC	176
Figure 5.40 Diffractogramme de l'anthracite vert pour la source de Centralia	177
Figure 5.41 Diffractogramme de l'anthracite de Reading calciné à 1170°C	179
Figure 5.42 Diffractogramme de l'anthracite calciné à 1170 °C pour la source de Centralia	180
Figure 5.43 Diffractogramme de l'anthracite vert pour la source de Centralia avec un CPS de 2×10^2	181
Figure 5.44 Diffractogramme de l'anthracite de Reading calciné à 1170 °C avec un CPS de 2×10^2	182
Figure 5.45 Diffractogramme de l'anthracite de Centralia calciné à 1170 °C avec un CPS de 2×10^2	182
Figure 5.46 Déplacement de l'anthracite en fonction de la température pour la source de Reading	185
Figure 5.47 Déplacement de l'anthracite en fonction de la température pour la source de Centralia	187
Figure 5.48 Déplacement de l'anthracite en fonction de la température pour la source de Reading avec un palier de 1h à 900 °C	189
Figure 5.49 Déplacement de l'anthracite en fonction de la température pour la source de Reading avec un palier de 1h à 800 °C	190

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1. Types de diffractomètre	38
Tableau 2.2 Classification des charbons (ASTM)	44
Tableau 4.1. Classification granulométrique	97
Tableau 5.1 Poids moyen de chaque catégorie pour la source de Reading	105
Tableau 5.2 Résistivités moyennes pour les trois essais à 1200 °C avec la source de Reading	108
Tableau 5.3 Résistivités électriques de l'hystérésis de Reading.....	114
Tableau 5.4 Constantes et coefficients R pour le refroidissement pour la source de Reading	116
Tableau 5.5 Résistivités moyennes pour les essais à 1200 °C pour la source de Reading avec une charge de 9 kg	119
Tableau 5.6 Résistivités moyennes pour les essais à 1200 °C pour la source de Reading avec une charge de 4,5 kg.....	122
Tableau 5.7 Résistivités moyennes pour les essais à 1000 °C pour la source de Reading avec une granulométrie de 10 mm	126
Tableau 5.8 Résistivités moyennes pour les essais à 1000 °C pour la source de Reading avec une granulométrie de 5 mm	128
Tableau 5.9 Résistivité électrique pour les différents paliers de température pour Reading	132
Tableau 5.10 Résistivité électrique pour les différents taux de chauffe pour Reading	138
Tableau 5.11 Poids moyen de chaque catégorie pour la source de Centralia.....	141
Tableau 5.12 Résistivités moyennes pour les essais à 1200 °C pour la source Centralia .	144
Tableau 5.13 Comparaison des résistivités électriques entre les deux sources	147

LISTE DES TABLEAUX (SUITE)

Tableau 5.14 Résistivités électriques de l'hystérésis de Centralia	151
Tableau 5.15 Constantes et coefficients R pour le refroidissement pour la source de Centralia.....	154
Tableau 5.16 Résistivités moyennes pour les essais à 1200 °C pour la source de Centralia avec une charge de 9 kg.....	158
Tableau 5.17 Résistivités moyennes pour les essais à 1200 °C pour la source de Centralia avec une charge de 4,5 kg.....	161
Tableau 5.18 Résistivités moyennes pour les essais à 1000 °C pour la source de Centralia avec une granulométrie de 10 mm.....	167
Tableau 5.19 Résistivités moyennes pour les essais à 1000 °C pour la source de Centralia avec une granulométrie de 5 mm.....	172

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I	203
NORME ASTM-C611	203
ANNEXE II	208
Influence de l'humidité sur la résistivité électrique initiale de l'anhracite à température ambiante	208

NOMENCLATURE

$\partial T(r,t) / \partial t$	Dérivée partielle de la température par rapport au temps
$\partial \rho_e / \partial t$	Dérivée partielle de la densité volumique de charge par rapport au temps
∇	Opérateur nabla
∇V	Gradient du potentiel électrique en V/m
ΔI	Élément différentiel du courant électrique
ΔQ	Élément différentiel de la charge électrique
ΔS	Élément différentiel de surface
Δt	Élément différentiel du temps
ΔV	Élément différentiel de volume
Δx	Élément différentiel de longueur
δ	Différence de marche, m
λ	Longueur d'onde, m
μ_e	Mobilité des électrons, $m^2/(Vs)$
μ_h	Mobilité des trous
π	Symbole pour une liaison atomique covalente faible
θ	Angle, degré
ρ	Densité volumique, kg/m^3
ρ_e	Densité volumique de charge, C/m^3
ρ_h	Densité volumique de trous
ρ_v	Densité de charge volumique, C/m^3
$\rho(T)$	Densité volumique en kg/m^3 en fonction de la température
$\rho(T)$	Résistivité électrique, $Ohm \cdot m$
σ	Symbole pour une liaison atomique covalente forte
$\sigma(T)$	Conductivité électrique, Siemens /m
τ	Temps du libre parcours moyen, s
ω	Fréquence de l'oscillateur
ψ	Fonction d'onde
$ \psi ^2$	Probabilité de distribution d'un électron
a	Accélération, m/s^2
A	Aire, m^2
As	Symbole chimique pour l'Arsenic
AC	Courant alternatif
C	Symbole chimique pour l'atome de Carbone
$C_p(T)$	Capacité calorifique en fonction de la température
CH_4	Méthane
CO_2	Dioxyde de carbone
CPC	Centre de Production Cathodique
CPS	Compte par seconde
d	Vecteur de la distance

D	Diamètre, m
d	Distance réticulaire entre deux plans d'atomes, m
d	Diamètre de la plus petite particule d'anthracite
dQ	Variation de la charge, C
dt	Variation du temps, s
dL	Vecteur de la variation de distance
dS	Vecteur de la variation de surface
E	Vecteur champ électrique, V/m
E	Intensité du champ électrique
e	Charge électronique, C
E_g	Gap d'énergie
E_x	Intensité du champ électrique dans la direction x
F	Vecteur de la force, N
F_{él}	Force électrique
g	Constante de gravité, m/s ²
H	Vecteur champ magnétique, A*m
H	Hauteur, m
H	Symbole chimique pour l'Hydrogène
H₂O	Composition chimique de l'eau
I	Courant électrique, A
i	Courant électrique
J	Vecteur densité de courant, A/m ²
J	Intensité de la densité de courant
K	Thermocouple, Chromel-Alumel
kT	Énergie de température
k(T)	Conductivité thermique en fonction de la température
L	Vecteur de longueur
L	Longueur, m
Li	Symbole chimique pour le Lithium
LVDT	Appareil de mesure du déplacement du matériau
m	Masse, kg
m_e	Masse de l'électron, kg
N	Symbole chimique pour l'azote
n	Symbole pour le nombre de tours sur les bobines
n	Symbole pour un neutron
O	Symbole chimique pour l'Oxygène
p	Orbitale électronique p
q	Flux de chaleur volumique, W/m ³
Qjoule	Chaleur développée par le four par effet Joule, W/m ³
R	Résistance électrique, Ohm
ra	Rayon de l'atome A
rb	Rayon de l'atome B
R(T)	Résistance électrique en fonction de la température, Ω

R	Coefficient de corrélation
S	Surface, m ²
s	Orbitale électronique s
sp	Hybridation de deux orbitales
Si	Symbole chimique pour le Silicium
S'	Facteur de forme
T	Température, °C
t	Temps, s
T(r,t)	Température en fonction du rayon et du temps, K
UQAC	Université du Québec à Chicoutimi
V	Potentiel électrique, V
V(x)	Potentiel électrique en fonction de la distance, V
V _{max}	Volume maximum, m ³
V _{min}	Volume minimum, m ³
v	Vecteur de la vitesse, m/s
v_d	Vitesse de dérive, m/s
v(r,t)	Vitesse en fonction du rayon et du temps, m/s
v	Intensité de la vitesse, m/s
v _x	Vitesse en x, m/s
v _o	Vitesse initiale, m/s
x	Distance, m

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Mise en situation

La fabrication des blocs cathodiques destinés aux cuves d'électrolyse de l'aluminium requiert l'utilisation d'un matériau à la fois conducteur d'électricité et présentant une grande résistance mécanique à de hautes températures. Dans l'industrie de l'aluminium, l'anhracite est utilisé. L'anhracite vert est un matériau carboné fossile à l'état naturel présentant l'avantage d'avoir une grande résistance mécanique, mais l'inconvénient d'être un isolant électrique. Afin de pallier à cet inconvénient, l'anhracite vert doit être calciné. La calcination a pour effet de modifier sa cristallographie et ainsi de le transformer en conducteur électrique.

À l'heure actuelle, la technique de calcination de l'anhracite repose sur un principe de chauffage électrique. La calcination est effectuée dans des fours utilisant l'effet Joule comme source de chaleur. L'effet obtenu par une circulation de courant de très forte intensité entre deux électrodes provoque une transformation du matériau : il passe de l'état d'isolant à l'état de conducteur. Le matériau isolant est appelé « anhracite vert » et le matériau conducteur est appelé « anhracite calciné ».

Cette calcination permet d'obtenir une diminution considérable de la résistivité électrique du matériau tout en préservant ses qualités de résistance mécanique aux hautes températures. Cependant, la conception géométrique des fours et les électrodes utilisées ne permettent pas une calcination homogène. Le courant électrique produisant l'effet Joule circule beaucoup plus au centre du calcinateur que sur les côtés. L'anthracite est donc plus calciné au centre du four que près des parois. Un anthracite sous-calciné n'est pas suffisamment conducteur et un anthracite surcalciné voit sa résistance mécanique affaiblie considérablement. Ce phénomène affecte grandement la qualité des blocs cathodiques.

Il est donc nécessaire, pour optimiser la production du four et la qualité de l'anthracite calciné, d'améliorer l'homogénéité de la calcination de l'anthracite à l'intérieur du calcinateur. Pour ce faire, un modèle mathématique a été réalisé sur le four de calcination d'anthracite. Pour compléter le modèle mathématique, il est nécessaire d'y incorporer les propriétés thermophysiques de l'anthracite. Les données de la résistivité électrique de l'anthracite en fonction de la température de calcination sont manquantes. Ces données sont indispensables pour le modèle : il devient nécessaire d'effectuer une étude plus poussée dans cette direction. C'est l'objectif principal de ce projet de maîtrise.

Ce projet sera aussi utilisé pour comprendre les phénomènes physiques se déroulant à l'intérieur du four et leur influence sur le processus de calcination. Cette meilleure compréhension devrait permettre d'améliorer l'homogénéité de la calcination.

1.2 Le modèle mathématique

Pour modéliser et uniformiser la calcination de l'anthracite à l'intérieur du four, il est nécessaire de déterminer la température en tous points du four. Pour calculer ces températures, la modélisation mathématique est l'outil utilisé. Les trois principaux phénomènes physiques à modéliser intervenant dans le comportement de ce four sont :

- L'effet Joule
- Le transport de l'anthracite à l'intérieur du four
- La diffusion thermique à travers le four.

Ces trois phénomènes physiques sont régis par l'équation de transfert de chaleur. La résolution de cette équation permet de connaître la température en tous points de l'espace à l'intérieur du four. L'équation de la chaleur sous sa forme classique est la suivante :

$$\underbrace{\rho(T) \cdot C_p(T) \cdot \frac{\partial T(r, t)}{\partial t}}_{\text{(accumulation)}} = \underbrace{\nabla(k(T) \cdot \nabla T(r, t))}_{\text{(diffusion)}} - \underbrace{v(r, t) \cdot \nabla T(r, t)}_{\text{(convection)}} + \underbrace{Q_{\text{joule}}}_{\text{(source)}}$$

Cette équation de transfert de chaleur en coordonnées cylindriques comprend le terme d'accumulation d'énergie avec la densité volumique et la capacité calorifique du matériau. Elle contient aussi le terme responsable de la diffusion thermique. La conductivité thermique $k(T)$ devant le terme de diffusion est une conductivité thermique

efficace contenant le rayonnement entre les particules d'anthracite et le terme de conduction thermique. Chaque terme correspond à un phénomène physique se déroulant à l'intérieur du four, et chacun est résolu. Dans notre cas, le terme qui nous intéresse est le terme « source » (Q_{joule}).

Le terme « source » correspond à la chaleur développée par le four à l'aide de l'effet Joule, dans lequel apparaîtra la résistivité électrique de l'anthracite. Ainsi, pour connaître la température en tous points de l'espace du four, il est impératif de bien modéliser l'effet Joule. Pour ce faire, il faut lui incorporer les valeurs de résistivité électrique de l'anthracite en fonction de la température. La prochaine section illustre l'importance de l'effet Joule et de l'apparition de la résistivité électrique de l'anthracite.

1.2.1 L'effet Joule

Ce point est important, car il fait intervenir la résistivité électrique de l'anthracite, le sujet de cette recherche. L'effet Joule apparaît comme le terme « source » dans l'équation d'énergie. Il correspond à une source de chaleur volumique exprimée en W/m^3 .

La puissance calorifique obtenue dépend de la capacité énergétique du four. Pour savoir si la calcination est uniforme, il faut connaître la distribution de température à l'intérieur du four. Pour cela, il faut trouver le flux de chaleur volumique se transportant

d'un point à l'autre. À l'aide des équations de Maxwell, la distribution du potentiel et du champ électrique en tous points du four est déterminée et le profil de température peut être calculé à partir de ces données.

Par définition, l'effet Joule est :

$$q = \mathbf{E} \bullet \mathbf{J}$$

où \mathbf{E} est l'intensité du champ électrique et \mathbf{J} est la densité de courant. De plus, la loi d'Ohm est donnée par :

$$\mathbf{J} = \sigma(T) \times \mathbf{E}$$

où $\sigma(T)$ est la conductivité électrique qui varie en fonction de la température. En la remplaçant dans l'équation précédente, la relation suivante est obtenue :

$$q = \sigma(T) \times \mathbf{E}^2$$

L'intensité du champ électrique est donnée par l'équation de conservation de la densité de courant :

$$-\partial \rho_e / \partial t = \nabla \bullet \mathbf{J}$$

où ρ_e est la densité volumique de charge électrique. Cette densité de charge est constante dans le temps : $-\partial \rho_e / \partial t = 0$. En la remplaçant dans la loi d'Ohm, l'équation suivante est obtenue :

$$\nabla \cdot \sigma(T)\mathbf{E} = 0$$

Par définition, le gradient du potentiel électrique est équivalent à l'intensité du champ électrique :

$$\mathbf{E} = - \nabla V$$

Finalement, l'équation de diffusion est obtenue en remplaçant la dernière équation dans la loi d'Ohm :

$$\nabla \cdot \sigma(T)\nabla V = 0$$

Cette équation permet de trouver le potentiel électrique en tous points entre les électrodes, à partir de la différence de potentiel entre ces dernières. Lorsque la distribution du potentiel est calculée, l'intensité du champ électrique peut être trouvée. Finalement, le terme « source » de l'équation de la chaleur est déterminé.

Le terme $\sigma(T)$, conductivité électrique, varie en fonction de la température. De façon générale, la fonction inverse de la conductivité électrique est utilisée. La réciproque de la conductivité électrique est la résistivité électrique, et elle est notée par $\rho(T)$. Il est primordial de connaître la résistivité électrique de l'anthracite en fonction de la température, pour résoudre le terme « source » dans l'équation de la chaleur. Il faut aussi résoudre cette équation pour connaître la température de chaque point de l'espace dans le

four. Cette propriété physique de l'anthracite, qui est sa résistivité électrique, nécessite une étude plus détaillée.

1.3 Détermination de la résistivité électrique de l'anthracite

La résolution de la partie électrique nécessite, au préalable, la connaissance de la résistivité électrique de l'anthracite. Cette résistivité varie d'une source à l'autre et dépend de différents paramètres : la température maximale atteinte, la pression exercée entre les grains d'anthracite et la granulométrie de la source.

Les matériaux possédant une grande concentration en atomes de carbone mais aussi des impuretés sont appelés matériaux carbonés. Tous les matériaux de cette grande famille possèdent la propriété de réorganiser leurs structures cristallines sous l'effet de l'augmentation de la température. Cet apport d'énergie permet aux liaisons inter atomiques de se briser et de libérer les impuretés emprisonnées dans la matière sous forme de matières volatiles. Il s'ensuit que le niveau d'ordre de la structure cristalline augmente en produisant de nouvelles propriétés au matériau calciné.

L'une de ces propriétés modifiées est la résistivité électrique. Le réarrangement cristallin permet aux atomes de carbone de s'aligner parallèlement aux autres pour former des plans d'atomes. Les électrons responsables de la conduction électrique peuvent

facilement se déplacer entre ces plans d'atomes car la répulsion électronique y est faible. La résistivité électrique se trouve donc à diminuer après l'augmentation de la température.

En réalité, la valeur de la résistivité électrique de l'anthracite vert, une fois chauffé à une certaine température puis refroidi, peut ne pas varier. Le matériau reprend plus ou moins les mêmes valeurs de résistivité électrique si le matériau n'a pas dépassé la température irréversible causant des changements permanents dans sa structure cristalline. Lorsque cette température est dépassée, la structure du matériau subit des changements irréversibles et la résistivité prend des valeurs plus faibles que lors de la chauffe. Le phénomène est comparable à la déformation élastique et inélastique dans les métaux.

1.4 Objectifs

Le projet consiste donc à caractériser la résistivité électrique de l'anthracite sous calcination. Cette étude apportera une meilleure compréhension des propriétés électriques de l'anthracite et permet de différencier les facteurs influençant sa résistivité électrique. Les données qui sont recueillies dans ce travail seront incorporées au modèle mathématique. Le tout permettra d'améliorer la qualité des blocs cathodiques par une meilleure qualité de l'anthracite calciné et aussi d'améliorer la productivité du four de calcination.

1.4.1 Objectif général

L'objectif général de ce travail est de déterminer la résistivité électrique de l'anthracite en fonction de la température. La résistivité électrique de l'anthracite varie en fonction de la température à laquelle le matériau est soumis. Les différentes courbes prennent la forme de courbe d'hystérésis. Lorsque le matériau est chauffé à une température inférieure à la température irréversible, la résistivité électrique revient sur la même courbe au refroidissement que lors du chauffage. Cette courbe est appelée «courbe réversible». Si le matériau est exposé à une température supérieure à la température réversible, la résistivité ne revient plus sur la même courbe. La résistivité finale après refroidissement est beaucoup plus faible que la résistivité initiale de calcination. Ce phénomène est produit par les dégagements de matières volatiles qui permettent au matériau de modifier sa structure cristalline. Cette courbe est appelée «courbe irréversible». La partie importante de ce projet est de déterminer les courbes d'hystérésis de la résistivité électrique de l'anthracite en fonction de la température.

1.4.2 Objectifs spécifiques

Les objectifs du travail sont donc de déterminer les courbes d'hystérésis en fonction des paramètres suivants :

1. La pression entre les grains en contact
2. La granulométrie
3. La provenance du matériau
4. La température maximale atteinte
5. Le temps de chauffage auquel le matériau a été soumis.

La modélisation du four de calcination d'anthracite ne peut être faite sans une meilleure connaissance théorique et expérimentale du matériau d'où l'importance d'effectuer cette recherche en étudiant les différents paramètres énumérés plus haut.

1.5 Revue des travaux antérieurs

La résolution de la partie électrique de l'équation de la chaleur nécessite une meilleure connaissance de la résistivité électrique de l'anthracite. Les paramètres affectant cette résistivité sont nombreux et ils ne sont pas établis, car ils dépendent de la qualité de l'anthracite vert. Les propriétés de l'anthracite sont différentes d'une source d'anthracite à l'autre et ne sont pas nécessairement homogènes à l'intérieur d'une même source. Ceci

explique qu'il est difficile de trouver dans la littérature des valeurs de propriétés applicables à cette étude. De plus, la résistivité électrique en vrac dépend de la taille des particules d'anthracite ainsi que de leurs formes. Le courant ne pourra passer d'une particule à l'autre qu'à travers des surfaces de contact d'où la nécessité d'étudier la granulométrie. Ce paragraphe résume en général les paramètres qui sont étudiés dans ce travail de recherche.

La modélisation du calcinateur d'anthracite nécessite la résolution de la partie électrique. Il est nécessaire de posséder une loi de comportement de la résistivité de l'anthracite en cours de calcination. La loi de résistivité électrique utilisée dans le modèle est donc déterminée empiriquement à partir de mesures effectuées à température ambiante au CRDA (Centre de Recherche et Développement d'Alcan). Une courbe complète a été établie à partir de ces données et elle est présentée sur la figure 1.1.

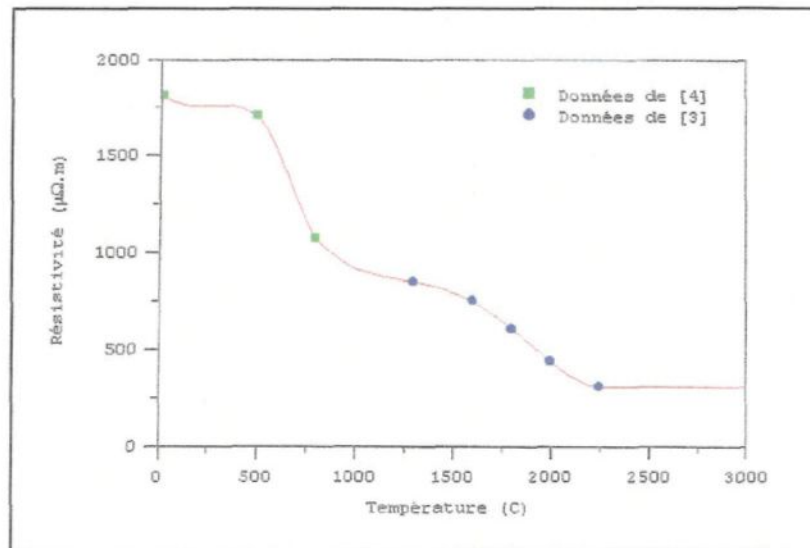


Figure 1.1. Courbe donnant la résistivité de l'anthracite mesurée à température ambiante en fonction de la température de calcination [3]

Dans une première approche, cette courbe est prise comme seule loi de variation de la résistivité de l'anhracite. Ceci revient à considérer que la résistivité de l'anhracite est la même qu'elle soit mesurée à température ambiante ou à la température de calcination. Cette option constitue une approximation plutôt grossière du problème, mais permet d'orienter la réflexion sur le sujet. Dans la réalité, l'anhracite vert une fois chauffé à une certaine température puis refroidi, peut reprendre plus ou moins ses valeurs de résistivité initiales, seulement s'il n'est pas le siège de modifications cristallines irréversibles. En terme de calcination, cela signifie qu'il n'a pas dépassé une certaine température qui constitue le point de non-retour appelé température irréversible. Passé ce point, lors d'un refroidissement, la courbe de résistivité de l'anhracite suit un chemin différent de celui qu'elle a suivi lors de la chauffe. D'une certaine façon, cela s'apparente à l'hystérésis ferromagnétique ou à la déformation mécanique d'un matériau au-delà de sa limite d'élasticité. Un phénomène semblable est observé dans une étude antérieure faite sur le brai [3].

Dans une seconde approche et afin de mieux représenter le phénomène, deux courbes sont utilisées au lieu d'une. La première est identique à celle de la figure 1.1 prise jusqu'à la température de bifurcation, ici supposée égale à 800 °C. Elle correspond à la résistivité de l'anhracite vert. La seconde, située sous la première, correspond à la résistivité de l'anhracite calciné. L'ensemble des deux courbes est représenté sur la figure 1.2. L'idée de prendre la température de bifurcation à 800 °C vient de l'observation de la figure 1.2 où manifestement il y a une diminution drastique de la résistivité vers 800 °C. Il

est intéressant de noter que l'étude antérieure sur le brai montre aussi un changement accentué de la résistivité vers cette même température. Dans ce projet, la température de bifurcation ou température irréversible sera déterminée avec plus d'exactitude.

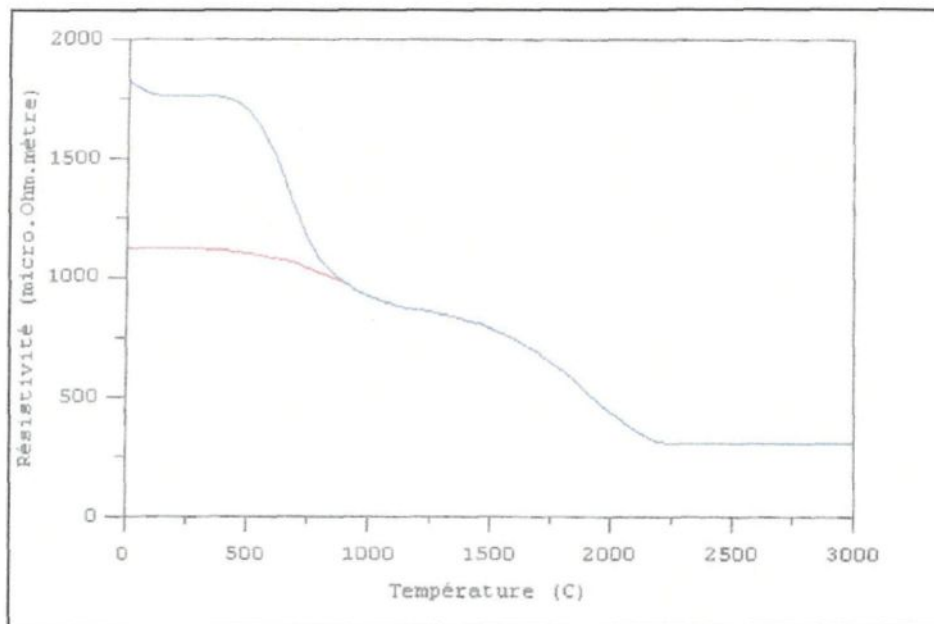


Figure 1.2. Loi de variation de la résistivité de l'anthracite supposant un seul point de bifurcation à 800 °C (hystérésis simple) [3]

Selon cette hypothèse, si la température maximum atteinte par une particule d'anthracite lors de son cheminement à travers le four est inférieure à 800 °C, l'anthracite refroidit en suivant la loi de l'anthracite vert. Par contre, si la température maximum atteinte par la particule à n'importe quel moment de son cheminement dépasse 800 °C, l'anthracite refroidit en suivant la loi de l'anthracite calciné.

La figure 1.2 apporte déjà une nette amélioration dans la description du phénomène, mais n'est pas encore totalement représentative. En effet, si elle représente le phénomène réel, cela signifie que l'anthracite chauffé à 799 °C suivrait la même loi de résistivité électrique que l'anthracite vert tandis que l'anthracite chauffé à 801 °C obéirait à la même loi de résistivité que l'anthracite chauffé à 2000 °C. Afin de remédier à ce problème, une troisième approche vise à utiliser une loi à hystérésis multiple. La manière envisagée d'obtenir cette famille de courbes d'hystérésis, est d'effectuer une série d'extrapolations à partir de deux courbes connues ou déterminées expérimentalement. La première est la courbe en pointillés tout en haut de la figure 1.3, donnant les résistivités mesurées à froid pour un anthracite qui est calciné à différentes températures, c'est la même courbe que sur la figure 1.2. La deuxième est la courbe en pointillés tout en bas de la figure 1.3, obtenue à partir du point de mesure expérimentale à 2250 °C de la figure 1.2, extrapolé à la gauche vers une résistivité à froid prise égale à 500 $\mu\Omega\text{m}$. Cette dernière valeur est prise en se basant sur le fait qu'en usine, avec une température de calcination moyenne inférieure à 2250 °C, la résistivité à froid obtenue est de 530 $\mu\Omega\text{m}$. L'idée est d'extrapoler à partir de ces deux courbes qui servent "d'enveloppes" à la famille de courbes de refroidissement nécessaire pour la résolution de la partie électrique. Sur la figure 1.3, un exemple de courbes pouvant être obtenues par extrapolation, pour quelques valeurs de température de calcination est donné. Chaque température de calcination atteinte doit correspondre à une courbe de refroidissement, ce qui veut dire que dans la réalité il existe une infinité de ces courbes. D'après les premiers essais, cette approche permet d'obtenir des résultats calculés de résistivité en sortie de four nettement plus proches des valeurs mesurées en usine. C'est

dans cette direction qu'évoluent les travaux visant un raffinement supplémentaire du modèle.

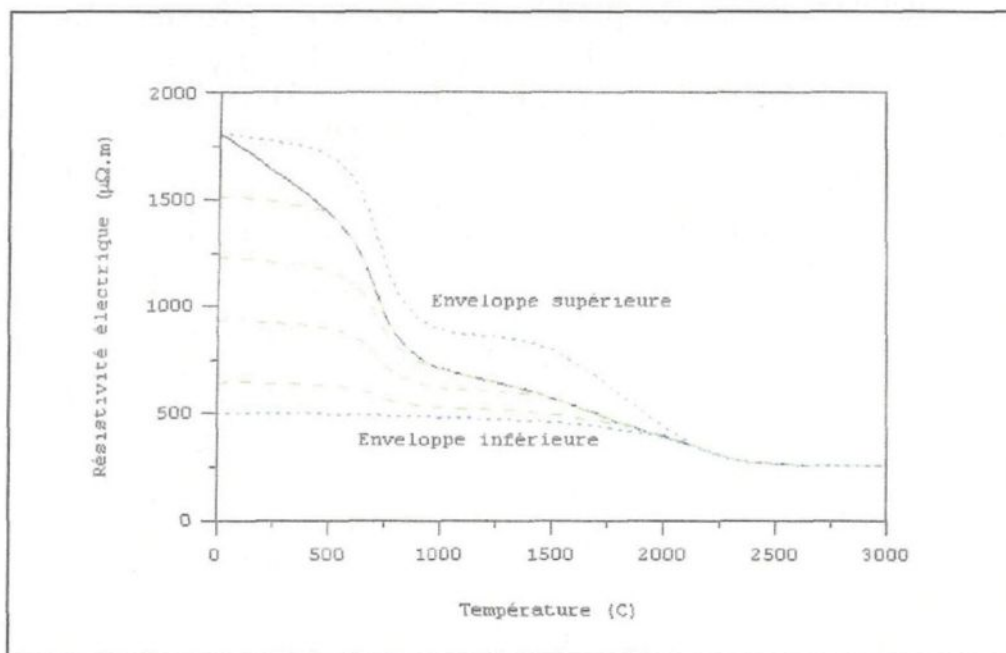


Figure 1.3. Loi de variation de la résistivité de l'anthracite à hystérésis multiple [3]

Cependant, il est possible d'obtenir ces courbes d'hystérésis multiple de façon rigoureuse en se basant sur des données expérimentales. Il est nécessaire de chauffer un échantillon à une température de calcination choisie, puis de le refroidir à des températures successives plus basses et de mesurer la résistivité à chacune de ces températures. L'exercice doit être répété pour un grand nombre de températures de calcination. C'est l'objectif de ce travail de recherche, à savoir, obtenir un raffinement de la loi de la résistivité électrique en déterminant plusieurs courbes et inclure ces données dans le modèle.

1.6 Apport scientifique de ce travail

La calcination inhomogène de l'anthracite a motivé l'industrie à développer un modèle mathématique du four de calcination. Ce modèle nécessite une meilleure connaissance des propriétés physiques de l'anthracite en particulier pour la résistivité électrique de ce matériau calciné. À part les travaux effectués par le CRDA, la littérature ne rapporte aucun ouvrage analysant la résistivité électrique de l'anthracite en fonction de la température de calcination. Les propriétés physiques de ce matériau utilisé dans l'industrie de l'aluminium sont encore très méconnues. Ce sujet correspond donc à une réelle nécessité et il est aussi unique car des travaux de ce genre n'ont jamais été réalisés auparavant.

La contribution de ce travail a diverses retombées. Premièrement, l'étude des propriétés physiques de ce matériau est très utile pour la connaissance théorique. Les facteurs influençant les propriétés électriques de l'anthracite sont identifiés en profondeur. De plus, les données recueillies lors du projet sont incorporées au modèle mathématique. Il y a donc amélioration du modèle mathématique. Ce modèle mathématique quant à lui, permet d'améliorer la calcination de l'anthracite. De ce fait, la qualité et la productivité des fours de calcination en bénéficient.

CHAPITRE 2

MATÉRIAUX CARBONÉS

2.1 Introduction

Les anthracites sont des substances de composition chimique très complexe composés en grande majorité d'atomes de carbone. L'anthracite fait partie de la famille des charbons; il est donc nécessaire de faire une description de cette classe de matériaux et de bien définir son origine. Ce chapitre y est consacré, et comporte plusieurs précisions théoriques sur les matériaux carbonés : la description de leurs propriétés chimiques, les orbitales qui forment la structure cristalline et le processus de graphitisation.

2.2 Naissance des produits carbonés

Il y a des milliards d'années, la Terre fut créée d'une multitude de particules appelées atomes. Sur celle-ci, il y avait en abondance du carbone et de l'oxygène. Il y eut ensuite l'apparition de la faune et de la flore, riches en atomes d'oxygène et de carbone. Avec le temps, la faune et la flore disparaissent : seules les matières organiques restaient. Le sol se compacta de couches végétales et animales se pressant les unes sur les autres. Le procédé de décomposition des matières enfouies commença : c'était la diagénèse. Ce

procédé se définit comme étant l'ensemble des phénomènes assurant la transformation d'un sédiment meuble en une roche cohérente. Dans cette phase, la plupart des matières végétales ont été digérées par des bactéries; la lignine (cellulose) fut transformée en acide homovanilique et en composant humique. Une partie de la matière végétale fut aussi altérée thermiquement, mais elle le fut surtout par l'action microbiologique. Cette matière altérée, soumise durant des millions d'années à des agents environnementaux, tels la pression et la température, contribua à la formation du charbon.

2.3 Les macéraux

Une définition plus technique de l'apparition du charbon tient compte d'une catégorie importante : les macéraux. Le charbon est une structure hétérogène difficile à caractériser. Ce matériau, une roche formée par des processus géologiques, est composé d'un nombre distinct d'entités organiques appelées « macéraux » et d'une partie plus faible composée de matières inorganiques : les minéraux.

Le terme « macéral » a été introduit par Marie C. Stopes en 1953 : « Le concept derrière ce mot est que ces unités biologiques représentées par des forêts qui se sont écrasées et ont été enfouies, puis se sont décomposées et ont été macérées avec le processus de formation du charbon, lequel leur a donné des propriétés physiques et chimiques différentes. Ces unités organiques composant la matière du charbon, je propose

de les appeler macéraux. Ils sont la description équivalente des unités inorganiques dans les roches et universellement appelés minéraux. » Ce concept est actuellement utilisé partout dans le monde.

Le charbon n'est pas un mélange uniforme de macéraux et de minéraux. Tous deux forment des associations appelés lithotypes, qui entrent dans la formation du charbon et en déterminent les propriétés physiques et chimiques. C'est la raison pour laquelle il existe de nombreuses catégories de charbon. En fait, c'est la composition en macéraux qui détermine la famille du charbon.

La *vitrinite* est le groupe le plus abondant de macéraux dans les charbons courants. Dans ce groupe, l'homocollinite est le macéral de référence pour la détermination, par microréfectométrie, du rang des charbons. L'homocollinite est essentiellement composé d'acides humiques, qui sont des produits de dégradation de la lignine des végétaux terrestres lors du dépôt; elle se présente comme une substance homogène au sein de laquelle s'observent des reliquats des végétaux originels.

Le groupe de *l'inertinite* est principalement celui des tissus ligneux qui ont résisté morphologiquement à la dégradation bactérienne lors du dépôt. Ces macéraux restent inertes et évoluent très peu au cours de la diagénèse des formations sédimentaires.

Le groupe de *l'exinite* dérive principalement des membranes protectrices des spores et des pollens, ainsi que de l'épiderme cutinisé des feuilles. Les macéraux de ce groupe, à teneur en hydrogène relativement élevée, subissent une profonde dégradation lors de la diagénèse et ne sont pratiquement plus identifiables morphologiquement au-delà du rang des houilles.

Le dernier groupe, celui de *l'alginite*, correspond aux algues qui prolifèrent en milieu aquatique et dont la membrane protectrice est également très fragile. Ce groupe présente une forte potentialité en hydrocarbures.

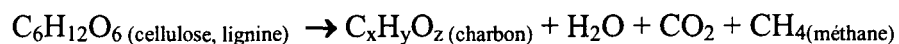
Les macéraux décrits plus haut peuvent s'accumuler dans les formations sédimentaires, en couches ou en lits interstratifiés : ce sont les charbons. Ils sont disséminés dans les formations à l'état particulière.

2.4 Processus de carbonification

La carbonisation est le procédé par lequel la quantité de carbone augmente par la pyrolyse d'une substance organique. Ce processus détermine la concentration en carbone de la substance et, par le fait même, son rang. Le rang indique la position de la matière dans la famille des charbons. La notion de rang sera reprise plus loin dans ce chapitre.

Chaque charbon se présente d'abord comme étant de la tourbe produite par la décomposition végétale. Après la diagenèse et la calcination de la tourbe, les forces géologiques (ou la phase métamorphique de carbonisation) commencent à agir. Les facteurs importants à considérer dans le processus de carbonisation sont la température, le temps et la pression. La majorité des observations géologiques semblent indiquer que la température est le facteur dominant dans le processus de carbonisation. La plupart des auteurs s'accordent pour considérer que l'élévation de la température, en fonction de la profondeur d'enfouissement des formations sédimentaires (gradient géothermique), représente le facteur géologique responsable de l'augmentation de la teneur en carbone des substances organiques fossiles présentes au cours de la diagenèse. Les effets de pression sont considérés comme négligeables dans les conditions normales d'enfouissement d'un bassin sédimentaire; mais les temps d'exposition au flux thermique, de l'ordre de 20 à 350 millions d'années selon l'importance du gradient, sont toutefois nécessaires pour que la perte maximale en matières volatiles soit atteinte, à une paléotempérature donnée.

L'évolution du charbon (carbonification) est le procédé par lequel la cellulose/lignine devient charbon; c'est une augmentation du contenu en carbone par le décroissement en oxygène et en hydrogène, ce qui donne respectivement du gaz carbonique et du méthane :



En résumé, les substances carbonées sont des mélanges de constituants d'origine animale et surtout végétale, dont l'évolution dans les formations géologiques peut être différente. Les matériaux carbonés sont donc composés de substances organiques fossiles. Au cours de l'enfouissement des formations sédimentaires, la teneur en carbone de ces substances a augmenté selon un processus de carbonisation lié à une perte progressive des éléments accompagnant le carbone : l'eau, le gaz carbonique et les hydrocarbures. La carbonisation est un processus progressif et irréversible, il se produit sous l'effet de l'élévation de la température.

2.5 Structure des substances carbonées

Les matériaux carbonés sont des structures très complexes. Il est connu que l'atome de carbone peut prendre deux configurations cristallines très différentes : le diamant et le graphite. Le cas le plus intéressant est le graphite, car il y a différentes classes de sous-produits du graphite : les matériaux carbonés. Le degré de défauts et d'impuretés contenu dans ces matériaux fera une grande différence quant à leur structure et quant à leurs propriétés physiques. La prochaine section explique comment apparaissent les différentes formes de matières carbonées.

2.5.1 L'atome de carbone

Les matériaux carbonés sont composés de différents éléments chimiques, principalement d'atomes de carbone. Il est utile de faire un rappel théorique de cet élément.

Le carbone possède une masse atomique de 12.011 et son numéro d'élément dans le tableau périodique est 6. Trois isotopes de l'atome de carbone sont connus, ce sont le ^{12}C , ^{13}C et le ^{14}C . L'abondance des isotopes stables et naturels est :

$$^{12}\text{C} - 98.89\% \quad ^{13}\text{C} - 1.11\%$$

L'isotope radioactif ^{14}C est généré en haute altitude par le bombardement d'un neutron sur le nitrogène ($^{14}\text{N} + n = ^{14}\text{C} + ^1\text{H}$). Cet isotope possède une durée de vie de 5730 années. Il est surtout utilisé dans la datation archéologique.

En raison de sa grande abondance, l'isotope ^{12}C est utilisé comme référence pour la masse atomique des autres éléments. Il possède exactement une masse atomique de 12. Toutes les masses atomiques des autres atomes sont basées sur cette référence.

L'atome de carbone possède six électrons sur ses couches périphériques. Ses orbitales électroniques sont donc remplies de la façon suivante : $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$. Le carbone

possède quatre orbitales qui ne sont pas remplies complètement. Il peut donc former quatre liaisons atomiques avec d'autres atomes de même nature ou de nature différente.

2.5.2 Les orbitales dans les matériaux carbonés

La formation des orbitales σ et π entre des atomes de carbone ou d'autres atomes (N, O etc.) conduit à la possibilité de différentes structures cristallines complexes. C'est la chimie organique qui décrit le carbone et les liaisons atomiques formant ses différents composés.

Les liaisons interatomiques dans les structures carbonées seront décrites selon le principe de l'hybridation des orbitales. L'état électronique de l'atome de carbone est : $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$. Seuls les électrons sur les dernières couches électroniques peuvent former des liaisons. Ces électrons sont appelés électrons de valence, et l'atome de carbone en possède 4. La disposition des électrons de valence est de un sur la couche s et un autre dans chaque couche p. Avec une couche s et trois couches p, il y a trois possibilités d'hybridation d'orbitales entre les quatre couches électroniques possédant des électrons de valence.

La première possibilité est : deux orbitales sp et deux orbitales p. Cette configuration s'obtient en combinant une fois la couche s avec une couche p, ce qui donne deux couches sp. Il y a deux électrons, un sur la s et un sur la p. Cela donne deux couches

sp. Sur chaque couche sp, il y a un électron de valence. Il reste ainsi deux électrons de valence, chacun sur une couche p.

La deuxième possibilité est : trois orbitales sp^2 et une orbitale p. L'indice 2 correspond au nombre d'électrons provenant de la couche p. Cette configuration s'obtient en combinant deux fois la couche s avec une couche p. Trois électrons de valence occupent ces orbitales et le dernier est sur une orbitale p. La figure 2.1 illustre l'hybridation de deux couches p avec une couche s avec une couche s.

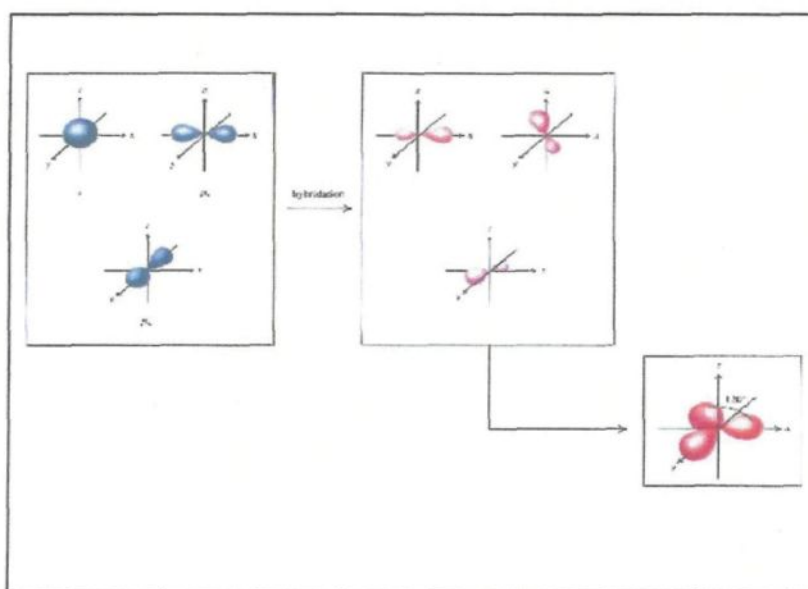


Figure 2.1. Hybridation de deux couches p avec une couche « s »

La troisième possibilité est : quatre orbitales sp^3 . Cette configuration s'obtient en combinant trois fois la couche s avec les trois couches p. Il y a un électron de valence sur chaque couche sp^3 .

L'hybridation d'orbitales est le mélange d'une couche avec d'autres couches, par exemple : une orbitale s avec une orbitale p pour former la couche sp. L'hybridation de deux orbitales forme une liaison extrêmement solide appelée, liaison σ . Il reste cependant toujours une ou plusieurs couches p après hybridation. Cette couche participe aussi aux liaisons interatomiques. Ce type de est appelé liaison π . Il est important de mentionner que les liaisons σ sont beaucoup plus fortes (liens covalents) que les liaisons π , car les électrons de la liaison σ sont beaucoup plus proches du noyau. Ces électrons, en étant plus proches du noyau, sont retenus plus fortement et entraînent la force de la liaison.

2.5.3 Le diamant et le graphite

Les deux formes allotropiques du carbone sont le diamant et le graphite. Ce sont les deux seuls composés qui ne sont formés que d'atomes de carbone. Malgré la même composition chimique, ces deux matériaux sont très différents l'un de l'autre. Les liens moléculaires les constituant ne sont pas les mêmes, ce qui entraîne des différences de propriétés. Dans les paragraphes suivants, une description des deux matériaux est donnée.

Le diamant possède la troisième configuration électronique, celle de quatre orbitales sp^3 . Ces liaisons sont à 109.2° l'une de l'autre. Chaque atome de carbone est au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes de carbone. Ce type de liaison ressemble à la structure utilisée pour construire les pylônes électriques. Cette structure est très rigide en raison de sa

force dans toutes les directions. Ainsi, le diamant est constitué d'un réseau cristallin très solide de liaison σ . Sa dureté provient du fait que chaque atome de carbone du réseau est lié de manière covalente à quatre autres atomes de carbone. Pour briser le diamant, il faut rompre un nombre considérable de fortes liaisons covalentes. Il est le plus dur des matériaux. Sa densité est élevée en raison de sa compacité (3.51 g/cm^3). Sa conductivité électrique est faible à cause de ses liaisons distribuées uniformément dans toutes les directions, ce qui provoque une forte répulsion électronique s'opposant au transport des électrons. La figure 2.2 montre le réseau cristallin d'un diamant.

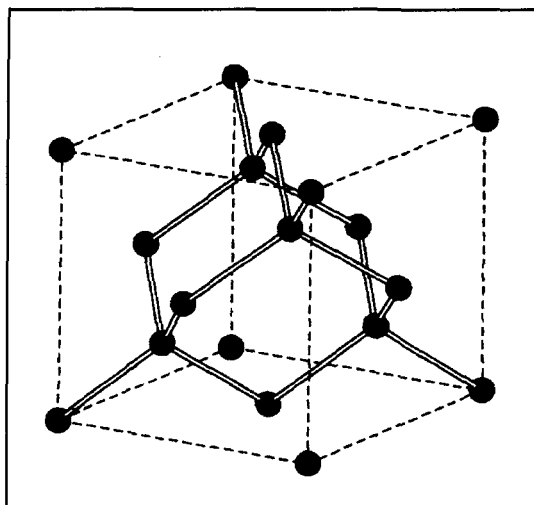


Figure 2.2. Réseau cristallin d'un diamant

Le graphite est constitué de la deuxième configuration électronique, celle qui possède trois orbitales sp^2 et une orbitale p . Les atomes de carbone dans le graphite se lient d'une façon très particulière. Les trois orbitales sp^2 permettent de former trois liaisons à

120° autour du noyau de l'atome. Ces liaisons σ forment un réseau cristallin en deux dimensions, c'est-à-dire un plan d'atomes de carbone. Le graphite présente donc une structure feuilletée. La quatrième orbitale p, non utilisée, sert à faire une liaison π entre ces plans d'atomes. Le graphite possède une structure cristalline en lamelles qui est due à sa configuration électronique. Le réseau cristallin du graphite peut expliquer plusieurs de ses propriétés. Sa disposition en couches lui permet d'être un excellent lubrifiant. De plus, cette structure en lamelles favorise une bonne conduction électrique; il est facile pour les électrons de voyager entre les plans d'atome du graphite, car la répulsion électronique y est faible. Par contre, le graphite est mauvais conducteur perpendiculairement à ces plans d'atomes. Il est connu que la liaison π est plus faible que la liaison σ . La conséquence de ces fortes liaisons, c'est que le graphite est très solide en compression perpendiculairement aux plans d'atomes. Cependant, il est faible en cisaillement en raison des faibles liaisons π qui sont parallèles aux plans d'atomes. Le réseau cristallin du graphite est schématisé à la figure 2.3.

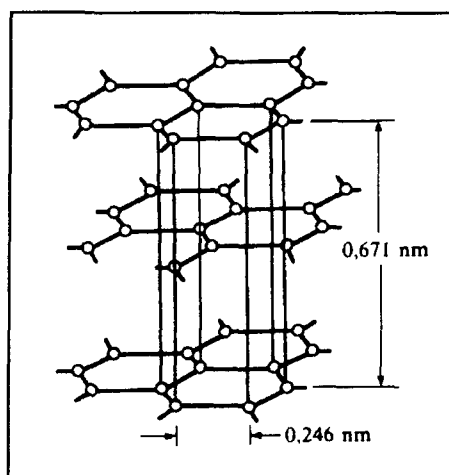


Figure 2.3. Réseau cristallin du graphite

Les atomes de carbone se combinent pour former du graphite ou du diamant. L'explication se trouve dans l'historique même de ce cristal. Les atomes de carbone prennent des configurations différentes selon les facteurs environnementaux auxquels ils ont été soumis.

La construction d'un cristal de graphite ou de diamant nécessite de très hautes pressions et de très hautes températures. Pour le cristal de graphite, c'est la température élevée qui est nécessaire à son apparition. Dans le cas du diamant, la pression est le facteur indispensable pour la création d'un cristal. La figure 2.4 illustre les phases montrant clairement les pressions et les températures nécessaires aux formations des deux différentes composantes.

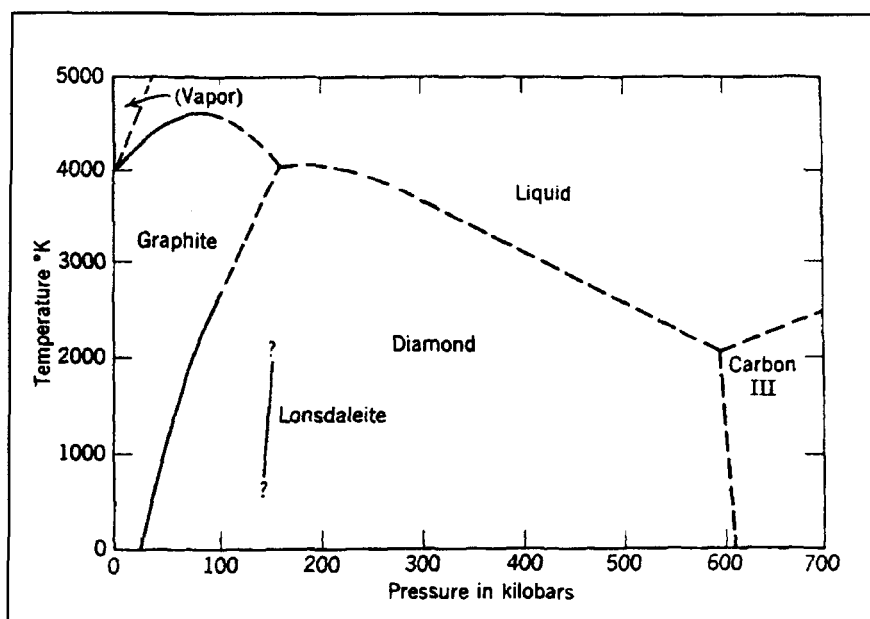


Figure 2.4. Diagramme de phase pour le diamant et le graphite [12]

La formation du cristal est liée surtout à l'énergie nécessaire pour former les liaisons interatomiques. Les pressions et les températures élevées fournissent les conditions d'énergie aux atomes pour qu'ils puissent se lier de la façon énergétique la plus stable possible. Cette énergie détermine si les atomes formeront un cristal de graphite ou de diamant. Il est important de préciser que la pression n'a pas le même effet que la température sur la formation d'un cristal.

2.5.4 Ordre et désordre cristallin

Les matériaux carbonés sont généralement un mélange de structures ordonnées à courte échelle et de matière désordonnée. Les structures ordonnées sont sans défaut comme le graphite; les structures désordonnées ont des défauts ou des impuretés. Le degré de concentration de ces impuretés détermine le rang de la matière carbonée. Le rang est le degré de la structure cristalline (amorphe ou ordonnée). La classification des charbons en rangs est faite dans une autre section. Les matériaux carbonés se divisent en deux grandes catégories : les carbones graphitiques et les carbones non graphitiques.

Les carbones graphitiques sont ceux qui ont la structure du graphite. Ces carbones peuvent contenir des défauts, mais ils sont ordonnés dans les trois dimensions. Les deux premières dimensions sont celles du plan d'atomes que forment les atomes de carbone avec des liaisons σ . L'autre dimension est celle de la liaison π entre les plans d'atomes. Les

carbones graphitiques possèdent une structure cristalline ordonnée (semi-graphite), ou presque, dans les trois dimensions. Les carbones non graphitiques, quant à eux, sont ordonnés seulement dans les deux premières dimensions. Ils sont composés de beaucoup de défauts et leur structure est désordonnée. Par traitement thermique, il est possible de passer d'une forme désordonnée à une forme ordonnée; ce processus est appelé, la graphitisation. Il faut éviter de confondre la graphitisation et la carbonisation, cette dernière étant le procédé par lequel la teneur en carbone est augmentée suite à un décroissement des matières volatiles par l'augmentation de la température.

La catégorie de carbones non graphitiques se divise en deux catégories : les carbones graphitables et les carbones non graphitables. Les carbones graphitables ont la propriété de se transformer progressivement en carbone graphitique par le processus de graphitisation. Les carbones non graphitables ne peuvent pas être transformés en carbone graphitique à cause du degré trop élevé de désordre cristallin. Rosalind Franklin a été la première à classer les carbones en catégories « graphitables » et « non graphitables ». La figure 2.5 montre les modèles graphitables et non graphitables.

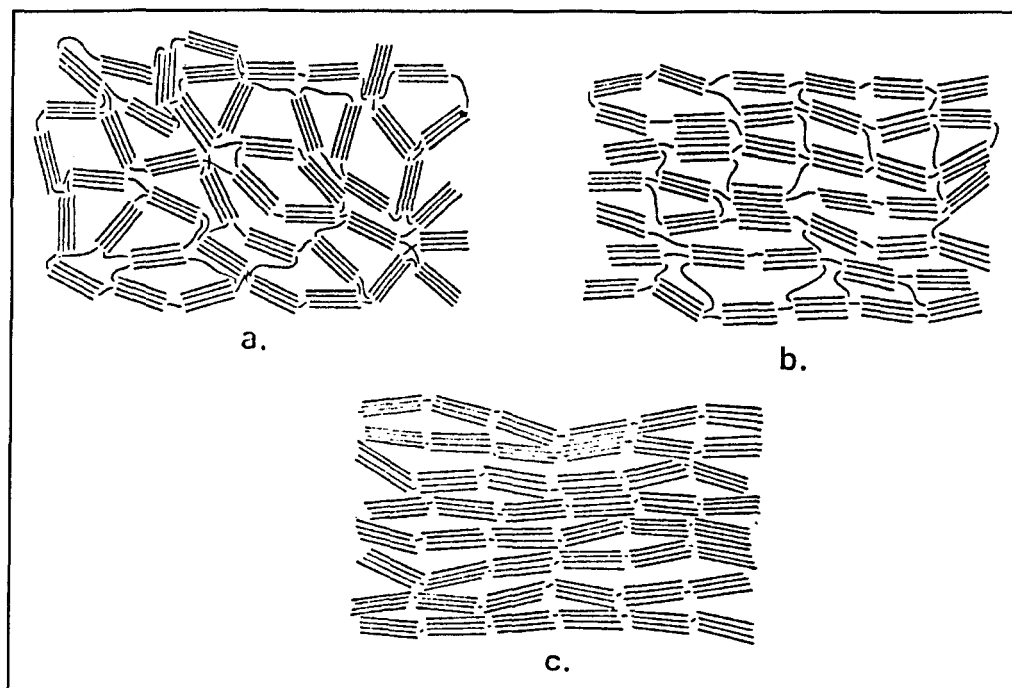


Figure 2.5. Modèle de Franklin pour les structures de carbone : a. non graphitables, b. graphitables, c. graphitiques

2.6 Diffractomètre à rayons X et microréflectométrie

Pour distinguer les différentes structures de carbone et le degré de structure cristalline, le diffractomètre à rayons X ainsi que la microréflectométrie sont utilisés. Il est important de connaître la qualité de la graphitisation des substances carbonées. L'appareil le plus utilisé est le diffractomètre; il sera le plus étudié dans cette partie.

Le degré de carbonification des charbons courants est évalué directement au microscope par la mesure du pouvoir réflecteur sous incidence normale (réflectance) du

macéral étudié, c'est la microréflexométrie. La réflectance est une propriété des carbones très utile à leur classification. La surface carbonée polie est examinée en utilisant la lumière réfractée et la lumière polarisée. Les interférences de couleurs dues aux orientations des plans d'atomes dans le graphite à la surface permettent de pouvoir étudier la structure cristalline.

Quant aux diffractomètres à rayons X, ils sont utilisés notamment pour vérifier la qualité de la graphitisation et de la carbonification des matériaux carbonés. La radiation émise par cet appareil permet de déterminer la structure cristalline d'un cristal. Le rayonnement incident émis par le diffractomètre est diffracté, puis capté par un écran pour analyser l'information. La diffraction dépend nécessairement de la structure cristalline et de la longueur d'onde de la radiation envoyée sur le cristal. Lorsque la longueur d'onde est comparable ou inférieure au paramètre du réseau, plusieurs faisceaux diffractés par les atomes (plans) se retrouvent dans des directions tout à fait différentes de celles du faisceau incident.

William Lawrence Bragg a proposé une explication simple des angles des faisceaux diffractés par un cristal. L'analyse des plans atomiques se fait par l'indice de Miller. À la figure 2.6, il y a plusieurs exemples de plans avec ce type d'indices.

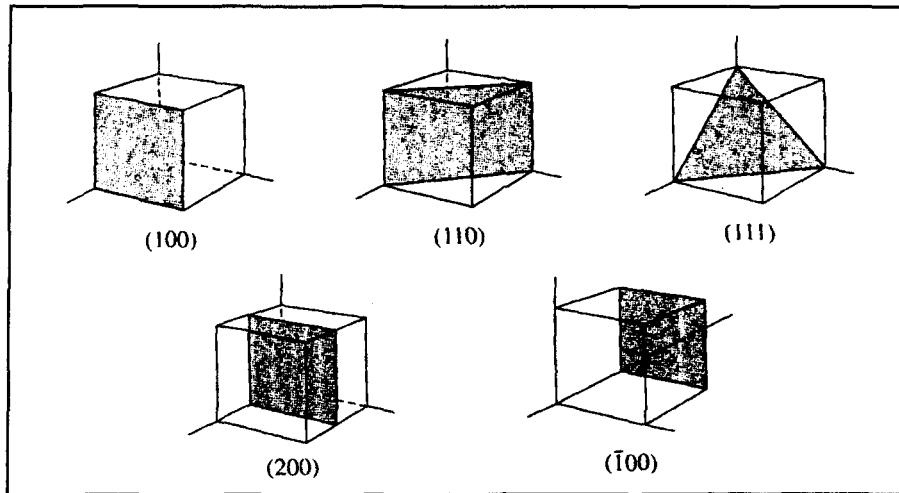


Figure 2.6. Plans avec indices de Miller

L'hypothèse principale veut que ces plans d'atomes réfléchissent les ondes incidentes; ainsi, chaque plan ne réfléchit qu'une partie du rayonnement, comme un miroir légèrement argenté. Des rayons diffractés sont obtenus seulement si le rayon 1 et le rayon 2 ont une différence de marche qui est un multiple de λ ($n\lambda$), ce qu'on appelle une interférence constructive. Si la différence de marche n'est pas un multiple de λ , il y a interférence destructive, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de rayons diffractés sortant du cristal. Sur la figure 2.7, le rayon 2 arrive sur le plan 2 (plans d'atomes) et le rayon 1, sur le plan 1 d'atomes. La distance entre ces deux plans réticulaires est d . Cette distance est la même entre tous les plans du cristal possédant le même indice de Miller (plans parallèles). La différence de marche entre les rayons réfléchis par les deux plans consécutifs est $2d \sin(\theta)$. L'angle θ est mesuré à partir de la normale au plan. La loi de Bragg est illustrée à la figure 2.7.

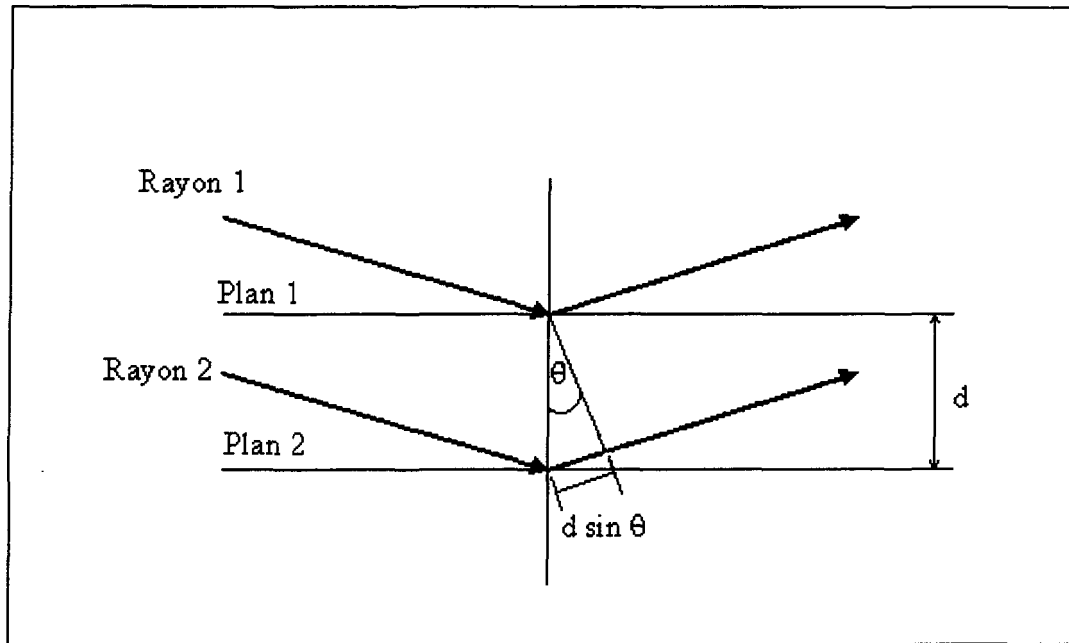


Figure 2.7. Loi et angle de Bragg

Une interférence constructive est possible seulement lorsque $\delta = n \lambda$ (δ = différence de marche). Alors la loi de Bragg est définie :

$$2d \sin(\theta) = n \lambda$$

La loi de Bragg présuppose des longueurs d'onde de l'ordre de $\lambda < 2d$. La distance réticulaire « d » entre les plans d'atomes est très petite (de l'ordre de 1 Angstrom). Les longueurs d'onde de la lumière incidente doivent donc être très petites, d'où la nécessité d'utiliser les rayons X. Il est très important de se rappeler que la longueur d'onde envoyée sur le cristal doit être inférieure ou comparable au paramètre du réseau, sinon aucune observation n'est possible.

Si l'on suppose que chaque plan agit comme un miroir, il n'y a que pour quelques valeurs d'angles θ que les réflexions par tous les plans parallèles s'ajoutent pour donner un faisceau réfléchi intense. Si chaque plan était parfaitement réfléchissant, seul le premier plan d'un ensemble de plans parallèles verrait la radiation, et toute longueur d'onde pourrait être réfléchie. Cependant, chaque plan ne réfléchit que 10^{-1} à 10^{-3} pour cent de la radiation incidente. Ce sont donc 10^3 à 10^5 plans qui peuvent contribuer à la formation du faisceau de Bragg réfléchi sur un cristal parfait.

Pour ce qui est du diffractomètre à rayons X, il consiste à émettre des rayons X sur le cristal pour qu'il y ait des rayons diffractés. Pour obtenir ces rayons X, une plaque quelconque (ex : cuivre) est bombardée avec des électrons. L'énergie transmise aux électrons de cette plaque leur permet ainsi de changer de niveau d'énergie; en revenant à leur état normal, ils émettent des photons très énergétiques de courtes longueurs d'onde λ . Ces photons sont filtrés par une plaque possédant une mince ouverture permettant d'obtenir un faisceau de rayon X très fin à la sortie. Ce faisceau est ensuite dirigé directement sur le cristal étudié. Les diffractions obtenues doivent remplir les conditions de la loi de Bragg pour les paramètres λ , θ et d . Il est très difficile d'obtenir de bons paramètres pour λ , θ et d pour qu'il y ait interférence constructive. Dans la plupart des cas, il y a interférence destructive. Les instruments utilisés doivent être très précis pour mesurer l'angle θ et la longueur d'onde λ . Le principe de fonctionnement ainsi que les résultats obtenus sont présentés à la figure 2.8.

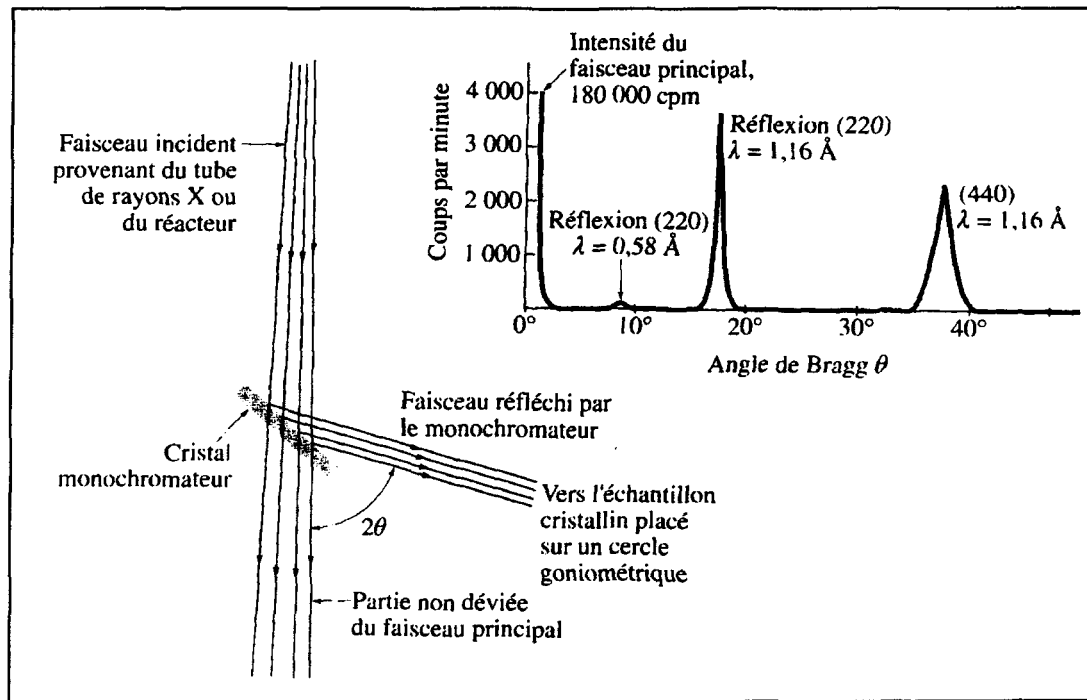


Figure 2.8. Fonctionnement et résultat du diffractomètre

Il y a trois types de diffractomètre utilisés dans le domaine scientifique. Tous sont basés sur le même fonctionnement. La différence se trouve dans la variation des paramètres. Le tableau 2.1 suivant montre les différents types de diffractomètres.

Tableau 2.1. Types de diffractomètre

Méthode de Laue	θ fixe λ monochromatique	λ possède toutes les longueurs d'onde, une longueur d'onde satisfera donc la loi de Bragg.
Méthode du cristal tournant	θ $f(t)$ = fonction du temps λ fixe	L'angle θ tourne, alors il y en a plusieurs qui satisferont la loi de Bragg.
Méthodes des poudres (UQAC)	θ statistique λ fixe	Le cristal est en poudre. C'est comme s'il y avait une infinité de petits cristaux. Il y aura un angle θ qui satisfera à la loi de Bragg.

L'angle θ est obtenu en faisant bouger le cristal sur une plaque tournante. Une différence de 0.001 degré peut faire toute la différence entre une interférence constructive ou destructive. La longueur d'onde λ est déterminée par la radiation envoyée sur le cristal. La distance entre les plans d'atomes d est le paramètre de la structure cristalline à déterminer. Lorsque le rayon X est envoyé sur le cristal, λ et θ sont connus. Il y aura diffraction ou non. S'il y a un rayon réfracté, il est capté sur un écran. En faisant varier les paramètres λ et θ , plusieurs rayons réfractés sont obtenus qui sont eux aussi captés par l'écran. Ces données sont traitées par un ordinateur, et la structure cristalline est définie ainsi que la distance d entre les plans réticulaires.

2.7 Processus de graphitisation

Les matériaux carbonés sont constitués en majorité d'atomes de carbone, mais ils possèdent aussi des impuretés telles que l'hydrogène et l'oxygène. Dans cette section, les notions d'ordre et de désordre cristallin seront élaborées, car une partie de la matière carbonée est ordonnée et l'autre partie est désordonnée. La structure totale est donc une structure amorphe.

Le processus de transformation, sous l'effet de la chaleur du carbone non graphitique en carbone graphitique est appelé, graphitisation. Ce processus consiste en un traitement thermique permettant à une substance carbonée de passer d'une forme désordonnée à une forme ordonnée. Au plan de la structure cristalline, cela signifie passer de l'état amorphe à l'état cristallin.

L'augmentation de la température a pour effet de briser les liaisons moléculaires entre les atomes de carbone et les impuretés. Ces impuretés seront évacuées sous forme de gaz volatiles, comme le méthane (CH_4) et le dihydrogène (H_2). La teneur en carbone est nécessairement plus grande sans ces impuretés. Les atomes de carbone, maintenant libres, forment une structure plus ordonnée.

Nécessairement, plus la température est élevée, plus il y a dégagement des impuretés sous forme de matières volatiles. De ce fait, la structure cristalline se dirige vers

un degré d'ordre plus élevé. La structure cristalline parfaite pour un matériau carboné est le graphite, car il est composé presque uniquement d'atomes de carbone (aucune impureté). Cependant, il faut atteindre de très hautes températures pour obtenir du graphite à l'état pur. La figure 2.9 illustre le degré de structure cristalline d'un produit carboné en fonction de la température.

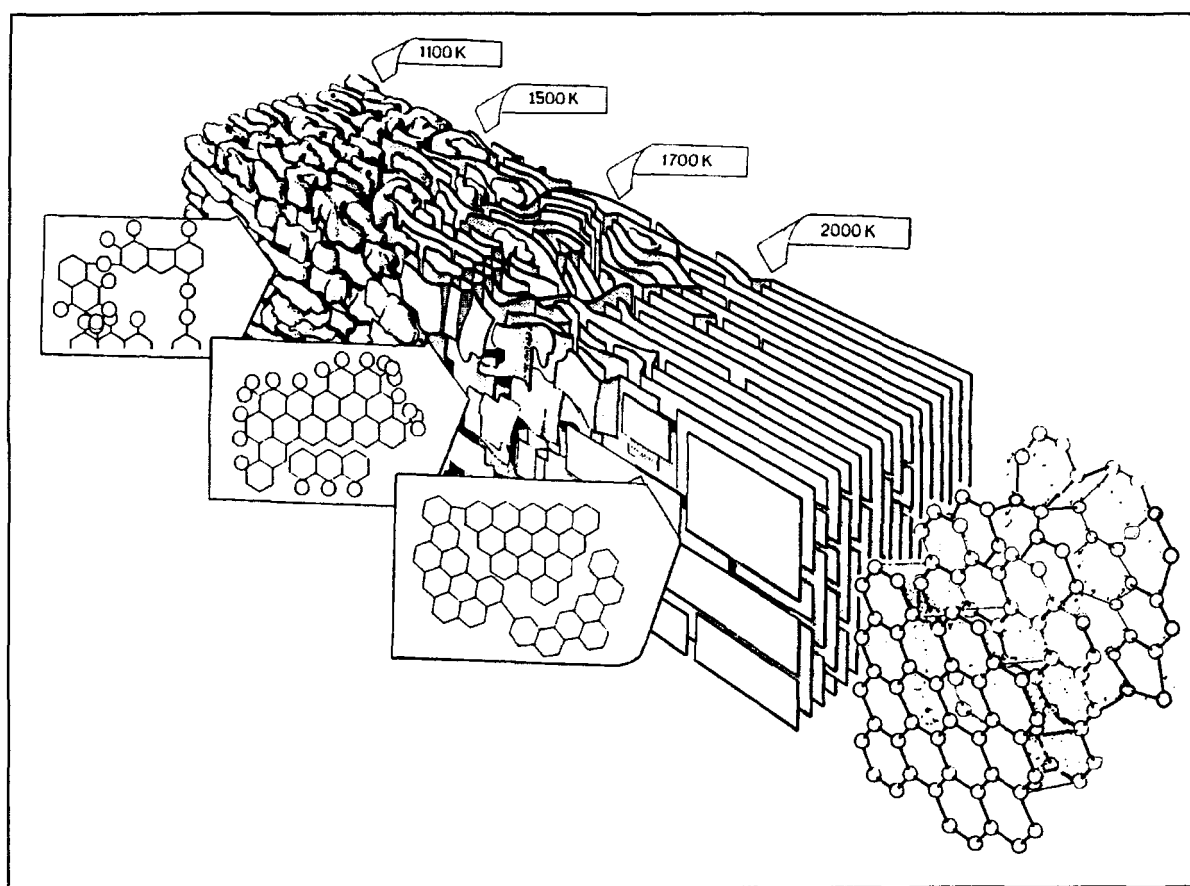


Figure 2.9. Modèle de Marsh-Griffiths pour les transformations du carbone graphitables vers une structure en lamelles en fonction de la température

2.8 Classification des charbons

Les matériaux carbonés contiennent une forte teneur en atomes de carbone tout comme le charbon. Avant de classer les charbons, il est important de bien définir où se situe le charbon par rapport aux autres matériaux carbonés.

Le carbone existe dans la nature à l'état cristallin et à l'état amorphe. L'état cristallin suppose une structure parfaite, qui ne contient pas ou presque pas de défauts ou d'impuretés. L'état amorphe, lui, signifie un état cristallin quelque peu ordonné, mais en grande partie désordonné. Les matériaux carbonés sont classés de la façon suivante, en ordre décroissant de degré de structure cristalline :

- **Carbone naturel cristallisé** : ce sont les deux formes allotropiques du carbone. Ces deux matériaux sont constitués à 100 % ou presque d'atomes de carbone.
 - Diamant
 - Graphite

- **Carbone naturel amorphe** : ce sont tous les charbons existant dans la nature. Ils sont appelés, charbons naturels. Ils sont classés en ordre décroissant de concentration en atomes de carbone.
 - Anthracite
 - Houille
 - Lignite
 - Tourbe

- **Carbone artificiel amorphe :** ce sont des charbons obtenus par des procédés industriels, à partir d'autres matériaux carbonés. Ils sont aussi appelés, charbons artificiels. Ils sont de nouveau classés en ordre décroissant de concentration en atomes de carbone.

- Coke
- Charbon des cornues
- Charbon de bois
- Charbon de sucre
- Noir animal
- Noir de fumée

Cette classification permet de situer l'anhracite dans la famille des matériaux carbonés, pour ensuite le classer parmi la gamme des charbons naturels. Les classifications variées des charbons sont basées sur la composition chimique, c'est-à-dire le pourcentage en carbone et le pourcentage en impuretés. Les principales catégories, rangées dans une évolution croissante (structure cristalline), sont les suivantes :

-1. La tourbe (55 % de C), légère et brune, surtout formée de mousses, connue uniquement dans des dépôts actuels. C'est un combustible médiocre.

-2. La lignite (70-75 % de C), brun noir et terne, avec des débris ligneux bien reconnaissables, en gisements d'âge secondaire ou tertiaire.

-3. Le charbon, ou houille (85 % de C), noir mat ou brillant, tachant les doigts, selon les proportions de matières volatiles (distillant à partir de 960°C), charbon bitumineux et riche en goudron.

-4. L'anhracite avec 92-95 % de C et de 0 % à 8 % de matières volatiles, noir et brillant.

-5. Le graphite, formé de carbone pur, est l'étape ultime de l'évolution et est dû au métamorphisme. Le graphite est classé, avec le diamant, dans la catégorie des carbones naturels cristallisés. Cependant, il fait aussi partie de la classe des charbons naturels, car il est retrouvé à l'état pur dans la nature. C'est un charbon de degré parfait ou presque, avec une concentration extrêmement forte en atomes de carbone.

Le changement de classe de charbons produit un changement des propriétés du matériau. Avec l'augmentation du rang, l'humidité, les matières volatiles, la quantité en hydrogène et en oxygène diminuent. Par contre, la concentration en carbone, la valeur calorifique et la réflectance augmentent. Toutes ces mesures sont utilisées pour déterminer le rang de la matière carbonée.

La plus importante classification utilisée dans le domaine du commerce est la norme « American Society for Testing and Materials » (ASTM). Cette classification, ASTM Standard D 388, reproduite à la page suivante, est divisée en quatre classes : anthraciotique , bitumineux, sub-bitumineux et la lignite. Elles sont subdivisées en treize catégories, déterminées à partir de la concentration en carbone et en matières volatiles, à partir aussi de la valeur calorifique. Dans ce système, les charbons possédant moins de 69 % de carbone sont classés selon leur valeur spécifique, et les charbons possédant plus de 69 % de carbone sont classifiés selon leur quantité en carbone et leur quantité en matière volatile. La classification des charbons ASTM est illustrée au tableau 2.2.

Tableau 2.2 Classification des charbons (ASTM)

Class	Group	Fixed Carbon Limits, percent (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Volatile Matter Limits, percent (Dry, Mineral-Matter-Free Basis)		Calorific Value Limits, Btu per pound (Moist, ^B Mineral-Matter-Free Basis)		Agglomerating Character
		Equal or Greater Than	Less Than	Greater Than	Equal or Less Than	Equal or Greater Than	Less Than	
I. Anthracitic	1. Meta-anthracite	98	2	nonagglomerating
	2. Anthracite	92	98	2	8	
	3. Semianthracite ^C	86	92	8	14	
II. Bituminous	1. Low volatile bituminous coal	78	86	14	22	commonly agglomerating ^E
	2. Medium volatile bituminous coal	69	78	22	31	
	3. High volatile A bituminous coal	...	69	31	...	14 000 ^D	...	
	4. High volatile B bituminous coal	13 000 ^D	14 000	agglomerating
	5. High volatile C bituminous coal	11 500 ^D	13 000	
III. Subbituminous	1. Subbituminous A coal	10 500	11 500	nonagglomerating
	2. Subbituminous B coal	9 500	10 500	
	3. Subbituminous C coal	8 300	9 500	
IV. Lignite	1. Lignite A	6 300	8 300	
	2. Lignite B	6 300	

^A This classification does not include a few coals, principally nonbanded varieties, which have unusual physical and chemical properties and which come within the limits of fixed carbon or calorific value of the high-volatile bituminous and subbituminous ranks. All of these coals either contain less than 48 % dry, mineral-matter-free fixed carbon or have more than 15 500 moist, mineral-matter-free British thermal units per pound.

^B Moist refers to coal containing its natural inherent moisture but not including visible water on the surface of the coal.

^C If agglomerating, classify in low-volatile group of the bituminous class.

^D Coals having 69 % or more fixed carbon on the dry, mineral-matter-free basis shall be classified according to fixed carbon, regardless of calorific value.

^E It is recognized that there may be nonagglomerating varieties in these groups of the bituminous class, and that there are notable exceptions in high volatile C bituminous group.

2.9 Description de l'anhracite

L'anhracite est le matériau constituant les cathodes électriques qui servent à la production de l'aluminium. Il possède la propriété de passer, sous l'effet de la température, de l'état d'isolant à celui d'un excellent conducteur électrique. De plus, il garde une bonne résistance mécanique, après calcination, nécessaire à la durée de vie de la cathode.

L'anhracite fait partie de la famille des charbons. C'est un charbon naturel, c'est-à-dire qu'il se retrouve dans la nature sous forme de macéraux. Il est composé de 92-95 % d'atomes de carbone et de 0 % à 8 % de matières volatiles. Sa couleur naturelle est le noir et il est très brillant. Après calcination, il prend une couleur grisâtre et il perd son aspect brillant.

Le rang de l'anhracite est plutôt élevé dans la hiérarchie des charbons à cause de sa forte teneur en atomes de carbone. Il fait partie de la famille des carbones naturels amorphes avec la houille, la lignite et la tourbe. Il est le deuxième dans la classification des charbons naturels, derrière le graphite. Les charbons sont classés selon leur teneur en atomes de carbone.

L'anhracite est constitué de macéraux, qui sont des entités organiques devenues lentement des roches, soumises ensuite avec le temps à la pression et à la chaleur. En fait, l'anhracite est composé principalement d'atomes de carbone contenus dans ces matières

organiques. Il est aussi composé d'impuretés telles que l'hydrogène et l'oxygène, contenues aussi dans ces matières organiques.

Ces impuretés provoquent le désordre dans la structure cristalline. Le résultat c'est que les plans d'atomes de carbone ne peuvent plus former une structure en lamelles. Le matériau devient donc un isolant électrique. Par ailleurs, l'élévation de la température permet aux impuretés de se dégager et de former un arrangement cristallin plus ordonné. Les plans parallèles formés permettent la faible résistivité électrique recherchée pour les produits cathodiques.

CHAPITRE 3

CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE

3.1 Introduction

La conductivité électrique est la propriété physique d'un matériau conducteur indiquant sa capacité à laisser les électrons se déplacer. Ce déplacement de charges est un courant électrique. Si le nombre d'électrons voyageant est élevé et qu'ils possèdent une bonne facilité de déplacement, la matière est dite « conductrice ». Par opposition, dans les isolants et les diélectriques, la mobilité des charges électriques est restreinte et la matière est dite « résistive ». La conduction électrique se produit dans différents milieux. Elle se produit dans les solides conducteurs et semi-conducteurs et dans les isolants. Elle est aussi observable dans les solutions liquides et dans les gaz.

La conductivité électrique d'un matériau ne peut se mesurer directement. Il faut utiliser une méthode qui consiste à mesurer la résistance électrique. Ensuite, la valeur de la conductivité électrique peut être déduite. S'il n'y a aucun appareil pouvant mesurer la conductivité électrique, il y en a plusieurs qui mesurent la résistance électrique. Dans ce chapitre, différents appareils pouvant mesurer la résistance électrique sont étudiés.

3.2 Définition de la conduction électrique

Les électrons qui produisent le courant électrique sont appelés électrons de valence ou électrons de conduction. Le courant électrique est plus grand si ces électrons sont libres de voyager. En fait, si les liens interatomiques ne retiennent pas trop solidement les électrons et leur permettent de voyager librement, la conduction électrique est élevée. La conduction électrique peut se produire dans différents milieux : dans les solides ou dans les liquides. La définition suivante de la conduction électrique sera établie pour les solides conducteurs.

Pour produire un courant électrique dans un milieu, il faut appliquer un champ électrique E . La force reçue par chaque électron est :

$$\mathbf{F} = - e \mathbf{E}. \quad (1)$$

Dans le vide, l'électron est libre d'accélérer, il peut ainsi augmenter sa vitesse et son énergie continuellement. Dans les matériaux solides, au contraire, l'électron entre fortement en collision avec la structure cristalline (atomes, noyaux, électrons) du matériau, ce qui l'empêche de voyager librement. Une vitesse moyenne limite est donc atteinte. Cette vitesse maximale est appelée, *vitesse de dérive* ou "drift velocity". Pour calculer cette vitesse, due au champ électrique qui crée une force sur les électrons, il faut considérer la vitesse v_{xi} du $i^{\text{ème}}$ électron au temps t . De plus, il faut supposer que la dernière collision s'est produite au temps t_i . Dans l'espace entre la collision et le temps t , il s'est écoulé $(t - t_i)$

secondes. Dans ce laps de temps, l'électron n'a pas subi de collisions, il a donc pu accélérer au maximum. L'accélération étant donnée par la force subie par l'électron divisée par sa masse alors : $a = F_{el} / m_e = e E_x / m_e$. La vitesse d'une particule est donnée par : $v = v_0 + a t$. La vitesse initiale v_0 est la vitesse qui suit immédiatement une collision. Lorsqu'il entre en collision avec un ion qui vibre, l'électron ne peut voyager que dans la direction de son champ appliqué, c'est-à-dire l'axe des x positifs, comme sur la figure 3.1. La moyenne de la vitesse initiale des électrons après une collision est alors nulle. Le temps t dans l'expression de la vitesse est le temps du libre parcours moyen et il est égal à $(t - t_i)$. Il est remplacé par le symbole τ . L'expression de la vitesse est alors :

$$v_d = (e \tau / m_e) E.$$

La vitesse de dérive est appelée v_d et elle est proportionnelle au produit du champ électrique E et de la *mobilité* des électrons μ_e . La vitesse des électrons est de sens contraire au champ électrique appliqué :

$$v_d = - \mu_e E. \quad (2)$$

La relation (2) a été obtenue par le raisonnement physique expliqué dans le paragraphe ci-haut. La mobilité des électrons est donc :

$$\mu_e = (e \tau / m_e).$$

C'est un paramètre tenant compte de la charge de la particule et de sa masse, mais surtout du temps entre deux collisions. Le temps du libre parcours moyen τ dépend directement de la structure cristalline dans laquelle l'électron se déplace. Le terme μ_e s'appelle mobilité des électrons, car il désigne la liberté des électrons avant une collision. Moins il y a de collisions, plus μ_e est élevé et plus la conductivité électrique est importante. La mobilité est mesurée en : $\text{m}^2 / \text{Volt-seconde}$.

Les électrons qui subissent la force du champ électrique produisent un courant électrique I qui est égal au nombre de charge (Coulomb) par unité de temps (seconde). La définition du courant électrique est donnée par :

$$I = dQ / dt \quad (3)$$

Dans la théorie des champs électriques, il est souvent utile d'utiliser la densité de courant \mathbf{J} (A/m^2) qui est un vecteur représenté par $\mathbf{J} = I / d\mathbf{S}$ où $I = \oint \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S}$.

Cette formule peut être écrite aussi sous la forme :

$$\Delta I = \mathbf{J} \cdot \Delta \mathbf{S} \quad (4)$$

La figure 3.1 est utile pour poursuivre le cheminement mathématique et pour déterminer les paramètres de la conductivité électrique. L'élément de volume (cube) est traversé par un courant I selon l'axe des x et contient un élément de charge ΔQ . Le cube

possède donc une densité de charge volumique donnée par $\rho_v = \Delta Q / \Delta V$. Pour simplifier, supposons que les charges se déplacent parallèlement à l'axe des x .

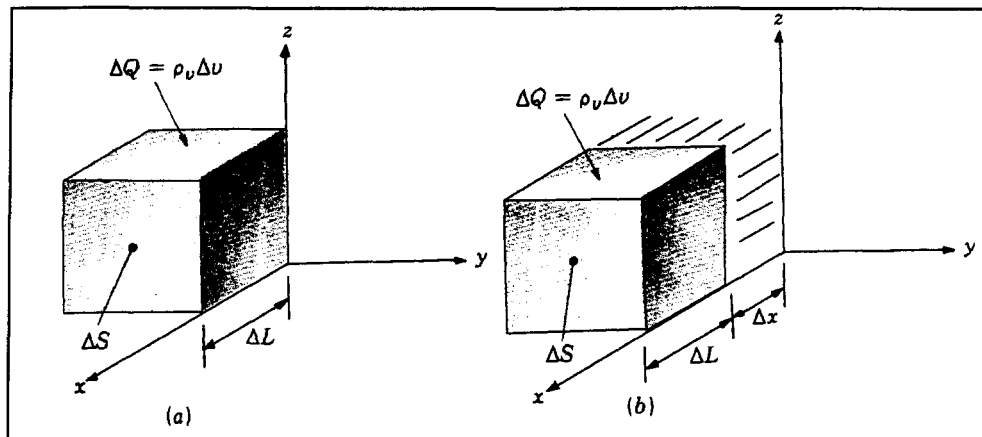


Figure 3.1 Élément de charge se déplaçant sur l'axe des x

Pour un intervalle de temps Δt , les éléments de charge ΔQ se sont déplacés d'un intervalle de distance Δx . L'élément de charge ΔQ peut s'exprimer par $\rho_v \cdot \Delta V$ et l'élément de volume ΔV peut être exprimé sous la forme $\Delta S \cdot \Delta x$. La relation suivante est tirée :

$$\Delta I = (\Delta Q / \Delta t) = \rho_v \Delta S \cdot (\Delta x / \Delta t) \quad (5)$$

Un déplacement par unité de temps correspond à une vitesse, alors $(\Delta x / \Delta t) = v_x$. La relation (5) devient :

$$\Delta I = (\Delta Q / \Delta t) = \rho_v \Delta S v_x. \quad (6)$$

Sachant que $\Delta I / \Delta S = \mathbf{J}$, l'équation (6) est retrouvée sous la forme :

$$\mathbf{J} = \rho_v \mathbf{v}_x.$$

Cette solution a été trouvée pour un courant voyageant seulement selon l'axe des x. En général, on retrouve :

$$\mathbf{J} = \rho_v \mathbf{v}. \quad (7)$$

L'expression de (2) $\mathbf{v} = \mu_e \mathbf{E}$ est remplacée dans (7) pour obtenir :

$$\mathbf{J} = -\rho_e \mu_e \mathbf{E} \quad (8)$$

où ρ_e est la densité de charge de volume, composée des électrons libres. Elle est de signe négatif à cause de la charge électronique négative des électrons. La densité de charge volumique totale ρ_v est remplacée par la densité volumique de charge des électrons ρ_e dans le volume de matériau neutre. Le symbole μ_e est la mobilité des électrons dans le matériau donné et \mathbf{E} est le champ électrique appliqué.

La relation entre \mathbf{J} et \mathbf{E} pour les matériaux est spécifiée par la conductivité électrique σ :

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}. \quad (9)$$

La conductivité électrique σ est mesurée en mhos par mètre. Un mho (l'inverse de l'ohm) est un ampère par volt. Ce nom a été donné en l'honneur de George Simon Ohm, un scientifique allemand qui a été le premier à décrire la relation courant-voltage impliquée

par l'équation (9). Cette équation est appelée le point de forme de la loi d'Ohm. Plus loin dans le texte, il sera démontré qu'il y a un lien étroit avec la conductivité électrique et la loi d'Ohm donnée par :

$$V = R I. \quad (10)$$

La combinaison de (8) et (9) donne l'expression de la conductivité suivante :

$$\sigma = - \rho_e \mu_e. \quad (11)$$

La loi d'Ohm prend la forme :

$$V = R I.$$

Le potentiel V est le voltage appliqué et peut se traduire sous la forme de $E \cdot L$ car :

$$\mathbf{E} \cdot d\mathbf{L} = dV$$

où \mathbf{E} est le champ électrique appliqué, qui se transforme par J / σ à partir de l'équation (9).

À partir des résultats trouvés, la loi d'Ohm est devenue :

$$J L / \sigma = R I.$$

Le courant I est égal à J / S à partir de l'équation (4) et la résistance électrique est donnée par :

$$R = (L / S) / \sigma.$$

Normalement, les matériaux obéissent à la loi d'Ohm qui est une relation linéaire. La conductivité est donc constante pour plusieurs valeurs de densité de courant et d'intensité de champ électrique. Par contre, la conductivité électrique peut aussi être

fonction de la température. Pour des températures ambiantes, la conductivité varie linéairement. Cependant, lorsque des températures élevées sont atteintes (plus de 100°C), la conductivité varie selon différentes courbes. Il est important de réécrire cette formule en fonction de la température :

$$R(T) = (L / S) / \sigma(T)$$

La conduction électrique ne peut se mesurer directement avec un appareil : c'est une propriété physique du matériau. Il est nécessaire de connaître la valeur de la résistance électrique pour calculer la valeur de la conduction électrique. C'est cette résistance que les appareils peuvent mesurer. Il est donc nécessaire d'effectuer le lien entre la résistance électrique et la conductivité électrique. Le terme « résistivité » tient compte aussi de la température et est, en fait, la réciproque de la conductivité :

$$\rho(T) = 1 / \sigma(T) .$$

La conduction électrique dans les milieux a été expliquée à l'aide d'une théorie élaborée par des physiciens. Elle est connue comme la théorie des bandes d'énergie. La prochaine section explique les points majeurs de cette théorie.

3.3 Théorie des bandes d'énergie

Le déplacement des charges à l'intérieur des matériaux peut être expliqué par la théorie des bandes d'énergie. Les physiciens d'aujourd'hui ont décrit le comportement des électrons entourant le noyau positif de l'atome en prenant la référence d'énergie nulle d'un électron lorsqu'il est à une distance infinie du noyau. L'énergie que possède un électron est la somme de son énergie potentielle et cinétique. De plus, l'énergie des électrons à l'intérieur de l'atome est définie comme étant négative et c'est cette valeur d'énergie, mais de signe contraire, qu'il faut donner à l'électron si on veut l'arracher de l'atome : c'est l'*énergie d'ionisation*. Dans ce cas, l'électron étant sur l'orbite la plus rapprochée du noyau possède l'énergie la plus négative (grande énergie d'ionisation). Il a été défini par la mécanique quantique que chaque électron de l'atome possède un niveau d'énergie discret ou « état d'énergie »; il ne peut émettre ou absorber de la lumière que selon des quantités d'énergie discrètes. Ces niveaux d'énergie discrets ont apporté en partie la théorie des bandes d'énergie, qui explique les mécanismes de conduction électrique à l'intérieur de certains milieux.

Le modèle de la molécule d'hydrogène H_2 sera utilisé pour expliquer la formation des liaisons interatomiques et des bandes d'énergie. Lorsque les deux atomes sont séparés, ils possèdent chacun leur niveau d'énergie propre (1s, 2s, 2p...). L'énergie d'ionisation de chaque atome d'hydrogène séparé est de -13.6 keV. Si les atomes s'approchent très près l'un de l'autre, les électrons et le noyau interagiront pour remplir les niveaux d'énergie

libres. Trouver le nouveau potentiel énergétique des électrons dans son nouvel environnement et résoudre l'équation de Schrodinger sont nécessaires pour obtenir les fonctions d'onde et la nouvelle énergie des électrons. La molécule d'hydrogène liée possède un potentiel énergétique plus faible que ses atomes séparés. La molécule est donc un système plus stable pour les atomes, ce qui permet la liaison.

La formation des liens est expliquée en décrivant le comportement de l'électron avec la molécule et les **orbitales moléculaires** ψ . Ces dernières dépendent de l'interaction des fonctions d'onde des atomes qui composent la molécule. Il y a donc composition d'une nouvelle fonction d'onde à l'aide des deux atomes. Par définition, la **fonction d'onde** ψ est le déplacement, en fonction du temps et de la position d'une sorte de champ matériel (ou onde de matière). C'est une fonction qui représente la matière. La fonction d'onde ψ au carré, qui est $|\psi|^2$, représente la probabilité de trouver un électron proche du noyau de l'atome.

Dans la molécule de H_2 , la présence de deux orbitales atomiques ψ_{1s} identiques est impossible pour deux raisons. Premièrement, le principe d'exclusion de Pauli ne peut être violé par les nombres quantiques identiques des électrons : "On ne peut pas trouver deux électrons de même spin dans un état quantique donné". Quand les atomes sont séparés, il n'y a pas de problème, car il y a deux systèmes isolés.

Deuxièmement, lorsque les deux atomes se rapprochent, comme sur la figure 3.2, les fonctions d'onde atomique ψ_{1s} se chevauchent. Ce chevauchement produit deux nouvelles fonctions d'onde avec des énergies différentes et des nombres quantiques différents.

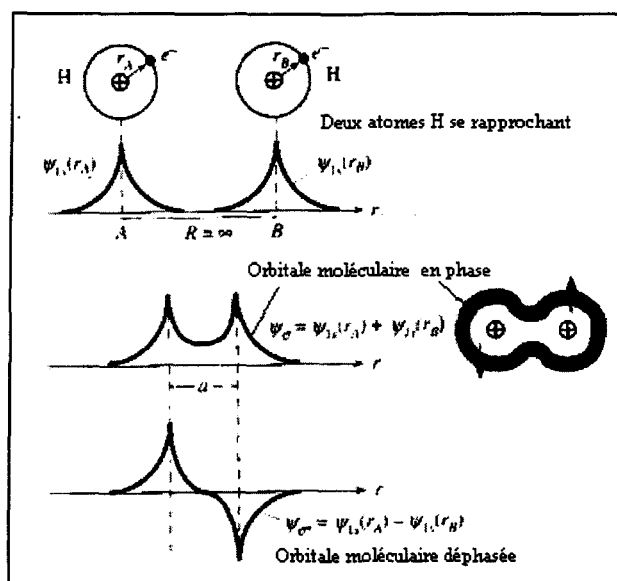


Figure 3.2 Chevauchement des fonctions d'ondes [10]

Quand les deux fonctions d'onde interfèrent, elles peuvent le faire en phase (les deux positives ou les deux négatives) ou le faire en déphasage (une positive et l'autre négative). Le résultat sera de deux orbitales moléculaires résultantes. Ces orbitales seront appelées ψ_{σ} et ψ_{σ}^* et elles sont représentées aux figures 3.2 et 3.3. Les deux orbitales moléculaires différentes seront donc :

$$\psi_{\sigma} = \psi_{\sigma}(r_a) + \psi_{\sigma}(r_b)$$

$$\psi_{\sigma}^* = \psi_{\sigma}(r_a) - \psi_{\sigma}(r_b)$$

La première molécule orbitale ψ_σ est *symétrique* et il est fort probable que les électrons se trouvent entre les deux noyaux. La seconde molécule est *antisymétrique*, elle possède un nœud entre les deux noyaux et il est peu probable de trouver les électrons entre les deux noyaux. Les « densités de probabilités » de trouver les électrons sont montrées à la figure 3.3.

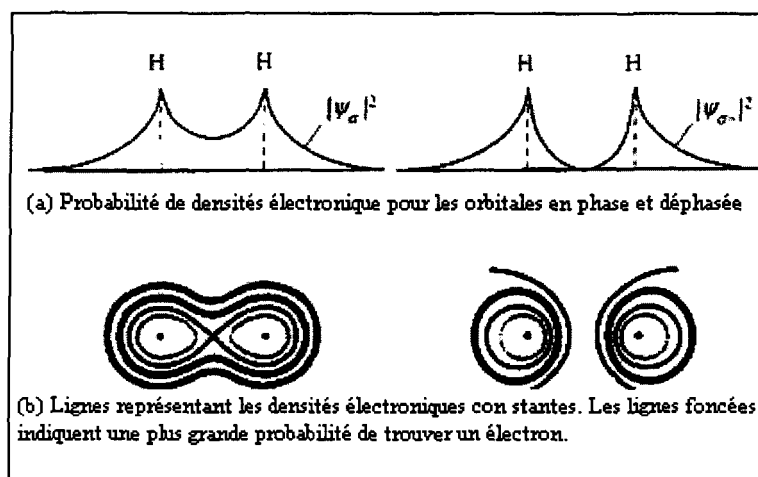


Figure 3.3 Densités de probabilité de trouver les électrons près du noyau [10]

Les deux configurations moléculaires peuvent être prises lorsqu'il y a formation d'une molécule de H_2 . L'orbitale moléculaire ψ_σ^* possède un nœud; ses électrons ne pourront pas être entre les deux noyaux, et son énergie de formation sera plus grande que ψ_σ . La molécule ψ_σ sera plus stable que l'autre; elle aura deux niveaux d'énergie différents ainsi que des nombres quantiques différents. Le principe d'exclusion de Pauli ne sera donc pas violé. Avec la résolution de l'équation de Schrodïnger, le potentiel énergétique de la molécule est déterminé. Ainsi, il y a deux niveaux possibles d'énergie, comme il est illustré sur la figure 3.4. Ces deux niveaux correspondent à des bandes d'énergie permises.

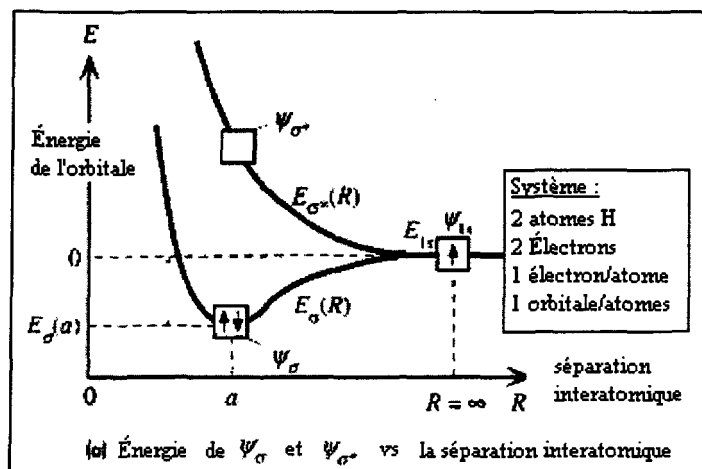


Figure 3.4 Niveaux d'énergie de la molécule de H_2 [10]

Voyons maintenant la formation d'un solide qui est plus complexe que la formation de la molécule de H_2 . En prenant N atomes de lithium et en les confinant ensemble, il est possible de former le métal Li. Le lithium possède la configuration électronique $1s^2 2s^1$; l'orbitale $1s$ est complètement remplie et le troisième électron est seul sur l'orbitale $2s$. Lors de la formation de la molécule H_2 , le niveau d'énergie $1s$ s'est séparé en deux niveaux d'énergie parce qu'il y a deux atomes. Si l'explication précédente est reprise avec N atomes, il y a formation de $2N$ niveaux d'énergie. Cela est possible grâce au chevauchement des fonctions d'onde ψ_{2s} et des phases (+ -) de tous les atomes de Li réunis. La séparation des niveaux d'énergie est montrée à la figure 3.5. Il y a N atomes de Li donc, il y a N électrons seuls. Ces électrons peuvent être deux par niveau d'énergie. Il y aura $N/2$ niveaux remplis et les autres seront vides.

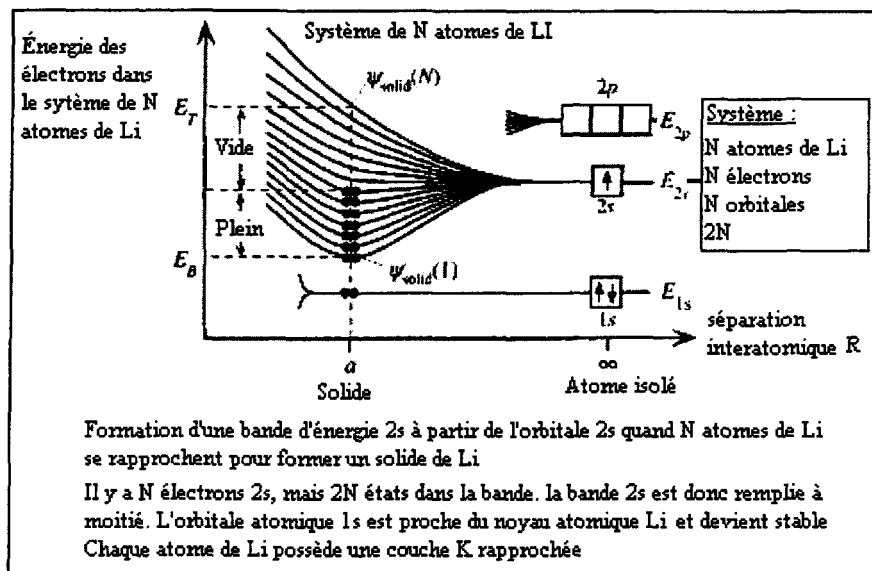


Figure 3.5 Niveaux d'énergie d'un cristal de N atomes de lithium [10]

Les autres orbitales 2p, 3s... se dédoubleront aussi en niveaux d'énergie discrets, comme sur la figure 3.5. Avec N très élevé, les niveaux d'énergie sont très proches les uns des autres (distance infinitésimale), cela est comparable à un grand niveau d'énergie continu. De plus, il peut y avoir chevauchement des niveaux, comme sur la figure 3.6. Ceci est appelé « overlapping », en anglais. La raison est que l'orbitale 2s possède des niveaux d'énergie plus hauts que certains de l'orbitale 3s.

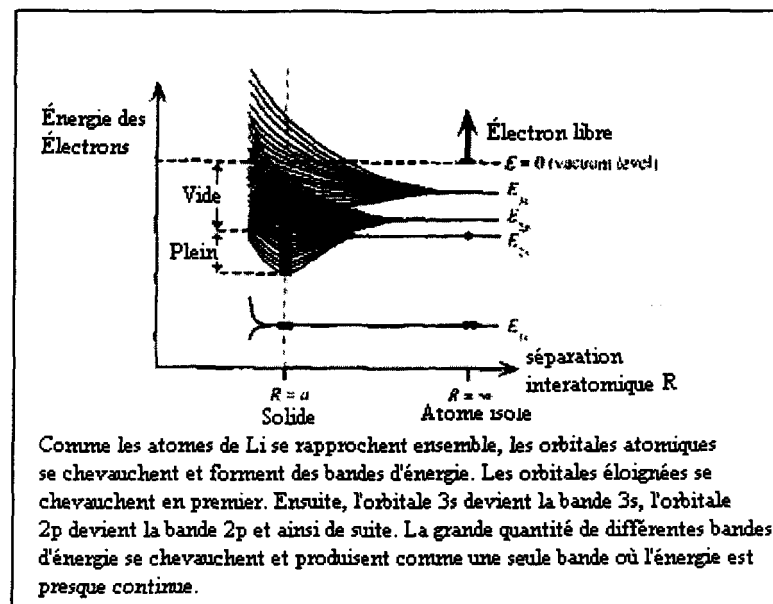


Figure 3.6 Chevauchement des niveaux d'énergie [10]

Sur les figures 3.5 et 3.6, il faut remarquer les zones sans niveaux d'énergie. Ces zones sont appelées « bandes d'énergie interdites », car les électrons ne peuvent voyager à l'intérieur d'elles. La formation des niveaux d'énergie est différente d'un matériau à l'autre. Cela dépend, entre autres, des atomes qui se lieront, de leurs liaisons possibles et des impuretés contenues dans le cristal. C'est ce qui entraînera la structure cristalline du matériau.

La conduction électrique se produit justement par l'intermédiaire des bandes d'énergie. L'électron peut se promener sur ces bandes si un champ électrique est appliqué. En fait, le champ électrique doit être suffisamment élevé pour que l'électron reçoive l'énergie nécessaire pour sauter sur une autre bande d'énergie.

Dans un matériau, il peut y avoir un champ électrique appliqué E_x par l'application d'une différence de potentiel à ses bornes. Le potentiel électrostatique des électrons sera de $-eV(x)$, où $V(x)$ est le voltage à la position x . Le voltage changera linéairement de 0 à V , car $dV/dx = E_x$. L'électron va gagner de l'énergie du champ électrique, il se déplacera sur des niveaux d'énergie plus hauts et il accélérera dans la direction x , du point a vers b , vers c , etc. À un certain niveau, il entrera en collision avec une impureté ou un ion du métal. Dans sa collision, l'électron perdra de l'énergie et se déplacera sur un niveau énergétique inférieur, puis il recommencera à accélérer. Ces électrons sont appelés électrons de conduction. C'était un exemple dans lequel l'électron a effectué le saut d'une bande à une autre parce qu'il possédait l'énergie nécessaire pour le faire. Il arrive souvent que l'électron ne puisse pas faire ce saut, car le potentiel énergétique est trop élevé (bande interdite).

3.4 La conduction électrique dans les milieux

La conduction électrique s'effectue dans différents milieux : dans les solides conducteurs, les semi-conducteurs et dans les isolants. Cette section expliquera le mécanisme de conduction qui se produit à l'intérieur de ces trois milieux. La théorie des bandes d'énergie aide à comprendre la raison pour laquelle certains matériaux sont bons conducteurs et d'autres non. Rappelons que la conduction électrique est produite par le déplacement des électrons qui ont sauté sur une bande d'énergie plus élevée. Ces électrons libres peuvent maintenant voyager facilement. De plus, ces électrons, en sautant, ont laissé

de la place sur la dernière bande. Les électrons restés sur la bande initiale sont maintenant, eux aussi, plus libres de voyager. Il y a deux bandes d'énergie qui facilitent la conduction électrique : la bande de valence qui contient les électrons de valence, et la bande de conduction qui contient les électrons de conduction. La bande de valence est la première à contenir les électrons avant le saut; celle de conduction contient les électrons ayant sauté.

3.4.1 Conducteurs

La caractéristique principale d'un bon conducteur est que ses électrons de valence possèdent une grande mobilité. Ce type de matériau possède une conductivité électrique élevée. En fait, lorsqu'on lui applique un champ électrique, ses électrons de conduction sont libres de voyager et de produire le courant électrique. Dans un bon conducteur, la bande d'énergie la plus élevée contenant des électrons n'est que partiellement remplie. Le sodium en est un bon exemple, ses bandes d'énergie sont représentées à la figure 3.7.

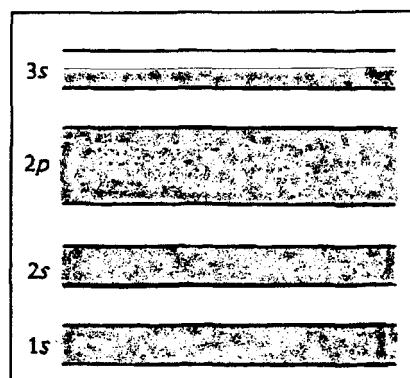


Figure 3.7. Bandes d'énergie du sodium

Les bandes 1s, 2s et 2p sont remplies et ne sont pas intéressantes du point de vue de la conduction. La bande 3s, par contre, est seulement à demi-remplie. Comme mentionné plus haut, il y a N atomes, donc $2N$ niveaux d'énergie formés et N électrons. Ces électrons peuvent être deux par niveau d'énergie. Il y aura $N/2$ niveaux d'énergie remplis et les autres seront vides. Ce sont ces niveaux d'énergie vides qui seront nécessaires pour la conduction électrique. Ainsi, il y a $3/2 N$ états vacants dans la bande 3s. Lorsque la différence de potentiel est appliquée, les électrons gagnent de l'énergie et peuvent accélérer, car de nombreux états vacants d'énergie légèrement plus élevés sont disponibles. Le courant peut donc passer facilement ce qui fait du sodium un bon conducteur. Le magnésium est un autre exemple de bons conducteurs; il a deux électrons 3s de sorte que cette bande 3s est remplie. La bande non remplie 3p chevauche toutefois la bande 3s (overlapping). Il y a donc beaucoup d'états disponibles qui sont proches de la bande 3s et qui permettent aux électrons de voyager. Généralement, les métaux sont tous des bons conducteurs.

3.4.2 Isolants

Dans un matériau constituant un bon isolant électrique, la bande la plus élevée contenant des électrons, appelée bande de valence, est complètement remplie. La deuxième bande d'énergie la plus élevée, appelée bande de conduction, est séparée de la bande de valence par une bande interdite ou gap E_g , typiquement de 5 à 10 eV. À la température de la pièce (300 K), les énergies thermiques sont de l'ordre de $kT = 0.025$ eV et presque aucun

électron ne peut atteindre la bande de conduction. Lorsqu'un champ électrique est appliqué dans le matériau, il n'y a pas d'états disponibles (toutes les couches sont pleines) accessibles aux électrons ou alors les états libres sont trop éloignés énergétiquement pour que les électrons les atteignent. Il en résulte que le courant électrique ne peut pas passer et que le matériau est un bon isolant. Il est à noter que si un fort champ électrique est appliqué et que l'électron acquiert une grande énergie, cela peut être suffisant pour lui faire sauter le « gap d'énergie » et ainsi atteindre la prochaine bande, celle permettant la conduction. Dans ce cas, le champ appliqué doit être si fort que les liens moléculaires de l'isolant se brisent et sa structure cristalline est déformée. L'isolant est cassé ou « breaks down » en anglais. Le champ électrique nécessaire pour briser un isolant est appelé champ critique. Sur la figure 3.8, il est possible de voir la configuration des bandes d'énergie d'un isolant électrique.

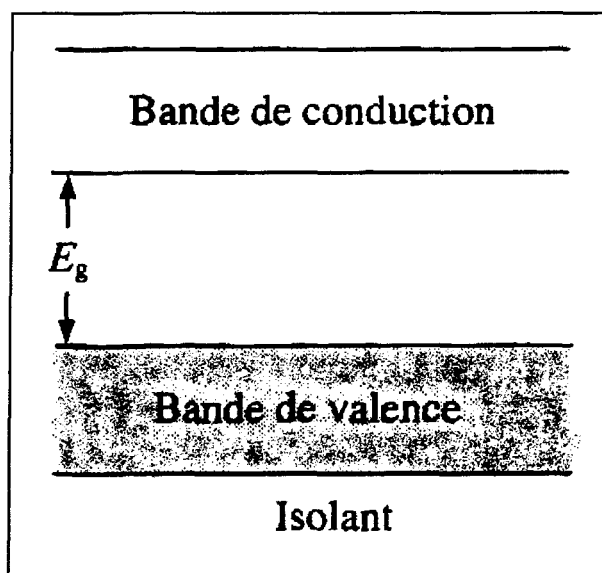


Figure 3.8 Bandes d'énergie d'un isolant électrique

3.5 Paramètres influençant la résistance électrique

Les deux paramètres pouvant influencer le comportement de la résistance électrique sont : la température et les impuretés. Cependant, la résistance électrique ne sera pas influencée de la même manière selon le milieu dans lequel le phénomène se produit.

3.5.1 Température

Dans les matériaux bons conducteurs, les électrons qui participent à la conduction électrique sont appelés électrons de conduction. Ils se trouvent généralement dans les derniers niveaux d'énergie remplis d'un conducteur. Ces électrons sont, en général, les plus énergétiques. Avec l'augmentation de la température, l'énergie de ces électrons doit s'accroître et faciliter la conduction; ce n'est malheureusement pas ce qui se produit. L'élévation de la température augmente l'agitation du réseau cristallin et le nombre de collisions électron-réseau, ce qui empêche les électrons de voyager et de produire le courant électrique. La résistance varie en fonction de la température :

$$R = R_0 (1 + \alpha(t - T_0)) .$$

En ce qui a trait aux matériaux carbonés, l'élévation de la température permet aux liaisons interatomiques de se briser. De cette manière, les impuretés peuvent se dégager et

faciliter le déplacement des charges électriques. La conduction électrique augmente donc avec l'élévation de la température; c'est l'inverse du phénomène de température mentionné plus haut.

3.5.2 Impuretés

Le temps du libre parcours moyen est un facteur qui influence proportionnellement la conduction électrique. Les impuretés ont pour effet de diminuer le temps entre deux collisions et ainsi de diminuer la mobilité des électrons. Avec comme résultat qu'un métal moins pur est moins bon conducteur qu'un métal pur. Plus il y a de collisions dans le réseau, moins la conduction électrique est bonne. Ces impuretés ont pour effet d'augmenter le nombre de collisions, comme il est montré à la figure 3.9.

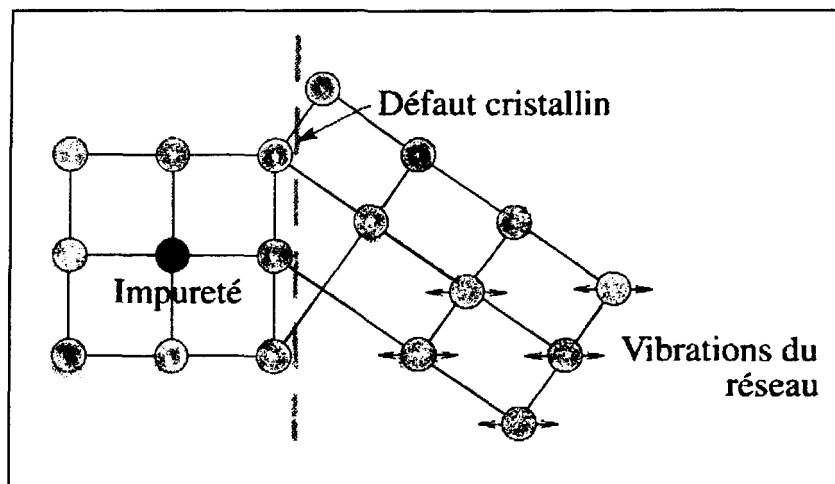


Figure 3.9 Réseau cristallin contenant des impuretés

C'est aussi le cas des matériaux carbonés. Cet effet est beaucoup plus présent à l'intérieur de ce type de matériaux, car ils sont composés de beaucoup d'impuretés. Le seul moyen d'augmenter la conduction électrique des matériaux carbonés est de modifier leur structure cristalline par un processus de graphitisation.

3.6 Mesure de la conductivité électrique dans les milieux

Voyons maintenant les appareils pouvant mesurer cette conduction électrique. Rappelons d'abord que la conduction électrique est une propriété physique ne pouvant être mesurée à l'aide d'un appareil. Un appareil est utilisé pour mesurer la résistance électrique, et ensuite avec l'aide du facteur de forme (« shape factor »), la conduction électrique peut être calculée. L'équivalent se produit en transfert de chaleur. La température est mesurée et les conductions thermiques en sont tirées. Les prochains points aborderont le facteur de forme et quelques géométries importantes, pour ensuite enchaîner avec différents appareils mesurant les résistances électriques.

3.6.1 Facteur de forme

Il a été démontré au point 3.1 que la résistance électrique est donnée par :

$$R = L / \sigma S .$$

Si la résistance R est remplacée par (V / I) de la loi d'Ohm, et que le courant I est isolée, la nouvelle formule obtenue est :

$$I = (S / L) * \sigma * \Delta V .$$

L'équivalent en transfert de chaleur est retrouvé, le courant I étant remplacé par q (flux thermique), le voltage ΔV est remplacé par la température ΔT et la conduction électrique σ est remplacée par le coefficient de transfert de chaleur k . Ainsi, la formule devient :

$$q = (S / L) * k * \Delta T .$$

Le point intéressant est le facteur de forme que l'on retrouve dans les deux formules. Le facteur de forme est défini par $S' = (S / L)$. Il représente un « facteur de géométrie ». Lorsqu'il est nécessaire de mesurer une différence de potentiel aux bornes d'un objet, on y fait circuler un courant I . La différence de potentiel dépendra de sa géométrie. Dans le facteur de forme S' , la surface S est la section transversale de l'objet dans laquelle passe le courant I et L est la distance entre les bornes de potentiel. Quelques formes importantes et leurs facteurs de forme sont donnés plus bas.

3.6.1.1 Prisme rectangulaire

La longueur de cette géométrie est L . C'est le côté le plus grand. L'aire transversale est l'aire des extrémités carrées, alors $A = C^2$ où C est la longueur des côtés du carré. Le facteur de forme est donc :

$$S' = S / L = C^2 / L.$$

La figure 3.10 montre la géométrie d'un prisme rectangulaire.

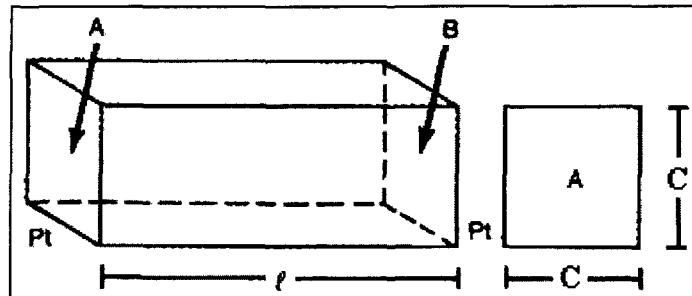


Figure 3.10 Géométrie d'un prisme rectangulaire

3.6.1.2 Cylindre

Le cylindre est une géométrie souvent utilisée pour la prise de mesure de résistance électrique. C'est aussi la géométrie utilisée dans le cadre de ce projet de maîtrise. La figure 3.11 montre cette géométrie cylindrique.

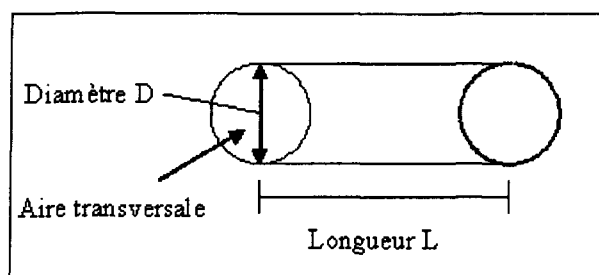


Figure 3.11 Géométrie d'un cylindre

La forme suivante est un cylindre de longueur L et de diamètre D . L'aire transversale est un disque et sa valeur est $\pi D^2 / 4$. Son facteur de forme est donc :

$$S' = S / L = (\pi * D^2) / 4 L .$$

Le facteur de forme est bien différent d'une géométrie à l'autre. Il est déterminé par la surface de la géométrie que le courant I traverse. Il est important de bien choisir son facteur de forme lorsque la conductivité d'un matériau doit être calculée. Pour calculer la conductivité électrique des matériaux, cela nécessite des appareils spéciaux et précis. De plus, la conductivité ne se mesure pas de la même manière pour les solides que pour les liquides ou les gaz. Voici quelques appareils servant à mesurer la conductivité électrique, plus spécifiquement la résistance électrique.

3.6.2 Appareils de mesure de la résistance électrique

La résistance électrique est un phénomène qui se produit dans différents milieux. Selon ce milieu, le choix des appareils de mesure sera différent. Il y a plusieurs types d'appareil pouvant mesurer la résistance électrique; et des normes dictent la façon d'effectuer ces prises de mesure. Comme il a été mentionné, la résistance électrique est mesurée, pour ensuite trouver l'équivalent de la conductivité électrique.

3.6.2.1 Appareil de mesure de la conductivité électrique du charbon extrait des mines

Le charbon extrait des mines contient une très grande quantité de gaz. Une étude a été effectuée pour connaître l'influence de ces gaz sur la résistivité électrique du charbon. Un appareil a été construit pour mesurer la résistivité électrique du charbon. Le schéma électrique est donné à la figure 3.12.

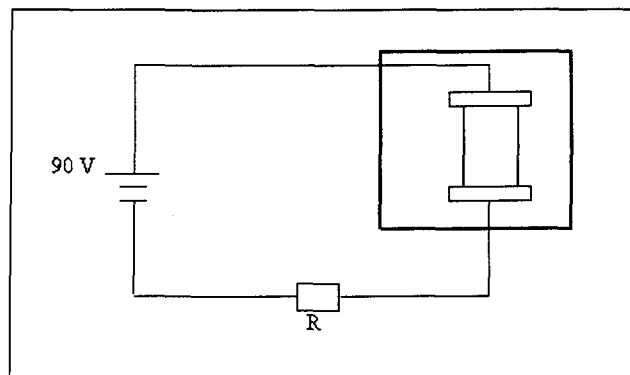


Figure 3.12 Appareil mesurant la conductivité électrique du charbon

L'enceinte pressurisée permet d'introduire du gaz dans le charbon pendant qu'un courant électrique le traverse. La différence de potentiel sur la résistance est mesurée à l'aide d'un potentiomètre; elle est prise à cet endroit pour ne pas « travailler » à l'intérieur de l'enceinte. En connaissant le voltage aux bornes de la résistance R et celui de la source, le voltage aux bornes de l'échantillon de charbon peut être calculé à l'aide de la loi des mailles de Kirchhoff. À partir du potentiel électrique de l'échantillon, sa résistance électrique et sa résistivité électrique ρ sont calculées :

$$\rho = (A / L) * R_{\text{échantillon}}$$

Le terme (A/L) est le facteur de forme de la géométrie qui de l'échantillon. L'étude a démontré que les gaz n'influencent pas beaucoup la résistivité électrique du charbon, mais que c'est plutôt l'humidité qui l'affecte. Les particules d'eau contenues dans le matériau facilitent le transport des électrons et diminuent grandement la résistivité du matériau. Une étude sur l'influence de l'humidité sur la résistivité électrique de l'anthracite a été effectuée au GRIPS dans le cadre de ce projet de maîtrise. Les résultats obtenus se trouvent à l'annexe 2.

3.6.2.2 Ohmmètre à 2 fils

La méthode conventionnelle de mesure de résistance électrique consiste à utiliser un ohmmètre à deux fils. Cette méthode permet de brancher un ampèremètre en série avec une

résistance. Aux bornes de ces deux objets, un voltmètre mesure la différence de potentiel. Les deux appareils de mesure sont inclus dans ce que l'on appelle un ohmmètre. Le schéma électrique est donné à la figure 3.13.

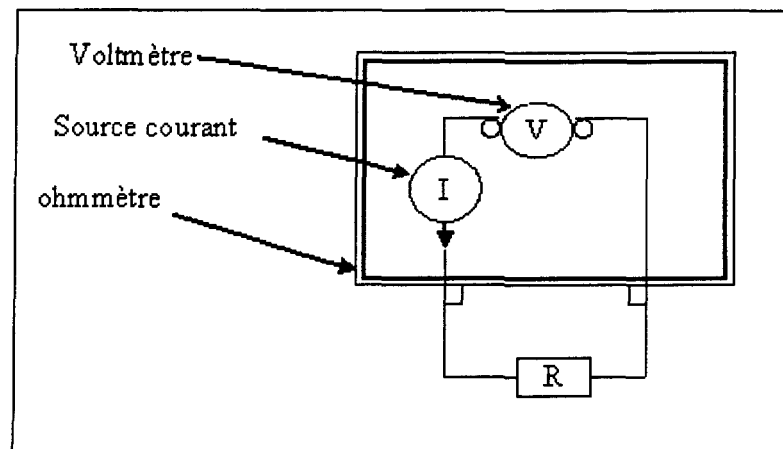


Figure 3.13 Schéma électrique d'un ohmmètre à 2 fils

En connaissant le voltage et le courant, la valeur de la résistance électrique est calculée à l'aide de la loi d'Ohm. Cette méthode comporte des erreurs de mesure. La première est la résistance interne de l'ampèremètre. Cette dernière crée une différence de potentiel aux bornes de l'ampèremètre, ce qui influence directement la mesure du voltmètre. La seconde erreur est créée par le fil allant du voltmètre à la résistance. La longueur physique du fil constitue elle-même une résistance électrique. Le courant qui circule dans ce fil augmente la différence de potentiel enregistrée par le voltmètre. Elle est souvent très faible et négligeable. Par contre, lorsque de très faibles résistances sont mesurées, comme dans ce projet, il faut considérer cette résistance causée par le fil. La

dernière cause d'erreurs provient des résistances de contact de l'ampèremètre et du voltmètre. Le courant passe par ces résistances de contact et a pour effet d'augmenter la différence de potentiel mesurée par le voltmètre.

3.6.2.3 Ohmmètre à 4 fils

Cet appareil est conçu pour diminuer les causes d'erreurs énumérées au point 3.6.2.2. Le schéma électrique de la méthode à 4 fils est donné à la figure 3.14.

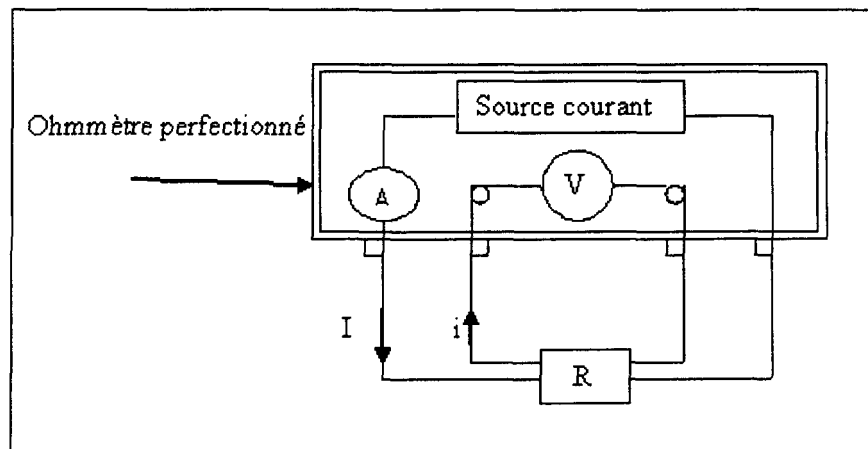


Figure 3.14 Ohmmètre utilisant la méthode à 4 fils

L'ohmmètre à 4 fils est utilisé en mesurant le courant avec deux fils et le voltage avec deux autres fils. Ces deux mesures sont effectuées indépendamment l'une de l'autre contrairement à la première méthode. Avec cette méthode, les erreurs sont diminuées pour

les raisons suivantes. La résistance interne de l'ampèremètre et les résistances de contact à ses bornes n'ont plus d'influence sur la valeur du potentiel, car il est mesuré indépendamment aux bornes de la résistance. La seule cause d'erreur est la suivante. On remarque, sur le graphique, que le courant I est fourni par une source de courant. Le courant qui passe dans la résistance est $(I - i)$, car il y a une perte de courant par le voltmètre. Cela entraîne une erreur sur la mesure de la résistance en raison de cette perte d'une partie du courant. Le voltmètre est fabriqué de façon à avoir une résistance totale interne très grande. Le courant i est alors très faible par rapport à I . Les résistances de contact du voltmètre peuvent être négligées, car le courant i qui les traverse est faible. Il y a donc une faible augmentation du potentiel. De plus, comme pour la méthode à deux fils, les fils du voltmètre représentent des résistances pouvant faire augmenter la valeur du potentiel mesuré par le voltmètre. Ces résistances étant traversées par le courant i qui est petit, le potentiel n'augmente presque pas. La méthode à 4 fils est donc beaucoup plus précise que la méthode à 2 fils. Si l'on veut améliorer les résultats, les fils de l'ampèremètre doivent être plus gros que ceux du voltmètre. Dans ce cas, le courant i serait encore plus petit par rapport au courant I . Le système parfait aurait $i = 0$ et il n'y aurait pas d'erreur, mais cela est impossible. Lorsque la valeur de R est connue, il est facile de trouver σ avec :

$$R = (L / A) / \sigma.$$

3.7 Causes d'erreurs sur la mesure de la résistance électrique

Il y a plusieurs causes d'erreurs de mesure sur la résistance électrique comme, par exemple, les effets de thermocouple produits à la jonction de fils de différentes compositions et les courants induits par les champs magnétiques. Ces deux causes d'erreurs sont cependant négligeables dans le cadre de cette étude. La seule cause d'erreur importante est créée par les résistances de contact.

Lorsque des mesures de résistance électrique sont effectuées à l'aide d'appareils, il faut toujours brancher les fils avec l'objet étudié. Ce branchement provoque souvent des résistances de contact qui influencent directement la valeur de la résistance électrique mesurée par l'ohmmètre. La situation est illustrée à la figure 3.15.

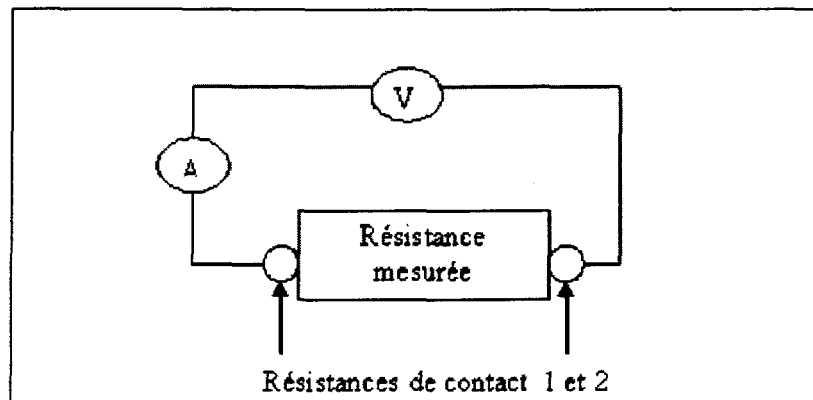


Figure 3.15 Résistances de contact

Le courant envoyé par l'ohmmètre est I . Lorsque le courant passe dans la résistance de contact 1, dans la résistance mesurée et dans la résistance de contact 2, un voltage est

enregistré par l'ohmmètre. Cette mesure de voltage permet de tirer la résistance totale des deux résistances de contact et de celle mesurée. Les résistances en série s'additionnent. Le problème, c'est que seule la valeur de la résistance R doit être mesurée. L'erreur est donc causée par les résistances de contact. Pour y remédier, il y a deux solutions : utiliser la méthode à 4 fils décrite dans la section 3.6.2.3, ou faire des contacts les plus parfaits possible. L'utilisation de l'étain améliore les contacts. La soudure de deux fils est aussi utilisée. Souvent, un système de vis permet de serrer très solidement les deux fils pour réduire la résistance de contact et diminuer les erreurs. Il est très important de bien vérifier les contacts avant de prendre des mesures de résistances électriques afin d'éviter les erreurs de mesure.

3.8 La précision des appareils

Cette cause d'erreurs est la seule sur laquelle il n'y a pas vraiment de contrôle. La précision d'un appareil est déterminée par la qualité des pièces qui le constituent. Tout appareil possède un certain degré d'erreurs de mesure. L'ohmmètre servant à mesurer la résistance électrique, dans ce projet de maîtrise, est un nanovoltmètre; il peut mesurer des voltages aussi petits que 1×10^{-9} Volts. Il peut donc mesurer des résistances très précisément.

CHAPITRE 4

DISPOSITIFS ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la partie expérimentale du projet. Pour effectuer l'étude sur les propriétés électriques de l'anthracite, les paramètres expérimentaux ont été élaborés et ils se trouvent à la section 4.2 de ce chapitre. Pour réaliser le protocole expérimental, un montage a été construit : il est décrit avec tous les appareils le composant, à la section 4.3.1. De plus, une description des échantillons à analyser est aussi faite. Par ailleurs, il y a toujours une procédure pour la détermination d'une expérience; elle est décrite en détails dans le dernier point. Les procédures expérimentales doivent toujours être réalisées de la même manière et de façon précise, pour ne pas altérer les résultats obtenus. C'est pour cette raison que le dispositif expérimental a été construit avec rigueur : sa description est donnée dans ce chapitre.

4.2 Paramètres expérimentaux

Pour réaliser les objectifs du projet élaborés au chapitre 1, les paramètres expérimentaux suivants ont été établis. Il s'agit de déterminer les courbes d'hystérésis simples et multiples en tenant compte de :

A) Source de l'anthracite : La provenance de l'anthracite peut avoir une influence considérable sur sa structure cristalline. Plusieurs sources d'anthracite seront étudiées.

B) Pression ou charge : Le four de calcination mesure environ 6 mètres de hauteur. La pression hydrostatique exercée sur un grain quelconque, à l'intérieur du four, doit être simulée pour que le modèle soit représentatif. L'addition de poids dans le montage expérimental aidera à simuler la colonne de pression exercée dans le four. L'influence de la charge sur la résistivité électrique en cours de calcination, sera vérifiée.

C) Chauffage en rampe et en paliers : Le temps de chauffage ainsi que la température maximale à laquelle le matériau a été soumis sont les deux paramètres les plus importants à étudier. La durée des paliers ainsi que le taux de chauffe sont aussi deux paramètres considérés.

D) Granulométrie : La grosseur des grains affecte la résistance électrique globale de l'échantillon, par la résistance de contact entre ces grains. Un processus de classement est effectué avant chaque mesure d'échantillon. Des essais sur une même grosseur de particules sont aussi effectués.

E) Détermination de la longueur cristalline et de l'angle de Bragg : Lors de l'application d'un traitement thermique, il y a une réorganisation de la structure cristalline au sein de l'anthracite. Cette réorganisation se compare à un processus de graphitisation, dans lequel les atomes de carbone libérés des impuretés forment des plans d'atomes parallèles. Cette nouvelle structure peut être étudiée à l'aide de la diffractométrie à rayons X. La détermination de la longueur cristalline et de l'angle de Bragg permettra de comparer la graphitisation obtenue dans nos laboratoires avec celle obtenue à l'usine Alcan.

4.3 Description du montage expérimental et des analyses complémentaires

Le montage expérimental localisé à l'Université du Québec à Chicoutimi est construit autour d'un four de calcination d'anthracite. Ses différentes composantes sont décrites à la section 4.3.1. Il y aura deux analyses complémentaires dans l'expérimentation : l'analyse cristallographique par diffractométrie à rayons X ainsi que l'analyse granulométrique par tamisage. Ces deux analyses permettront d'apporter des données

supplémentaires à l'étude des propriétés physiques de l'anhracite qui sont décrites respectivement dans les sections 4.3.2 et 4.3.3.

4.3.1 Le four électrique de calcination de l'anhracite

Cette section décrit le montage expérimental utilisé pour effectuer les différentes expériences. La pyrolyse de l'échantillon étudié se fait à l'intérieur d'un four électrique de la compagnie Pyradia, doté de six éléments chauffants d'une puissance unitaire de 4.333 kW. La puissance totale du four est donc de 26 kW. Ce four est isolé par les côtés d'une épaisse paroi de béton réfractaire. Sa température maximale peut atteindre 1200 °C. Le creuset contenant l'échantillon d'anhracite est positionné au centre du four. C'est un cylindre de 25 cm de hauteur et de 10 cm de diamètre. La température de l'échantillon est donnée par un thermocouple en chromel-alumel qui est introduit dans le creuset pendant le chauffage. Il est important de réaliser une calcination en laboratoire aussi proche que possible de celle ayant lieu en usine afin de comparer les résultats. De ce fait, il est nécessaire d'effectuer des modifications sur le montage afin que l'expérience puisse se comparer avec le processus réel. Par exemple, il faut modifier le four pour travailler en atmosphère inerte, et il faut ajouter une charge pour remplacer la colonne de pression. La figure 4.1 représente le montage complet du four Pyradia utilisé pour effectuer les mesures qui détermineront la résistivité électrique de l'anhracite sous calcination.

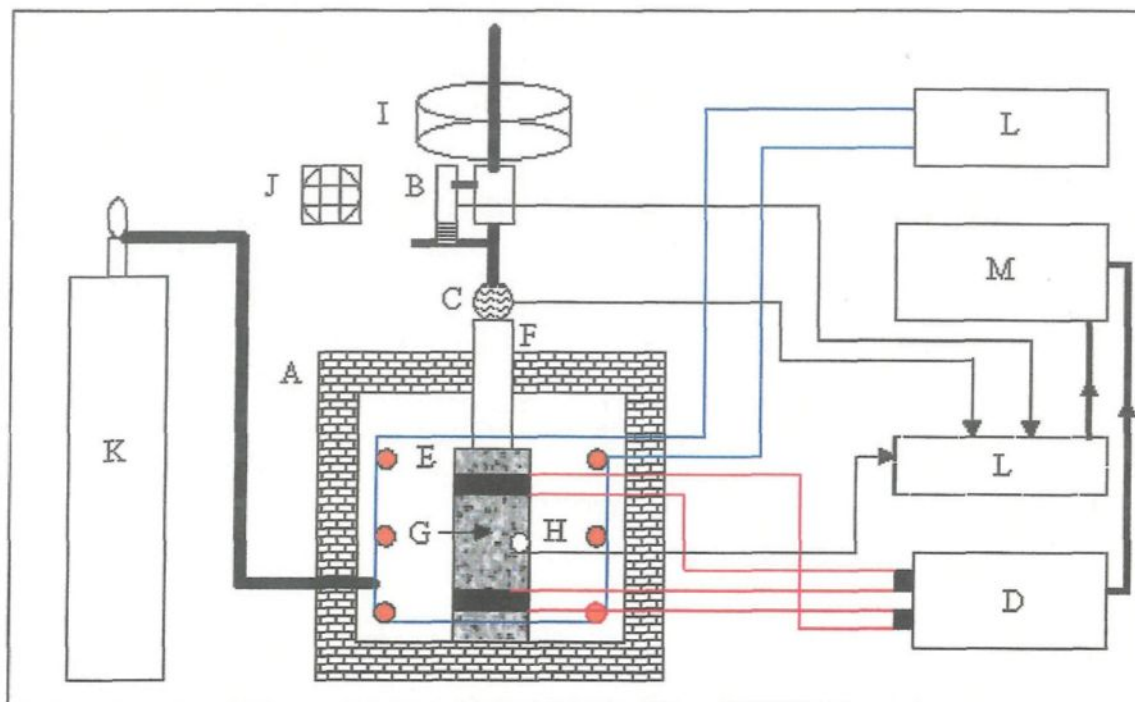


Figure 4.1. Schéma du montage expérimental

Une brève description de chacune des composantes de A à M est faite ci-dessous :

A) Four Pyradia : Four de calcination.

B) LVDT : Mesure du déplacement du compactage subi par l'échantillon durant la calcination. Ce compactage est causé par le dégagement des matières volatiles.

C) Cellule de charge (max. 2000 lbs) : Elle permet de connaître le poids exercé sur le matériau. La charge est toujours constante durant une expérience.

D) Ohmmètre : Cet appareil mesure la résistance électrique globale de l'échantillon et transmet cette donnée à la carte d'acquisition de données. Il sert aussi de source de courant aux électrodes.

E) Creuset : Il est fabriqué en céramique, car il doit être un bon isolant électrique pour que le courant passe entièrement dans le matériau et non dans le creuset. Il possède une très bonne résistance mécanique aux hautes températures. Sa hauteur est de 25 cm et son diamètre est de 10 cm. Ses dimensions correspondent à la norme ASTM-C611. Les dimensions du creuset sont discutées plus en détails dans la section 4.6.

F) Poutre de béton : Cette colonne est utilisée pour effectuer une pression sur l'échantillon placé dans le creuset. Cette poutre possède un défaut : elle est conductrice de chaleur et peut causer du tort à la cellule de charge. Il faut la refroidir à l'aide d'un ventilateur.

G) Anthracite : Échantillon étudié. Il est important de connaître sa granulométrie et sa provenance.

H) Thermocouple de type K : Il y a deux thermocouples de type K. L'un est utilisé pour mesurer la température de l'échantillon; ces données seront enregistrées par la carte d'acquisition de données. L'autre est utilisé pour le contrôle du four; il transmet des informations au contrôleur qui, lui, ajuste la puissance du four en fonction de sa programmation (rampe et palier).

I) Poids : Ils servent à simuler le gradient de pression exercé sur les particules d'anthracite dans le four de calcination réel de l'usine.

J) Ventilateur : Il est utilisé pour contrer la chaleur de la colonne de béton. Il permet de garder la cellule de charge à une température inférieure à 200 °C.

K) Azote : Ce gaz remplace l'oxygène à l'intérieur du four (atmosphère inerte). Lors de la pyrolyse de matériaux carbonés, il y a dégagement de matières volatiles sous forme de gaz. Ces gaz étant combustibles, il est nécessaire d'enlever l'oxygène du four pour éviter le risque d'explosion. L'azote étant plus lourd, il permet d'évacuer l'oxygène vers l'extérieur du four et, du même coup, il évite la combustion.

L) Système d'acquisition de données : Les données enregistrées lors d'une expérience seront : la résistance, la température de l'échantillon et la mesure du déplacement. Le système d'acquisition de données enregistre toutes ces données qui sont nécessaires à la construction des courbes de résistivité électrique en fonction de la température. La température de l'échantillon et la mesure du déplacement sont enregistrées par le logiciel Instrunet. La résistance électrique est captée par un programme qui enregistre les données et les transmet à un fichier. Ce programme a été construit par un étudiant de l'Université du Québec à Chicoutimi. Le fait que le système soit indépendant de la programmation du contrôleur permet de faire des expériences de longue durée.

L) Contrôleur SP2600 : Le contrôleur assure que le four réalise le taux de chauffe programmé, qu'il atteint la température maximale, et qu'il maintient la durée du palier à la température maximale. Une fois ces trois paramètres programmés, le contrôleur et le four fonctionnent de façon autonome.

M) Ordinateur : Pentium 166 Mhz. La carte d'acquisition de données et l'ohmmètre y sont branchés pour permettre la saisie des données.

4.3.2 Analyse granulométrique par tamisage

L'analyse granulométrique permet de connaître la distribution de chaque classe de particules. Pour un échantillon donné, 4 tamis différents sont utilisés. La grosseur de mailles pour chaque classe est : 10 mm, 5 mm, 2.5 mm et 0 mm. Le poids de chaque catégorie (classe) est noté. Le temps de tamisage est toujours de 10 min. Le poids de chaque classe est pesé avec une balance standard. La figure 4.2 montre les tamis vus de haut. La figure 4.2 a) illustre un tamis possédant des mailles plus grosses que le tamis de la figure 4.2 b).

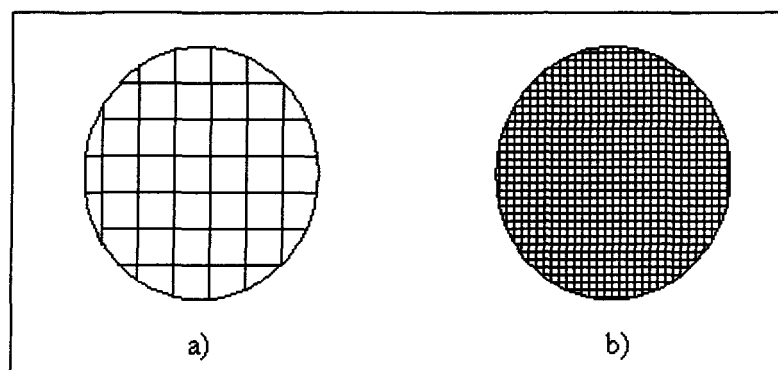


Figure 4.2. Vue de haut de deux différents types de tamis

4.3.3 Analyse cristallographique par diffraction à rayons X

Pour effectuer l'analyse diffractométrique, le diffractomètre utilisé dans le projet est celui du département de géologie de l'Université du Québec à Chicoutimi. L'appareil est de type Fluorescence X, de la compagnie Phillips. Son numéro de série est le PW1140. Le générateur est de type PW1316 et le goniomètre est de type PW1050. Les mesures de diffractométrie sont prises, la plupart du temps, par le technicien en place. Cette analyse permet de déterminer la longueur cristalline et l'angle de Bragg, pour ainsi mesurer la qualité de la graphitisation.

4.4 Prise de mesure de la résistivité électrique en cours de calcination

L'anthracite vert est chauffé à l'intérieur du four Pyradia décrit à la section 4.3.1. La résistivité électrique est déduite à partir de la résistance totale de l'échantillon. La technique de mesure de cette résistance est la suivante : à l'aide de deux électrodes en chromel rattachées à une source de courant (ohmmètre), on fait passer un courant à l'intérieur de l'échantillon, avec la méthode à 4 points décrite au chapitre 3. Les valeurs de courant et de voltage entre les deux électrodes sont captées par l'ohmmètre, qui affiche la valeur de la résistance électrique. De la résistance électrique, la résistivité est calculée à l'aide de la formule déjà revue à la section 3.6.2.1 :

$$\rho = (A / L) R$$

où L = longueur entre les électrodes,
 $A = \pi D^2 / 4$ (section transversale du cylindre),
 ρ = résistivité du matériau,
 R = résistance électrique de l'échantillon.

Le facteur de forme est bien $(\pi D^2 / 4 L)$, comme il est décrit au chapitre 3. Le matériau est dans un cylindre isolant électrique, pour ne pas avoir de pertes de courant par les côtés. Le problème, c'est que le matériau en cours de chauffage dégage des impuretés sous forme de gaz. Le matériau perd du volume et sa longueur L diminue, ainsi la distance entre les électrodes diminue et la résistivité en est directement affectée. C'est la raison pour laquelle un appareil mesurant le déplacement du matériau a été incorporé au montage. À chaque intervalle de temps : la résistance est connue à l'aide de l'ohmmètre, la distance

inter-électrode L (DIE) est donnée par le LVDT (appareil de mesure du déplacement), la température est donnée par les thermocouples, et l'aire du cylindre A est constante. Le schéma du montage de la prise de mesure de la résistivité électrique en cours de calcination est donnée à la figure 4.3 .

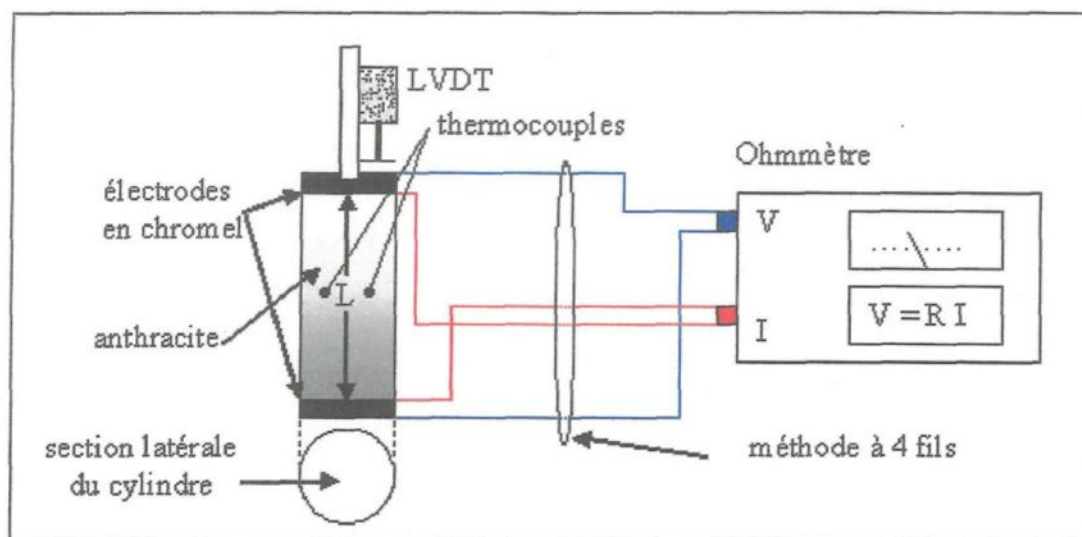


Figure 4.3. Prise de mesure de la résistivité électrique en cours de calcination

Ainsi, tous les éléments sont disponibles pour tracer les courbes de résistivité électrique de l'anthracite en fonction de la température. Ces données sont enregistrées par la carte d'acquisition de données et sont ensuite traitées pour tracer les courbes.

4.5 Norme ASTM-C611

Dans l'industrie, les techniques de mesure des propriétés électriques sont déterminées en conformité avec les normes établies. La norme ASTM-C611 a été établie pour la mesure de la conductivité électrique des matériaux carbonés. Les mesures de notre projet doivent se conformer à cette norme. Par ailleurs, cette norme a été construite pour la prise de mesures de la résistivité électrique à température ambiante. Or, ce qui est recherché dans le projet, ce sont les mesures des propriétés électriques de l'anthracite à chaud. Il devient alors impossible de se conformer totalement à cette norme. Il est important toutefois de s'en rapprocher le plus possible. Cette norme contient huit points :

Le **point 1** indique le but de cette norme, qui est la détermination de la résistivité électrique des matériaux carbonés.

Le **point 2** donne la définition de la résistivité électrique du matériau examiné comme étant:

$$\rho = (R A) / L.$$

La même définition de la résistivité électrique a été utilisée pour le projet.

Le **point 3** concerne la signification de cette norme et l'importance d'effectuer les mesures correctement. Ce dernier point ne peut être satisfait à cause des prises de mesures de résistivité à température élevée.

Le **point 4** traite de la précision des appareils pour la prise de mesures de la résistivité électrique. Les appareils utilisés dans le projet ne sont pas les mêmes, mais sont comparables au plan de la précision. L'appareil qui mesure la résistance est un nanovoltmètre, son degré de précision est très élevé.

Le **point 5** traite de la dimension de l'échantillon étudié. Il est important, dans ce projet, de se conformer aux dimensions prescrites par la norme. Les dimensions imposées du creuset sont élaborées en détail dans la section 4.6 du présent chapitre.

Le **point 6** mentionne le séchage des échantillons avant d'en effectuer les mesures. Tous les échantillons étudiés dans ce travail ont atteint au moins la température de 500°C : aucun séchage n'est donc nécessaire pour les échantillons étudiés dans ce projet.

Le **point 7** indique les procédures pour remplir le rapport mentionné au point 8. Les procédures ne sont pas les mêmes à cause de la température et de la nature du projet. Ce point n'est donc pas pertinent pour ce projet.

Le **point 8** concerne le rapport à remplir quant aux résultats obtenus. Il est impossible de remplir un tel rapport à cause des différences de température.

La norme ASTM-C611 est reproduite pour référence à l'annexe 1. Pour le projet, les mesures prises sur la résistivité électrique de l'anhracite doivent se conformer dans la mesure du possible à cette norme. Les points 1, 2, 4, 5 et 6 peuvent être satisfaits. Par contre, les points 3, 7 et 8 ne peuvent l'être en raison de la température. Il a été mentionné que la norme a été établie pour des mesures de résistivité électrique à température ambiante. Dans ce projet, les mesures sont prises durant la calcination, c'est-à-dire à des températures très élevées. C'est pourquoi plusieurs points ne peuvent être respectés.

4.6 Dimension du creuset

Les dimensions du creuset de céramique, contenant les échantillons d'anhracite étudiés, sont conformes à la norme ASTM-C611. Cette norme définit les conditions de mesure de la résistivité électrique pour les matériaux carbonés.

Selon la norme, le creuset cylindrique contenant l'échantillon doit avoir cinq fois le diamètre de la plus grosse particule, appelé « d ». Le creuset doit donc avoir un diamètre $D = 5d$. De plus, le creuset doit posséder une hauteur équivalente à quatre fois son diamètre D ($4D$). Cela correspond à vingt fois le diamètre de la plus grosse particule contenue dans l'échantillon ($4D = 20d$). La norme prescrit que le courant traversant l'échantillon est distribué par des électrodes en pointeau. Cette condition entraîne le problème suivant : les électrodes en pointeau ne donnent pas une distribution uniforme de courant à l'intérieur de

l'échantillon. Le courant a tendance à voyager seulement au centre du creuset, entre les deux électrodes en pointe. Pour régler ce problème, il faut ajouter une hauteur supplémentaire à la hauteur requise de l'échantillon. Cette hauteur supplémentaire correspond à deux fois le diamètre (D) du creuset. Cet ajout permet d'obtenir une distribution uniforme de courant entre les deux électrodes. Ainsi, la hauteur totale de l'échantillon contenant les jauges servant à la mesure du potentiel et les électrodes en pointe pour le courant, est de $6D$. La figure 4.4 illustre bien la situation.

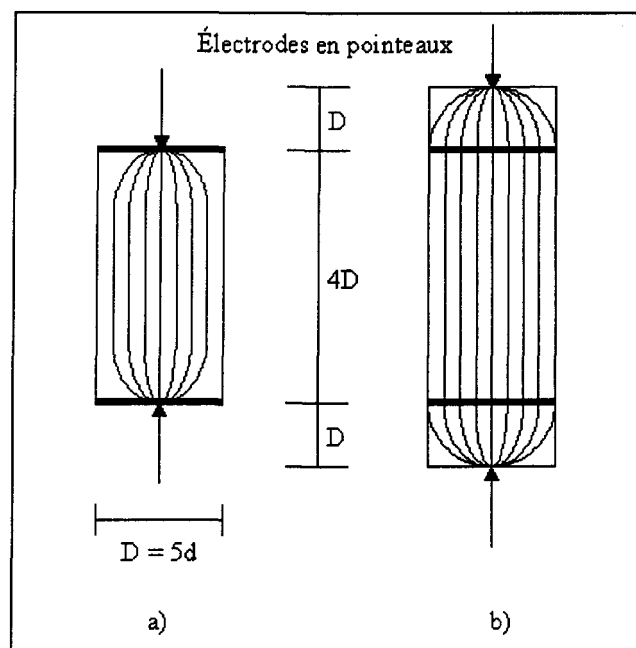


Figure 4.4. Distribution du courant à l'intérieur des creusets

Le creuset utilisé dans cette recherche doit se conformer le plus possible au creuset de la norme ASTM-C611. Cependant, nous avons opté pour quelques différences. Le creuset est muni d'électrodes en grille plutôt que des électrodes en pointeau. Ce sont aussi ces électrodes qui sont utilisées pour prendre la mesure de la différence de potentiel. La particularité de ces électrodes, c'est qu'elles couvrent toute la surface du matériau. Cela permet d'avoir une distribution de courant uniforme entre les deux jauges de potentiel, sans avoir à ajouter de diamètre D supplémentaire. La figure 4.5 a) représente schématiquement l'aspect physique des électrodes utilisées. La figure 4.5 b) montre les lignes de courant traversant uniformément le matériau.

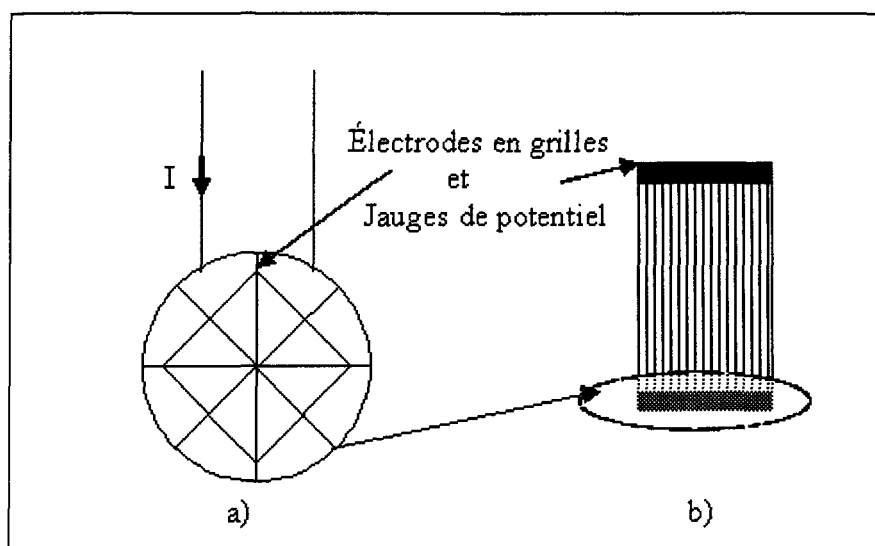


Figure 4.5 Particularités du creuset utilisé : a) Électrodes, b) Distribution de courant

Par ailleurs, les particules utilisées dans la norme ASTM-C611 se comparent à des poussières. Par contre, les particules utilisées dans cette recherche sont des grains dont la grosseur de maille varie de 0 à 14 mm. Cela fait une différence en ce qui concerne la détermination de la plus grosse particule et du diamètre du creuset.

Pour les poussières, il est facile de déterminer la plus grosse particule de l'échantillon, car elle correspond à la grosseur de la maille utilisée pour le tamisage. Dans la norme ASTM-C611, les poussières correspondant aux grains d'anthracite ne sont pas différenciables et elles sont représentatives de l'échantillon étudié.

Pour ce qui est des échantillons utilisés dans ce projet, ils proviennent de mines et ont été passés au broyeur. Il est difficile de connaître la plus grosse particule, car il y en a de toutes les grosseurs dans l'échantillon. De plus, les plus grosses particules sont en nombre très faible. De ce fait, elles ne représentent pas l'échantillon de façon réelle. Il faut donc trouver une particule correspondant le plus possible à l'échantillon. Il faut déterminer une classe dont les particules occupent la majorité du volume du creuset et déterminer le diamètre moyen correspondant à cette classe.

Le processus utilisé pour déterminer la particule moyenne est le suivant : un échantillon de 1 L a été recueilli aléatoirement, de façon à obtenir une grande distribution de particules différentes. Chaque particule a été prise séparément, pesée et numérotée. À partir du poids de chaque particule et de sa densité, son volume a été déterminé. Ensuite,

ces volumes ont été séparés en dix classes différentes. Pour obtenir la dimension de l'intervalle de volume de chaque classe, le calcul suivant a été fait :

$$\Delta V = V_{\max} - V_{\min} / 10.$$

La première classe se trouve entre V_{\min} et $V_{\min} + \Delta V$. La deuxième classe se trouve entre $V_{\min} + \Delta V$ et $V_{\min} + 2 \Delta V$, et ainsi de suite. Ainsi, il est possible de classer chaque volume de particule dans la classe correspondante. Chaque classe possède un centre . Par exemple, le centre de la première classe est $(V_{\min} + V_{\min} + \Delta V) / 2$. Ce centre de classe correspond lui aussi à un certain volume. Il représente le volume moyen de la totalité des volumes compris dans cette classe.

À partir d'une approximation sphérique de chaque particule, il est possible de trouver un diamètre équivalent correspondant au volume moyen de chaque classe. Chaque diamètre équivalent peut ainsi être trouvé. Il faut aussi déterminer les classes de particule qui occupent la majorité du volume de l'échantillon. Pour ce faire, le nombre de particules dans chaque classe est connu ainsi que le poids total de chaque classe avec son volume d'occupation. En divisant le volume total d'une classe par le volume total de l'échantillon puis en multipliant par cent, le volume d'occupation de chaque classe à l'intérieur de l'échantillon peut être déterminé en pourcentage. Ainsi, la classe représentant le plus l'échantillon d'anhracite est déterminée. Le diamètre équivalent correspondant à cette classe est utilisé, avec la norme ASTM-C611, pour calculer les dimensions du creuset. Les résultats obtenus de cette classification granulométrique sont donnés au tableau 4.1.

Tableau 4.1. Classification granulométrique

Classes	Nombre de particules	Diamètre équivalent (cm)	Poids total de la classe (g)	Volume total de la classe (cm ³)	% d'occupation de l'échantillon (%)
1	1793	0.209941	34.54	16.7345	3.6
2	645	0.326293	41.41	20.063	4.4
3	211	0.442645	30.29	14.6754	3.3
4	299	0.558997	78.78	38.1688	8.3
5	349	0.675349	148.18	71.7926	15.7
6	291	0.791701	194.43	94.2006	20.7
7	170	0.908053	163.03	78.9874	17.4
8	93	1.02441	126.69	61.3808	13.4
9	46	1.14076	83.84	40.6202	8.9
10	17	1.25711	40.03	19.3944	4.3
Total			941.22	456.02	100

Les classes possédant le plus de particules sont les deux premières. Ceci est normal compte tenu de la grosseur de ces particules, qui se comparent à des grains de sable. Si ces deux premières classes sont négligeables en % de volume d'occupation, on remarque que les classes 5 et 6 possèdent un bon nombre de particules de grosseurs intéressantes. Il se peut que le diamètre équivalent recherché se trouve dans une de ces deux classes. Par contre, il est essentiel de vérifier le volume d'occupation de ces classes avant de se prononcer. La figure 4.6 montre le nombre de particules par classes.

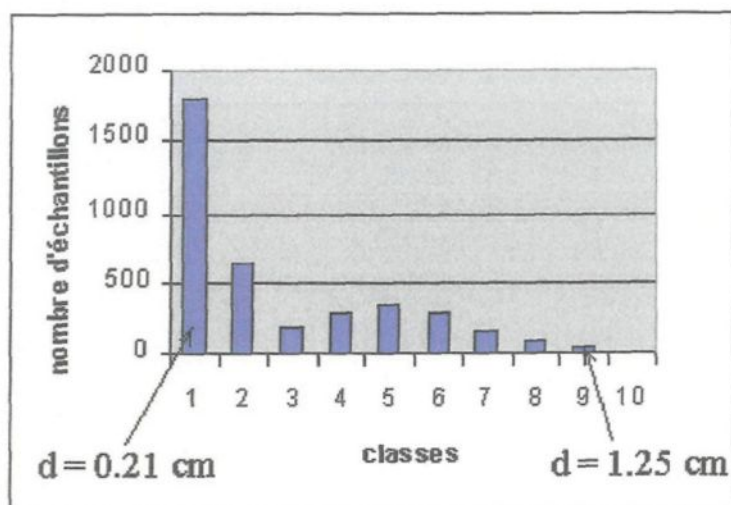


Figure 4.6 Nombre de particules par classe

La figure 4.7 montre le volume d'occupation en cm^3 de chaque classe. Les classes 5, 6 et 7 sont les classes qui couvrent la majorité de l'échantillon. Le diamètre équivalent se trouve assurément dans une de ces classes.

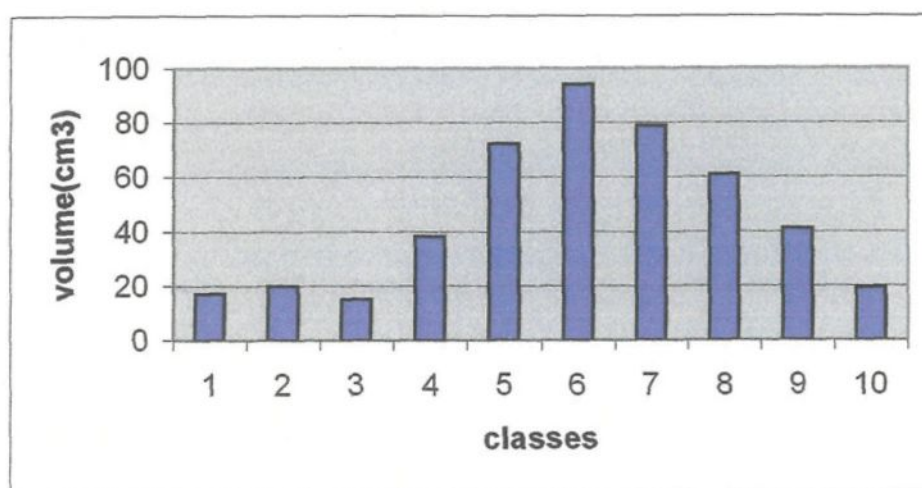


Figure 4.7 Volume d'occupation de chaque classe

La classe 10 est celle qui possède la plus grosse particule. Le diamètre moyen de ses particules est de 1.25 cm. Seulement 17 particules se trouvent dans cette catégorie. Cela correspond à un pourcentage de 4.3 % d'occupation du volume du creuset, ce qui ne représente pas majoritairement l'échantillon de 1 L. Par contre, les classes 5, 6 et 7 possèdent au total 810 particules, pour un volume d'occupation d'environ 54%. La majorité des grains d'anthracite contenus dans l'échantillon font partie d'une de ces trois classes. L'échantillon est représenté adéquatement par ce type de particules. La classe 6 est la classe médiane, elle possède un diamètre moyen de 0.8 cm. On peut donc dire que c'est le diamètre le plus représentatif de l'échantillon, et c'est le diamètre recherché pour déterminer les dimensions du creuset selon la norme ASTM-C611.

En respectant les directives de la norme ASTM-C611 et en utilisant le diamètre moyen de la particule (0.8 cm), les dimensions du creuset sont les suivantes :

- Diamètre : $D = 4 \text{ cm} \rightarrow (D = 5d \text{ où } d = 0.8 \text{ cm}),$
- Hauteur : $4D = 16 \text{ cm}.$

Le creuset utilisé possède un diamètre de 10 cm et une hauteur de 25 cm. Il est plus grand et donc conforme aux dimensions prescrites par la norme ASTM-C611. La figure 4.8 illustre les dimensions du creuset.

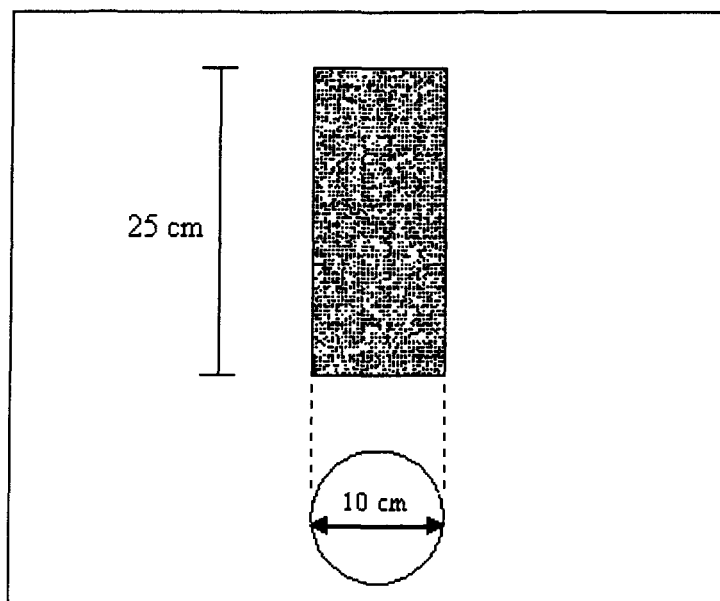


Figure 4.8. Dimension du creuset

4.7 Échantillons à analyser

L'anthracite étudié provient de deux explorations minières différentes. Une de ces sources se nomme Centralia et l'autre s'appelle Reading. Dans la préparation de chaque échantillon, il est nécessaire de connaître sa granulométrie et sa provenance. Les résultats obtenus sont différents d'une source à l'autre : la granulométrie influence directement les valeurs de résistance électrique captées par l'ohmmètre.

4.8 Protocole expérimental

Une expérience se déroule en huit étapes. Il est très important d'effectuer toutes ces étapes, sinon la validité de l'expérience est menacée. Ces étapes sont énumérées ci-dessous :

- 1- Choix de la source : Il y a deux choix possibles, Centralia ou Reading. Compte tenu des différences entre les deux sources, il est important de ne pas les confondre.

- 2- Analyse granulométrique : Après le choix de la source, il faut déterminer si l'on utilise une granulométrie précise ou une granulométrie aléatoire. La granulométrie aléatoire est celle qui représente la situation réelle dans le calcinateur d'anthracite. Les particules de l'échantillon d'anthracite sont prises aléatoirement dans le bassin. Pour la granulométrie aléatoire, on remplit le creuset d'anthracite. Puis cet échantillon est tamisé et chaque classe de particules est pesée. Pour des fins d'analyse, une granulométrie fixe, par exemple un échantillon composé uniquement de particules de 5 mm, peut être choisi. Un échantillon, avec une granulométrie fixe, doit être tamisée avant son introduction dans le creuset. L'étape finale pour un échantillon, de granulométrie fixe ou aléatoire, consiste à remettre le matériau à l'intérieur du creuset, en n'oubliant surtout pas d'y introduire les deux électrodes de chromel.

- 3- Distance inter-électrodes (DIE) : La distance inter-électrodes est toujours prise en note, car le LVDT (appareil de mesure du déplacement) ignore cette donnée. Elle est prise juste avant d'introduire le creuset contenant l'échantillon dans le four. Une simple règle est utilisée pour prendre cette distance.
- 4- Taux de chauffe : Ce taux est donné en $^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Il détermine le temps pour atteindre la température maximale. Il est important d'avoir des taux de chauffe permis par la puissance du four. La plupart des expériences sont réalisées avec un taux de chauffe de $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$. Une étude sur des taux de chauffe plus ou moins élevés sera faite. Ce paramètre est programmé dans le contrôleur.
- 5- Température maximale : La température maximale est le facteur le plus important à étudier. Selon la littérature, c'est presque le seul facteur responsable de la graphitisation et de la carbonisation. Elle doit être toujours déterminée avant chaque expérience afin de la programmer dans le contrôleur.
- 6- Durée du palier : Lorsque la température maximale est atteinte, il faut déterminer combien de temps elle sera maintenue. Il est primordial de vérifier si des paliers plus longs pourraient avoir des effets sur la diminution de la résistivité.
- 7- Pression sur l'échantillon : Une charge est appliquée directement sur l'échantillon. La plupart des expériences se font avec une charge de 18 kg. Cependant, il est possible de

faire des combinaisons différentes, par exemple 9 kg ou 4.5 kg. La détermination de la charge aura pour effet de modifier la résistance globale de l'échantillon.

8- Ventilation : Il est nécessaire de ventiler la cellule de charge, car sa température ne peut dépasser 200 °C. Le ventilateur permet de la maintenir sous cette température. Si le ventilateur ne fonctionnait pas, la chaleur se propagerait de la colonne de béton jusqu'à la cellule de charge; et cette dernière ne fonctionnerait plus.

9- Atmosphère inerte : Il faut injecter de l'azote à l'intérieur du four, lors de la calcination, pour obtenir une atmosphère inerte. Cela permet de réduire la combustion des matières volatiles.

CHAPITRE 5

PRÉSENTATION ET DISCUSSION DES RÉSULTATS

5.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus. Les expériences ont été réalisées avec deux sources d'anthracite : l'anthracite de Reading et celui de Centralia. Pour chaque source d'anthracite, les paramètres étudiés sont : la charge, la granulométrie, la température maximale atteinte et le temps de chauffage. Une analyse est aussi faite sur la qualité de la graphitisation. La dernière partie des résultats traite de l'effet du compactage des matériaux.

5.2 La source de Reading

L'anthracite de Reading provient de la Pennsylvanie. Sa granulométrie est beaucoup plus fine que pour la source de Centralia. Les deux classes de particules les plus abondantes ont une granulométrie de 5 mm et de 10 mm. Un creuset d'anthracite, représentant un échantillon complet, pèse en moyenne 1 kg. La classe de 5 mm possède en moyenne **726,32** g d'anthracite pour un échantillon. La classe de 10 mm pèse en moyenne **376,05** g. Le reste se partage entre les autres classes de particules soit celles de 14 mm, 2,5 mm et 0 mm. La

classe de 0 mm correspond au restant de l'échantillon, c'est-à-dire les petites particules qui n'ont pas été retenues par les autres tamis. La grosseur des particules provient généralement du broyeur utilisé à la mine après l'extraction du matériau. Le tableau 5.1 montre le poids moyen de chaque catégorie.

Tableau 5.1 Poids moyen de chaque catégorie pour la source de Reading

Classes (mm)	Poids (g)
14	2,05
10	376,05
5	726,32
2,5	40,22
0	28,67

De plus, les échantillons provenant de la source de Reading ont une résistivité initiale beaucoup plus faible. La résistivité initiale est de l'ordre de **537 950 ($\Omega \cdot m$)**. Ces mines ont probablement été plus longtemps exposées à de hautes températures, ce qui a provoqué plus de dégagement de matières volatiles. Nécessairement, le matériau étant légèrement plus structuré, il possède une résistivité initiale plus faible.

5.2.1 La température maximale atteinte

La température maximale atteinte avec le four de calcination Pyradia est d'environ 1200 °C. Trois essais ont été réalisés pour atteindre cette température. La durée de calcination pour ces trois essais est de 3h40 et le palier, d'une durée de 1h. Les résultats des trois essais donnent lieu aux trois graphiques présentés aux figures 5.1, 5.2 et 5.3. Les chiffres entre parenthèses indiquent la température et la résistivité électrique. Sur la figure 5.1, par exemple, on note (26 ; 406 759) : à la température de 26 °C, la résistivité électrique obtenue est de 406 759 $\Omega \cdot m$.

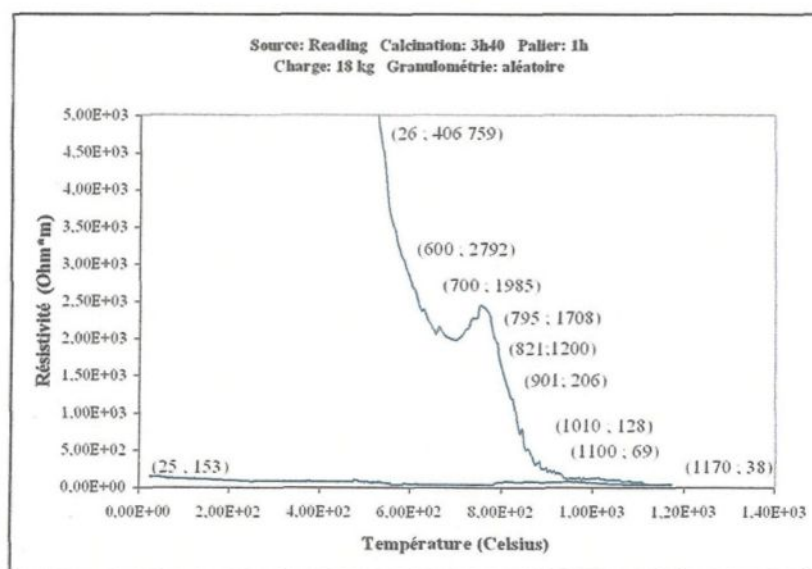


Figure 5.1. Première courbe à 1200 °C pour la source de Reading

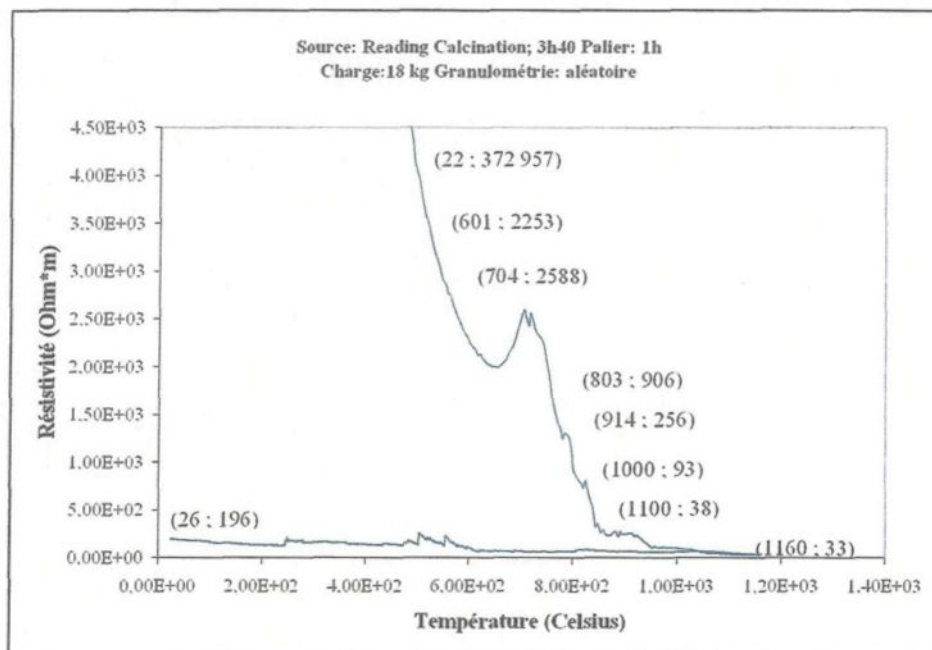


Figure 5.2. Deuxième courbe à 1200 °C pour la source de Reading

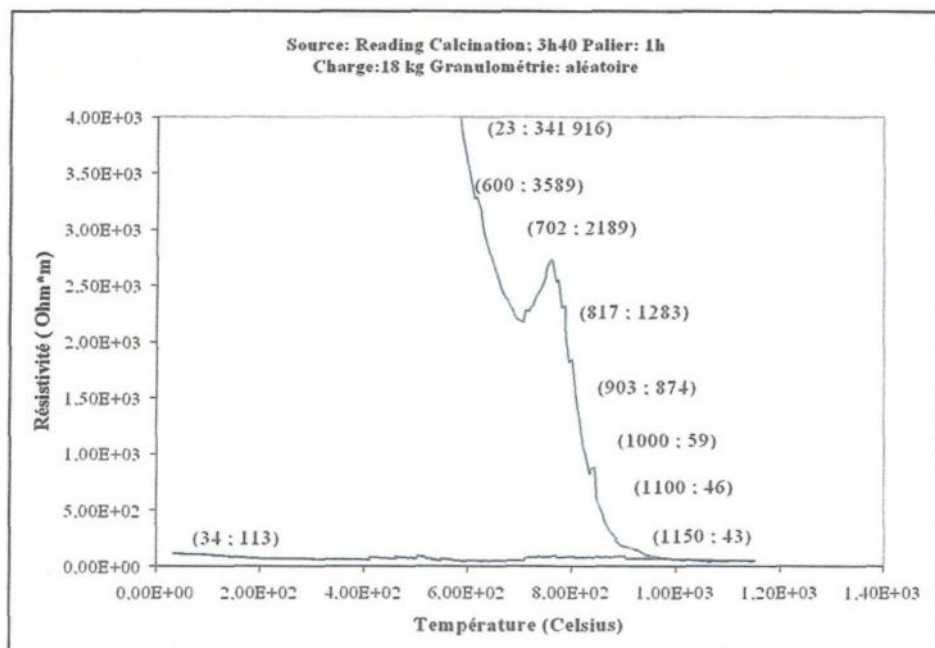


Figure 5.3. Troisième courbe à 1200 °C pour la source de Reading

Pour les trois graphiques ci-dessus, le contrôleur est programmé pour atteindre une température de 1200 °C et pour la maintenir en palier pendant 1h. Vers 1000 °C, la conservation du taux de chauffe de 5 °C/min est compromise en raison de la puissance électrique du four. La température maximale atteinte aura été d'environ 1170 °C pour les trois essais; le palier de température n'a donc pas été effectué. À noter : les trois expériences ont été réalisées de la même manière pour que les résultats soient similaires. Le tableau 5.2 représente la résistivité électrique moyenne associée à chaque température pour les essais programmés (théoriquement) à 1200 °C.

Tableau 5.2 Résistivités moyennes pour les trois essais à 1200 °C avec la source de Reading

Température (°C)	Résistivité électrique moyenne ($\Omega \cdot m$)
Température ambiante initiale	375 000
600	2878
700	2254
800	1130
900	445
1000	93
1100	51
1170	38
Température ambiante finale	154

En moyenne, la résistivité initiale à température ambiante est de l'ordre de 375 000 $\Omega \cdot m$ pour la source de Reading. La résistivité finale à température ambiante est de 154 $\Omega \cdot m$. Les résultats obtenus montrent de façon consistante que le traitement thermique donne au matériau une faible résistivité électrique. La structure cristalline de l'anthracite a

été modifiée et le processus est irréversible comme il a été mentionné au chapitre 1. La résistivité électrique finale est environ 2500 fois plus faible que la résistivité initiale, à température ambiante. La température de 1170 °C est la température maximale atteinte lors des essais effectués. Comme on s'y attend, la résistivité électrique est plus faible à cette température.

Dans chacun des trois essais, un maximum est atteint vers 700 °C; il semble se trouver à l'endroit de la température irréversible. L'augmentation de la résistivité électrique après le dépassement de cette température irréversible est causée par la forte agitation des atomes au sein du matériau et par le changement de la structure cristalline. La chaleur excite les atomes en leur donnant de l'énergie. Vers 700 °C, les liens atomiques sont brisés et les atomes vibrent fortement et empêchent les électrons de voyager librement. C'est ce qui cause l'augmentation de la résistivité électrique. En brisant ces liaisons, la structure cristalline est modifiée définitivement. De plus, la résistivité se remet à diminuer, car l'augmentation de l'ordre de la structure cristalline favorise le déplacement des électrons. Le graphique du LVDT de la figure 5.4 confirme cette hypothèse.

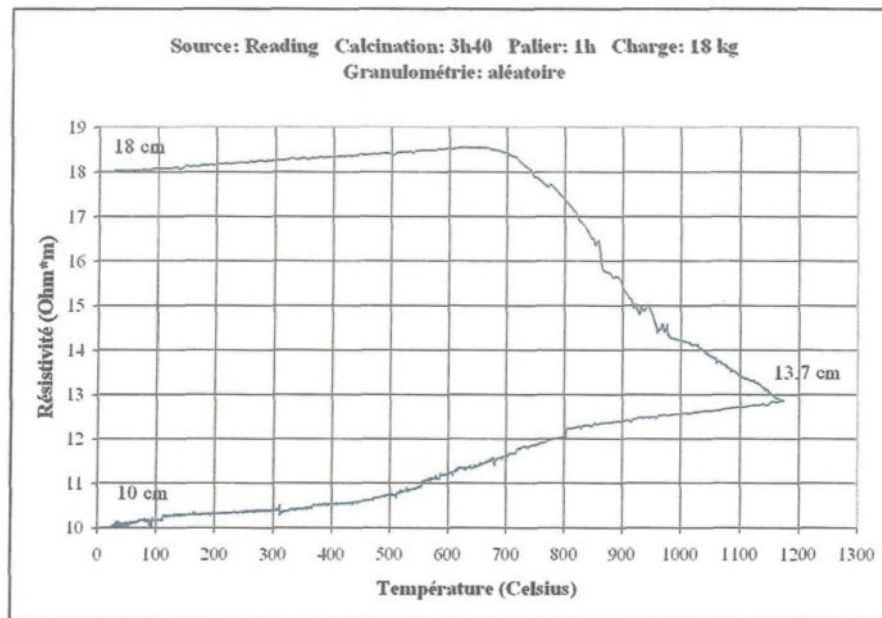


Figure 5.4 Début du compactage du matériau vers 700 °C pour la source de Reading

D'abord, le matériau se dilate suite à l'élévation de température. Puis, le matériau commence à se comprimer seulement vers 700 °C environ. Le déplacement ou le compactage du matériau est dû au dégagement des matières volatiles. Cela implique nécessairement le bris des liaisons atomiques ou moléculaires. Ces impuretés dégagées permettent à l'anthracite d'augmenter l'ordre de sa structure cristalline.

Pour les figures 5.1 à 5.3, les courbes d'hystérésis sont assez similaires pour conclure que les résultats sont reproductibles. Cependant, il y a une certaine limite à ce que les résultats obtenus soient toujours les mêmes pour chaque température. Les données recueillies sur les résistivités électriques montrent des variations d'une courbe à l'autre. Il est d'ailleurs impossible d'obtenir les mêmes valeurs de résistivité électrique, vu la

différence dans les échantillons. Il est vrai que la même source a été utilisée; mais au sein d'une même source, il y a des variations. Dans les mines d'où l'anthracite est extrait, il y a des fissures de matériau. En fait, même si la provenance est semblable, deux échantillons peuvent provenir de différentes veines et leurs propriétés sont alors légèrement différentes. La concentration en impuretés, la teneur en carbone, la résistivité initiale sont des paramètres qui affectent nécessairement les résultats recueillis. La grosseur et le positionnement des grains ont aussi un certain impact. En résumé, le travail accompli est surtout qualitatif, et non quantitatif. Pour obtenir des résultats identiques, il faudrait s'assurer que les échantillons soient parfaitement similaires, et c'est impossible. Cette remarque est valable pour tous les autres résultats discutés dans ce chapitre.

5.2.2 L'hystérésis pour la source de Reading

La résistivité électrique de l'anthracite varie, sous forme d'hystérésis, avec la température. Ces hystérésis ressemblent à une « famille » de courbes, comme il a été vu au chapitre 1. Pour obtenir cette famille de courbes, plusieurs essais sont réalisés. Le premier cible une température maximale de 600 °C. Tous les autres essais verront augmenter leur température maximale de 100°C : le second essai sera de 700 °C, le troisième de 800 °C etc... jusqu'à 1200 °C. Tous ces essais sont programmés avec un taux de chauffe de 5 °C/min, un palier d'une heure et une charge de 18 kg. Pour obtenir une courbe unique et lisse, les différents essais sont séparés en parties et une moyenne est réalisée. En réalité, c'est une famille de courbes sous forme d'hystérésis moyen.

En raison des différences d'ordre de grandeur entre les résistivités finales des courbes, il est nécessaire de tracer deux hystérésis. Il est impossible de voir toutes les courbes avec les échelles disponibles; il y aura donc un hystérésis pour les courbes du haut et un autre pour les courbes du bas. Le graphique à la figure 5.5 montre l'hystérésis du haut et celui de la figure 5.6 montre l'hystérésis du bas pour la source de Reading.

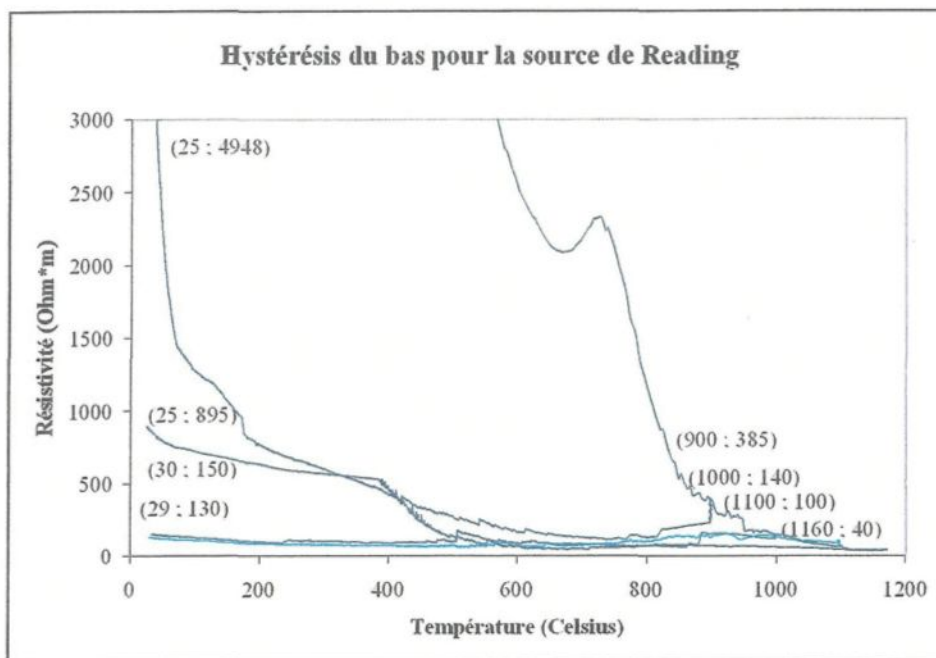


Figure 5.5 Hystérésis du haut pour la source de Reading

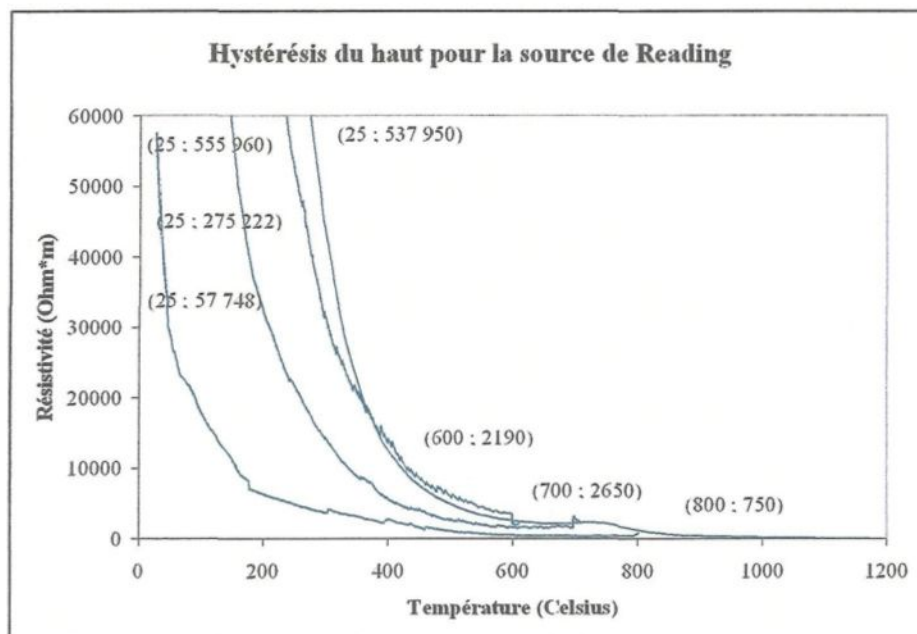


Figure 5.6 Hystérésis du bas pour la source de Reading

Les résistivités électriques associées à chaque température sont données dans le tableau 5.3. À noter que les résistivités finales obtenues à la température de calcination sont dans la deuxième colonne du tableau 5.3.

Tableau 5.3 Résistivités électriques de l'hystérésis de Reading

Température maximale atteinte	Résistivité électrique à la température maximale	Résistivité électrique finale obtenue à température ambiante
Température ambiante	537 950	XXXXXX
600	2190	555 960
700	2650	275 222
800	750	57 748
900	385	4948
1000	140	895
1100	100	150
1170	40	130

En réalité, ces valeurs de résistivité électrique associées à chaque température sont une moyenne de tous les examens réalisés sur la source de Reading; ce sont les valeurs qui représentent le mieux les échantillons de cette source. Après avoir réalisé un essai, il est bon de comparer les données avec ce tableau pour savoir si l'essai est représentatif et reproductible. Les échantillons d'anthracite peuvent varier grandement; beaucoup de différences sont possibles entre les valeurs de résistivité électrique obtenues. C'est pourquoi une moyenne de tous les échantillons est nécessaire. Cette moyenne se retrouve sous forme d'un « hystérésis moyen ». La plupart des échantillons doivent donner des valeurs de résistivité électrique très proches de celles de l'hystérésis moyen et du tableau 5.3. C'est pour cette raison que les équations de la résistivité électrique en fonction de la température sont déduites à partir des hystérésis du haut et du bas, de Reading.

Deux équations différentes sont déduites pour les courbes d'hystérésis : la première pour la calcination et la seconde pour le refroidissement. Avec les lissages des courbes, on peut facilement représenter la calcination avec une courbe de Gauss. Ces lissages ont été réalisés avec le logiciel « TableCurve 2D ». L'équation qui représente la calcination pour l'hystérésis de Reading a la forme suivante :

$$\rho(T) = a + b \exp[(-0,5((T - c)/d)^2)]$$

où

$\rho_c(T)$ = résistivité électrique en fonction de la température lors de la calcination, en $\Omega \cdot m$

T = température en (C°)

a = 2510,48

b = 549 040,86

c = 32,70

d = 108,95.

La valeur du coefficient de corrélation R était de 0,999. La courbe est donc très bien représentée par cette équation. Cette dernière peut donner les valeurs de résistivité pour chaque température de calcination. Par contre, elle est valable seulement pour la source de Reading et dans les conditions expérimentales suivies à l'UQAC. Il est certain que plusieurs essais donnent des valeurs loin de cette équation. Cela est causé par la grande variation des échantillons d'anthracite. Du fait qu'il s'agit d'une équation construite avec le plus d'essais possibles, elle représente ainsi une équation moyenne à laquelle la plupart des échantillons doivent se conformer.

Ensuite, il faut lisser les différentes courbes de refroidissement. Il y a une courbe de refroidissement pour chaque essai dont la température maximale est différente. Au total, sept équations différentes sont à lisser pour les températures allant de 600 °C à 1200 °C. Dans le lissage des courbes de refroidissement on vise aussi une courbe de type exponentiel. L'équation qui représente le mieux le refroidissement pour l'hystérésis de Reading a la forme suivante :

$$\rho_r(T) = a + b \exp[-T / c]$$

où

$\rho_r(T)$ = résistivité électrique en fonction de la température lors du refroidissement, en $\Omega \cdot m$,

T = température (C°).

Il ne faut pas oublier qu'il y a 7 courbes différentes, alors, les valeurs des constantes a, b, c et le coefficient R seront différents d'une courbe de refroidissement à l'autre. Le tableau 5.4 donne les valeurs des constantes et le coefficient R pour chaque courbe.

Tableau 5.4 Constantes et coefficients R pour le refroidissement pour la source de Reading

Température (°C)	Constante a	Constante b	Constante c	Coefficient R
600	8298,44	725 517,09	85,99	0,9993
700	8488,13	375 177,68	69,32	0,9985
800	4222,83	80 989,01	49,66	0,9895
900	593,07	11 822,20	24,85	0,9904
1000	-321,85	1236,74	726,75	0,9713
1100	$-1,0092 \times 10^6$	$1,00928 \times 10^6$	$1,78353 \times 10^7$	0,5784*
1200	46,07	104,99	483,81	0,9244

Les coefficients R varient entre 0,9244 et 0,9993. Ainsi, les courbes exponentielles représentent assez bien les courbes de refroidissement des différentes températures. Le seul problème, c'est le coefficient R de la courbe à 1100 °C. Après la température maximale atteinte, il y a eu de fortes oscillations causées par les appareils de mesure. Ces données auraient dû être retirées de la courbe; elle aurait alors suivi une tendance exponentielle. Cependant, ces données oscillantes ont été gardées et le coefficient R en a été directement affecté. Pourtant, la courbe exponentielle représente bien la courbe d'hystérésis, c'est pourquoi ce lissage n'a pas été rejeté. De plus, en gardant la même équation, cela permet de demeurer conforme aux autres courbes et de pouvoir faire les comparaisons nécessaires.

5.2.3 La charge

La charge est la pression exercée sur chaque échantillon pendant la calcination. La plupart des essais sont réalisés avec une charge de 18 kg. Pour étudier l'effet de la pression, la charge est diminuée pour certaines expériences. Les graphiques 5.7 et 5.8 montrent les résultats obtenus avec une charge de 9 kg.

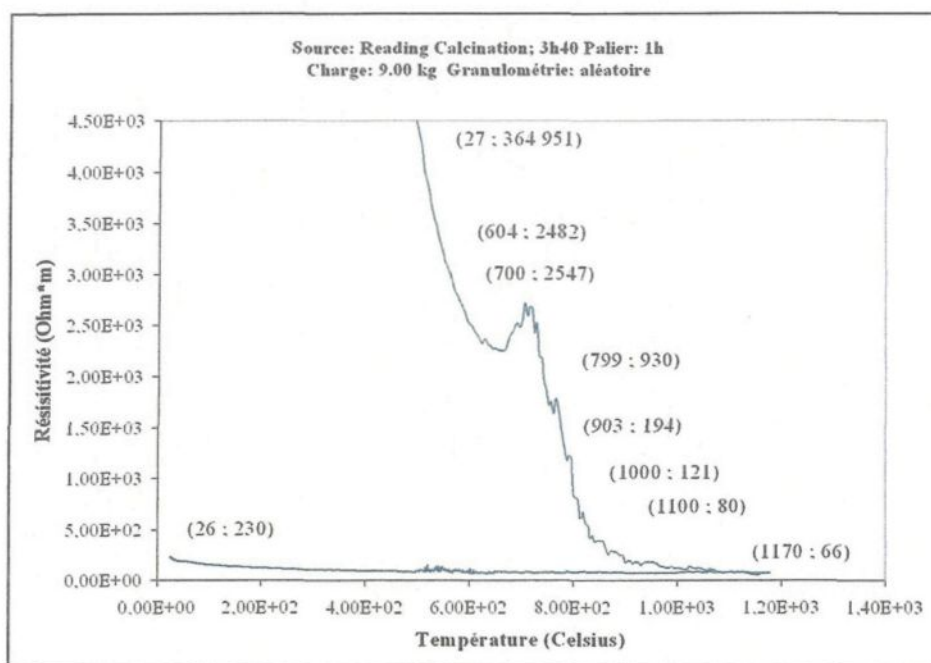


Figure 5.7 Première courbe avec une charge de 9 kg pour la source de Reading

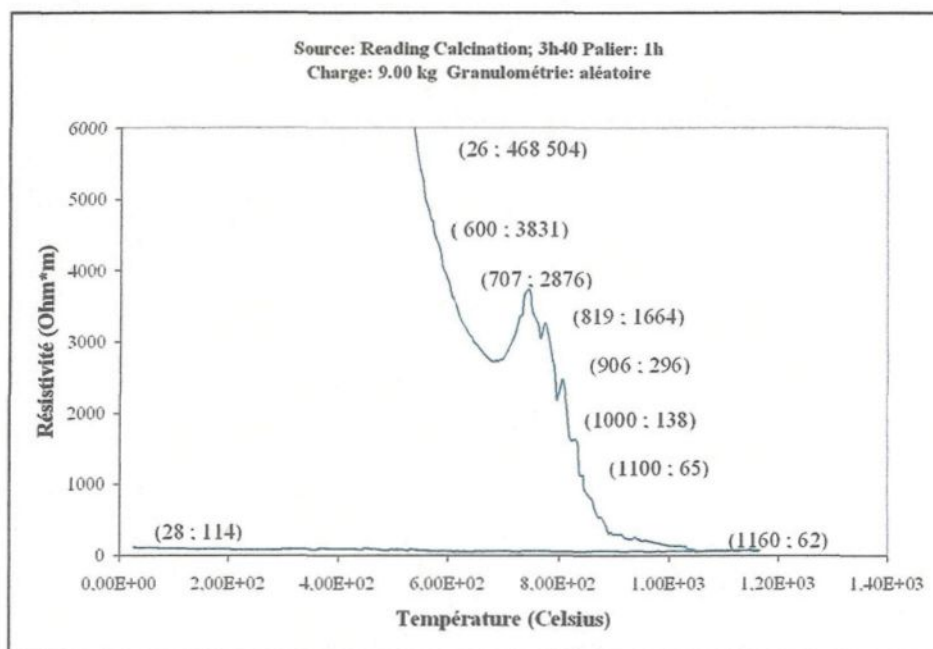


Figure 5.8 Deuxième courbe avec une charge de 9 kg pour la source de Reading

Les deux essais avec la charge de 9 kg sont programmés de la même manière que les essais réalisés à la section 5.2., pour être en mesure de les comparer. Rappelons que les mesures de cette section 5.2.1 étaient réalisées avec une charge de 18 kg. C'est le double de la charge utilisée pour les essais plus haut. Les résistivités moyennes associées à chaque température pour la source de Reading, avec une charge de 9 kg, sont montrées au tableau 5.5.

Tableau 5.5 Résistivités moyennes pour les essais à 1200 °C pour la source de Reading avec une charge de 9 kg

Température (°C)	Résistivité électrique moyenne ($\Omega \cdot m$)
Température ambiante initiale	416 000
600	3155
700	2711
800	1297
900	245
1000	130
1100	73
1170	64
Température ambiante finale	172

Sur les graphiques 5.7 et 5.8, la résistivité initiale moyenne à température ambiante est de l'ordre de 416 000 $\Omega \cdot m$ pour la source de Reading et la résistivité finale moyenne à température ambiante est de 172 $\Omega \cdot m$. Les résistivités associées à chaque température sont légèrement plus élevées pour la charge de 9 kg que pour la charge de 18 kg. Ce sont les résultats attendus et ils sont observables en comparant les tableaux 5.3 et 5.5. La charge en

étant plus faible, l'échantillon est moins compressé et la résistance de contact entre les particules d'anthracite est plus forte. Le résultat produit est l'augmentation de la résistivité.

Pour vérifier si la charge a un impact sur la résistivité électrique sous calcination, trois autres essais sont effectués avec une charge plus petite. La charge utilisée est de 4.5 kg. Les trois graphiques suivants montrent les résultats obtenus. Il s'agit des figures 5.9, 5.10 et 5.11.

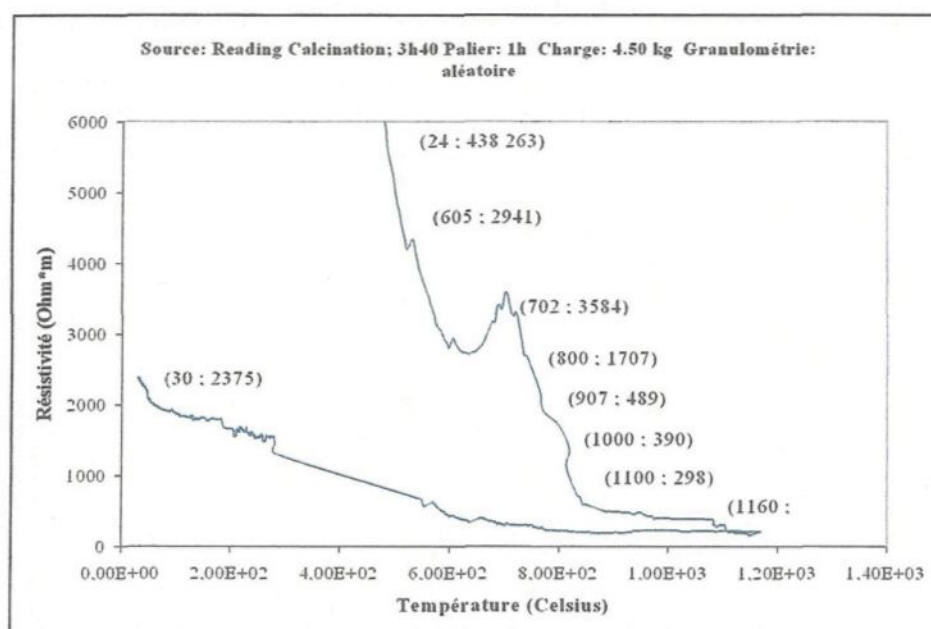


Figure 5.9 Première courbe avec une charge de 4,5 kg pour la source de Reading

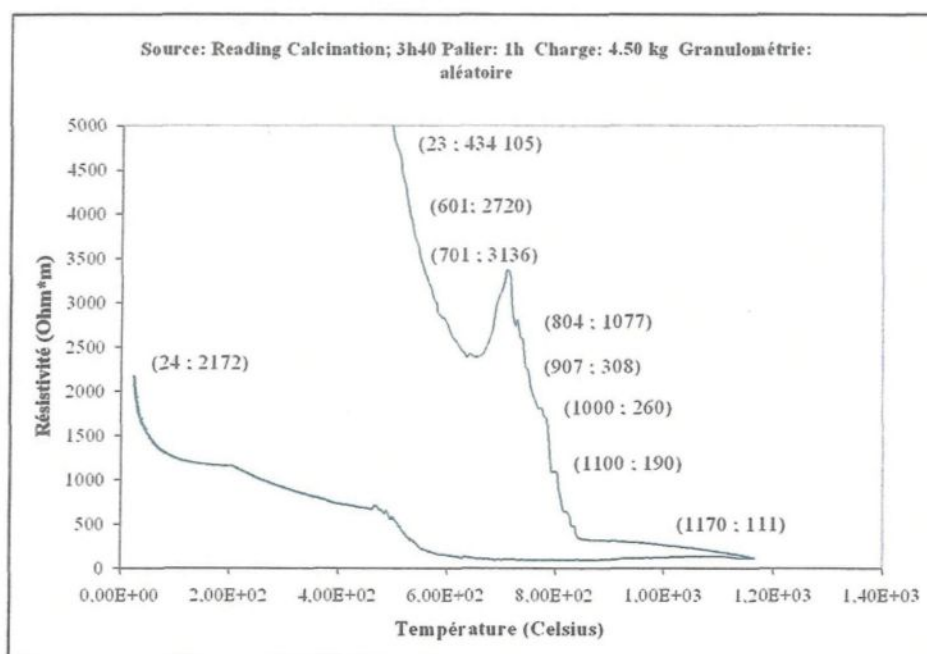


Figure 5.10 Deuxième courbe avec une charge de 4,5 kg pour la source de Reading

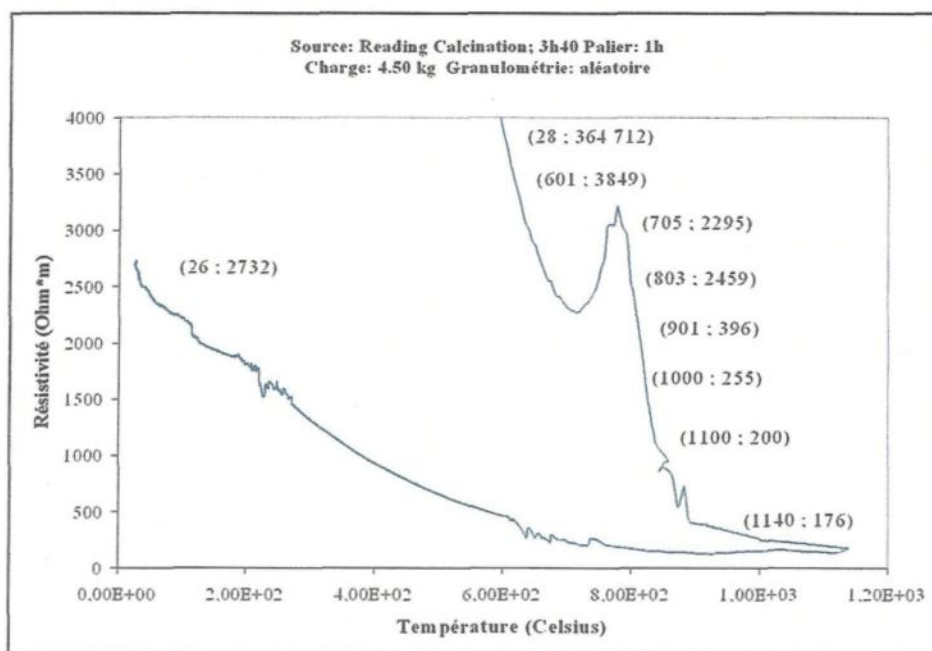


Figure 5.11 Troisième courbe avec une charge de 4,5 kg pour la source de Reading

Pour ces graphiques, rappelons que la charge est deux fois moins élevée que celle des essais précédents. Les résistivités moyennes associées à chaque température pour la source de Reading, avec une charge de 4,5 kg, sont montrées au tableau 5.6.

Tableau 5.6 Résistivités moyennes pour les essais à 1200 °C pour la source de Reading avec une charge de 4,5 kg

Température (°C)	Résistivité électrique moyenne ($\Omega \cdot m$)
Température ambiante initiale	412 360
600	3170
700	3005
800	1747
900	398
1000	302
1100	230
1170	155
Température ambiante finale	2426

En comparant les tableaux 5.5 et 5.6, on remarque que la résistivité électrique associée à chaque température a de nouveau augmenté. Ce résultat était prévisible, car la résistance de contact a elle aussi augmenté avec la diminution la charge. Ce qui est très étonnant cependant, c'est la valeur de la résistivité finale à température ambiante de 2426 $\Omega \cdot m$. Avec la charge de 18 kg, elle est de 154 $\Omega \cdot m$ et avec la charge de 9 kg, elle est de 172 $\Omega \cdot m$. Cette légère augmentation de 12 % est attribuable à l'augmentation de la résistance de contact entre les grains d'anthracite. La valeur de 2426 $\Omega \cdot m$, quant à elle, correspond à une augmentation de 1475 % et il est difficile d'expliquer ce phénomène.

La difficulté d'établir des résultats quantitatifs en raison de la grande variation des échantillons a déjà été mentionnée. D'après les graphiques et les résultats obtenus, puis en observant les tableaux 5.2, 5.5 et 5.6, il est évident que la charge influence la résistivité électrique. L'important est de savoir jusqu'à quel point. Puis, les résultats obtenus avec la charge de 4,5 kg sont très surprenants. Au chapitre 2, sur la figure 2.4 du diagramme de phase, la pression est un facteur déterminant pour la formation d'un matériau carboné comme l'anthracite. Cependant, le facteur prédominant est la température. Les données recueillies avec différentes charges montrent que la charge est un paramètre important. Des études ont aussi été effectuées sur l'influence de la charge avec la source de Centralia. Les résultats seront comparés et ils permettront de démontrer la véritable influence de la charge. Cela permettra aussi de savoir si la résistivité électrique, après calcination, de $2426 \Omega \cdot m$ est erronée et doit être rejetée.

5.2.4 La granulométrie

Une partie des expériences est effectuée pour vérifier l'effet de la grosseur des grains par rapport à la résistivité électrique de l'anthracite en fonction de la température. La plupart des essais ont été faits avec une granulométrie aléatoire. Pour vérifier l'influence des grains, une granulométrie fixe est choisie. Les granulométries de 5 mm et de 10 mm constituent les deux plus grandes classes de grains d'anthracite. Les graphiques 5.12 à 5.14 illustrent les résultats obtenus avec une granulométrie de 10 mm.

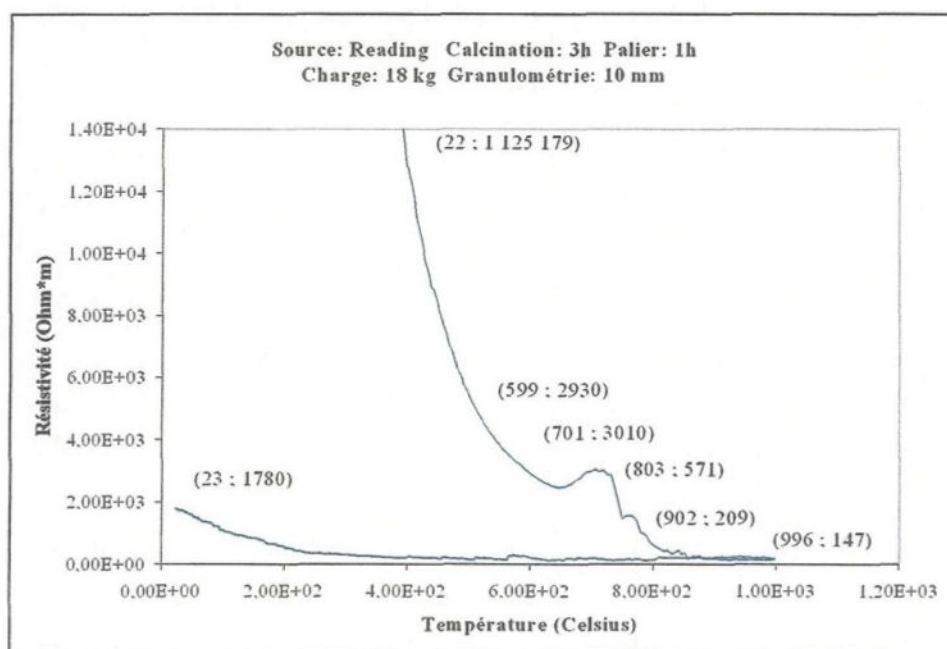


Figure 5.12 Première courbe avec une granulométrie de 10 mm pour la source de Reading

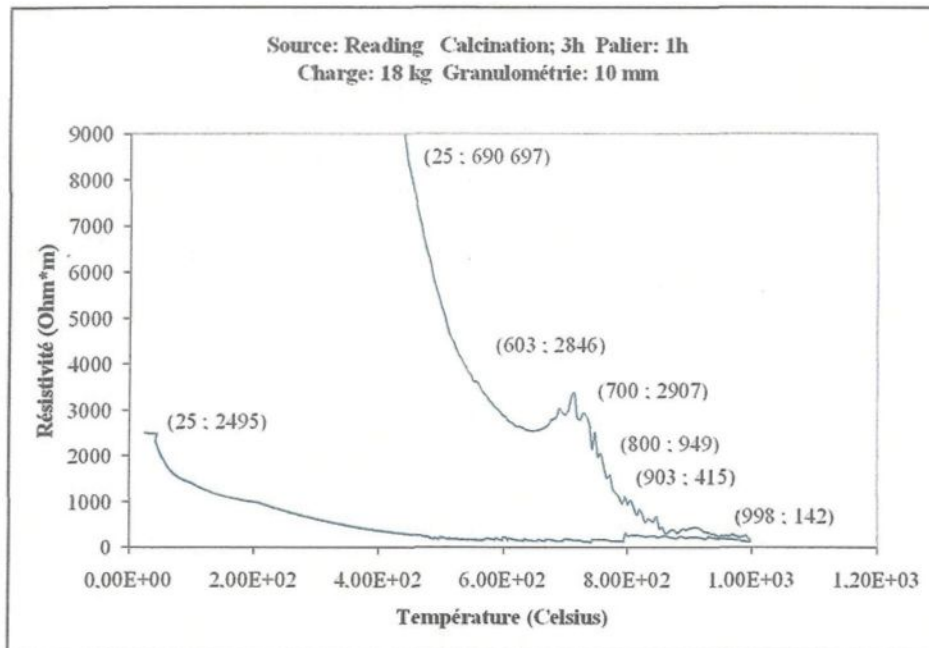


Figure 5.13 Deuxième courbe avec une granulométrie de 10 mm pour la source de Reading

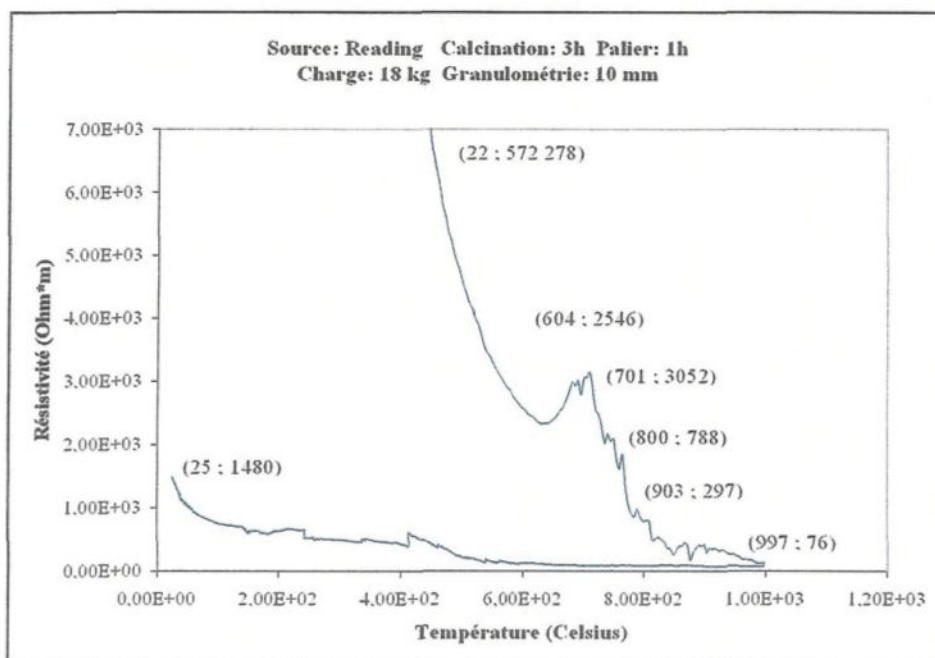


Figure 5.14 Troisième courbe avec une granulométrie de 10 mm pour la source de Reading

Ces trois expériences sont programmées avec une température cible de 1000 °C. D'abord, parce que le four a de la difficulté à suivre la programmation du contrôleur. Ensuite, au-delà de cette température, il y a occasionnellement rupture des électrodes et plusieurs essais doivent être refaits. La température de 1000 °C est une cible facile à atteindre, si l'on tient compte de la puissance électrique du four et de la programmation du contrôleur. De plus, à cette température, il y a moins de problèmes d'instrumentation comme le bris des électrodes. Les résistivités moyennes associées à chaque température sont montrées au tableau 5.7.

Tableau 5.7 Résistivités moyennes pour les essais à 1000 °C pour la source de Reading avec une granulométrie de 10 mm

Température (°C)	Résistivité électrique moyenne ($\Omega \cdot m$)
Température ambiante initiale	796 051
600	2774
700	2989
800	770
900	307
1000	122
Température ambiante finale	1918

La température atteinte lors de ces essais était de 1000 °C. La résistivité finale obtenue à température ambiante doit alors être plus élevée que pour les essais de la section 5.2.1. De plus, comme les particules sont plus grosses, la résistance de contact entre les grains doit augmenter. Nécessairement, la résistivité électrique moyenne associée à chaque température doit aussi être plus élevée. Cette observation peut être vérifiée en comparant

les tableaux 5.2 et 5.7. La différence entre la résistivité finale du tableau 5.2 et celle du tableau 5.7 est évidente. Après l'analyse des résultats obtenus avec une température de 1000 °C et ceux obtenus avec une température de 1200 °C, la température maximale atteinte s'avère un facteur déterminant dans la chute de la résistivité électrique de l'anthracite.

Pour vérifier si la granulométrie a un impact sur la résistivité électrique sous calcination, deux autres examens sont effectués avec une granulométrie fixe de 5 mm. Ces essais permettent de comparer les deux granulométries. Les résultats sont présentés dans les graphiques 5.15 et 5.16.

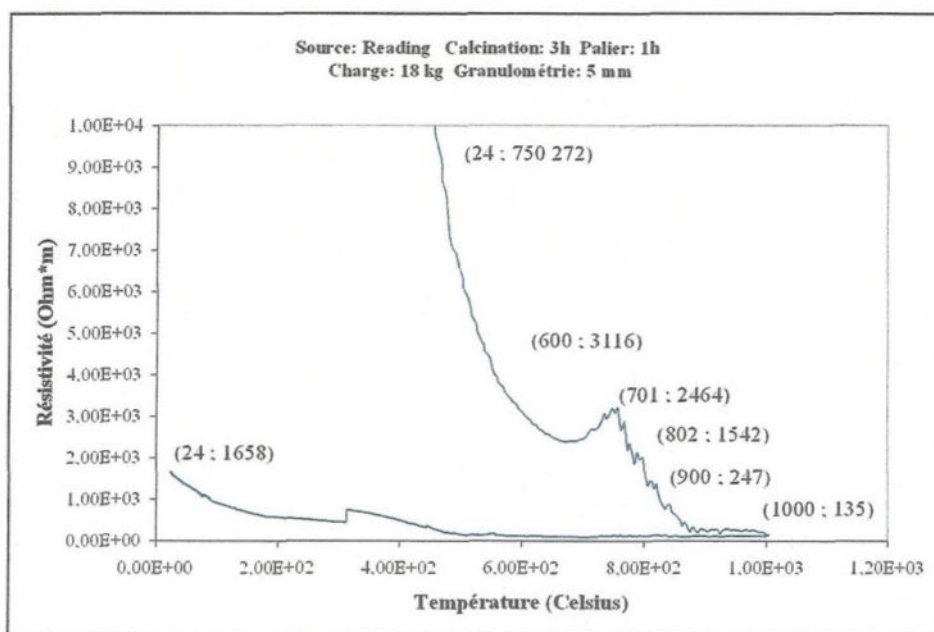


Figure 5.15 Première courbe avec une granulométrie de 5 mm pour la source de Reading

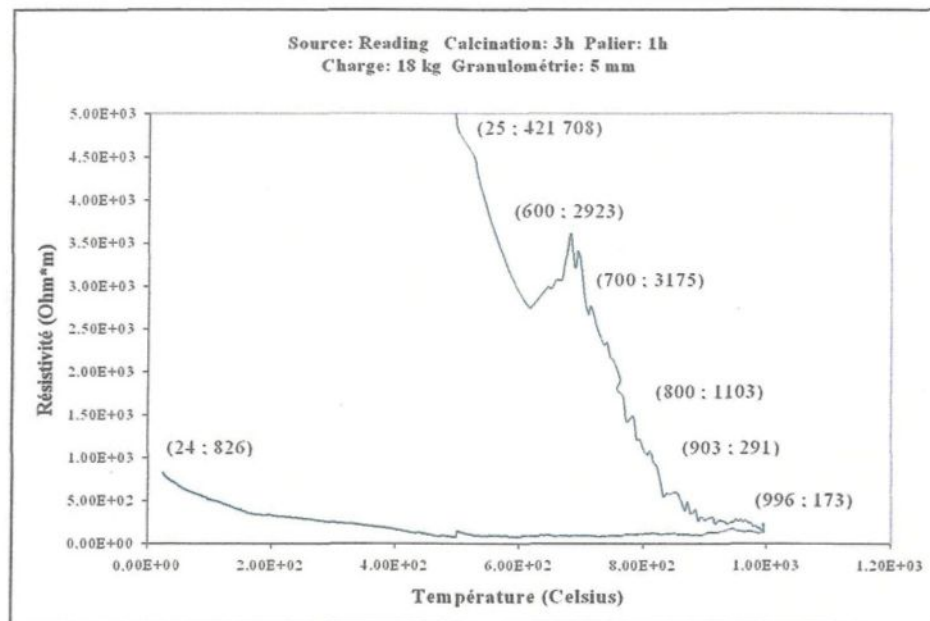


Figure 5.16 Deuxième courbe avec une granulométrie de 5 mm pour la source de Reading

Notons que les deux derniers essais avec une granulométrie de 5 mm ont été réalisés avec une température cible de 1000 °C. Les résultats obtenus avec ces essais sont comparés avec ceux de la granulométrie de 10 mm. Les résistivités moyennes associées à chaque température sont montrées au tableau 5.8.

Tableau 5.8 Résistivités moyennes pour les essais à 1000 °C pour la source de Reading avec une granulométrie de 5 mm

Température (°C)	Résistivité électrique moyenne ($\Omega \cdot m$)
Température ambiante initiale	585 990
600	3020
700	2820
800	1323
900	269
1000	154
Température ambiante finale	1242

La résistivité initiale à température ambiante est plus grande pour la granulométrie de 10 mm que pour celle de 5 mm. La grosseur des grains est en grande partie responsable de la résistance de contact entre les particules. De petites particules réduisent la résistance de contact, contrairement aux grosses particules. De plus, les petites particules sont plus facilement calcinables parce que leur volume est plus petit. C'est un paramètre qu'il ne faut pas négliger. Pour toutes ces raisons, les résistivités moyennes associées à chaque température sont plus faibles pour la granulométrie de 5 mm que pour celle de 10 mm. La grosseur des particules a donc un effet non négligeable sur la résistivité électrique de l'anthracite.

Par ailleurs, les résistivités électriques obtenues à 1000 °C des tableaux 5.2, 5.7 et 5.8, sont légèrement différentes. La plus élevée se trouve au tableau 5.8; elle correspond à l'essai composé d'une granulométrie de 10 mm avec une charge de 18 kg et elle est de 154 $\Omega \cdot m$. La plus faible se retrouve au tableau 5.2; elle correspond à l'essai composé d'une granulométrie aléatoire avec une charge de 18 kg et elle est de 93 $\Omega \cdot m$. L'autre résistivité du tableau 5.7 se trouve entre les deux et elle est de 122 $\Omega \cdot m$. La granulométrie aléatoire (tableau 5.2) contient des grains de toutes les grosseurs. Les petites particules, comparables à des grains de sel, aident alors beaucoup pour diminuer la résistance de contact entre les particules d'anthracite. Il est plausible que la résistivité à 1000 °C soit plus faible pour la granulométrie aléatoire que pour les granulométries fixes de 10 mm (tableau 5.7) et de 5 mm (tableau 5.8). De nouveau, les résultats montrent que la grosseur des particules a un effet sur la résistivité électrique de l'anthracite.

5.2.5 Les paliers de température

La plupart des essais ont été réalisés avec un temps de palier qui maintient la température maximale pendant 1h. Par la suite, des essais sont réalisés avec des temps de paliers différents, pour savoir s'ils ont un impact sur la résistivité électrique de l'anthracite. Dans la littérature, les temps d'exposition sont considérés comme des facteurs pouvant influencer le processus de graphitisation; ces essais permettent d'en vérifier la validité.

Le premier essai est réalisé avec un taux de chauffe de 5 °C/min. C'est à partir de lui que les comparaisons seront établies, car il représente la majorité des essais réalisés pendant ce travail. Le résultat est présenté à la figure 5.17.

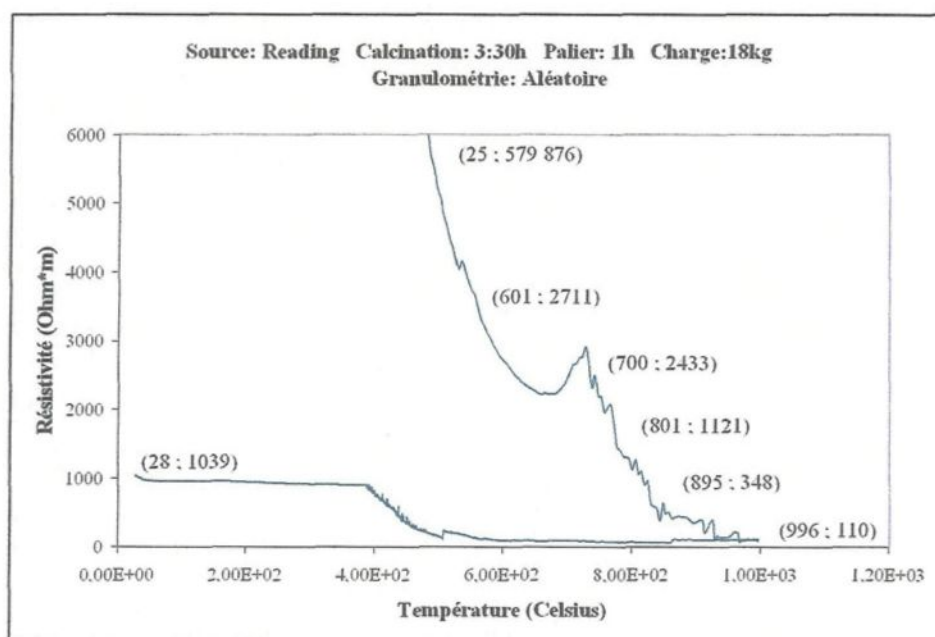


Figure 5.17 Courbe à 1000 °C avec un palier de 1h pour Reading

Le second essai effectué pour étudier les temps de palier a aussi atteint la température maximale de 1000 °C. Par contre, le temps de palier est de deux heures. C'est un temps de palier deux fois plus élevé que celui du premier essai et cela permet donc d'effectuer une bonne comparaison. Le résultat est présenté à la figure 5.18.

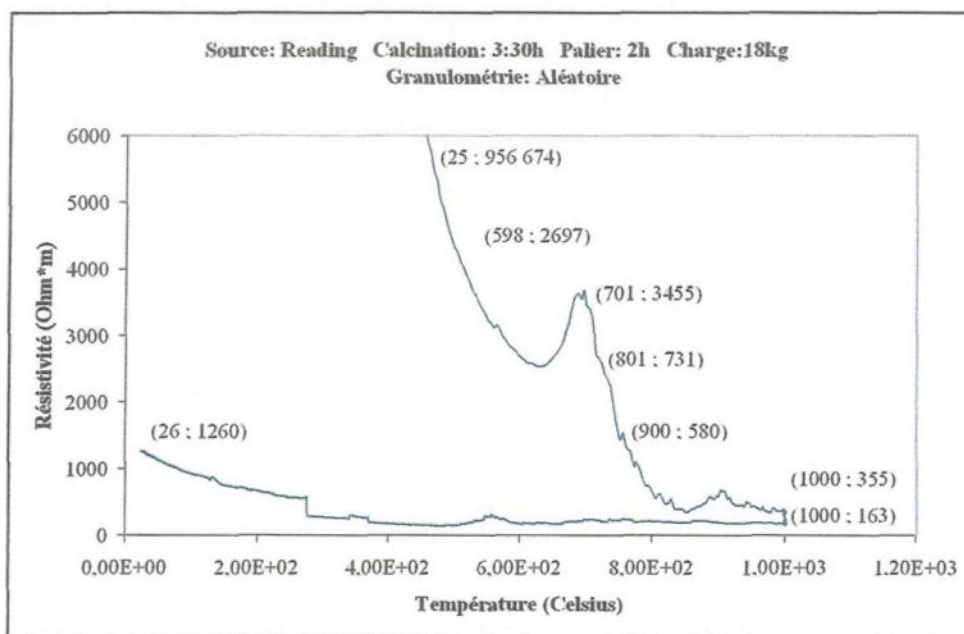


Figure 5.18 Courbe à 1000 °C avec un palier de 2h pour Reading

Le troisième essai est réalisé avec un palier de trois heures. Les résultats obtenus sont illustrés à la figure 5.19.

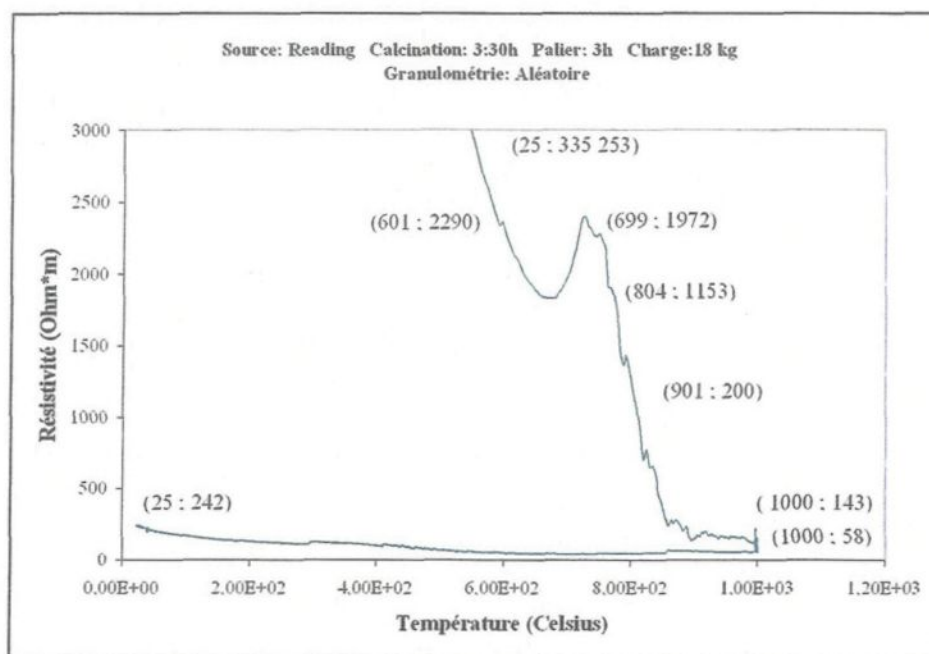


Figure 5.19 Courbe à 1000 °C avec un palier de 3h pour Reading

Les valeurs de résistivité électrique sont différentes pour chaque essai. Pour permettre de comparer les résultats plus facilement, les données recueillies sont placées au tableau 5.9, qui présente les différentes valeurs de résistivité pour les trois essais.

Tableau 5.9 Résistivité électrique pour les différents paliers de température pour Reading

Température (°C)	Palier de Température de 1h	Palier de Température de 2h	Palier de Température de 3h
Température initiale ambiante	579 876	956 674	335 253
600	2711	2697	2290
700	2433	3455	1972
800	1121	731	1153
900	348	580	200
1000 (1)	110	355	143
1000 (2)	98	163	58
Température finale ambiante	1039	1260	242

Pour ce tableau, il y a deux lignes correspondant à la température de 1000 °C. La première représente le début du palier et la deuxième, la fin du palier. Les résultats du deuxième essai ne sont pas très concluants. D'abord, la résistivité initiale de cet essai est très élevée, ce qui indique une forte concentration en impuretés. De plus, la résistivité électrique à la température maximale de 1000 °C est beaucoup plus élevée que celle des deux autres essais. De ce fait, la résistivité finale à température ambiante est la plus haute. Ce n'est pas le résultat prévu. Le deuxième essai devrait donner des résistivités électriques plus faibles, pour celle à 1000 °C et pour la résistivité finale, comparativement au premier essai. La possibilité d'une grande variation dans les échantillons a été évoquée auparavant. L'échantillon du deuxième examen est probablement beaucoup plus résistif que le premier. C'est pour cette raison que les valeurs de résistivité sont plus élevées.

D'un autre côté, pour le deuxième essai, la résistivité électrique a chuté sur le palier de température. La valeur est passée de 355 $\Omega \cdot m$ à 163 $\Omega \cdot m$. Il y a donc de fortes chances que les paliers de température influencent la résistivité électrique de l'anthracite. Pour vérifier cette observation, il faut utiliser les résultats du troisième essai. Sur ce palier de température, la valeur de la résistivité électrique est passée de 143 $\Omega \cdot m$ à 58 $\Omega \cdot m$. Après analyse de ces résultats, il est évident qu'un palier de température influence la résistivité électrique de l'anthracite. On remarque que plus le palier de température est de longue durée, plus la résistivité électrique chute. Cette observation est surtout qualitative, car il est difficile d'évaluer l'influence d'un palier de température de façon quantitative. Cela

pourrait être réalisé si on avait des échantillons identiques. Dans les conditions d'opération présentes, cela est impossible.

Pour vérifier si le palier a vraiment un effet sur la résistivité électrique de l'anthracite, il faut aussi comparer les résultats du premier essai avec ceux du troisième essai. Les valeurs importantes sont celles de résistivité électrique sur le palier de température et les valeurs de résistivité électrique finale. Pour le troisième essai, la valeur de la résistivité au début du palier est de $143 \Omega \cdot m$ et elle est passée à $58 \Omega \cdot m$. Pour le premier essai, la valeur de la résistivité au début du palier est de $110 \Omega \cdot m$ et elle est passée à $98 \Omega \cdot m$. La différence est saisissante, et la chute est de beaucoup supérieure pour le palier de trois heures. L'effet a aussi été remarquable sur la résistivité électrique finale à température ambiante. Pour le premier essai, cette valeur est de $1039 \Omega \cdot m$. Pour le troisième essai, cette valeur est de $242 \Omega \cdot m$. C'est environ quatre fois plus faible. Il n'y a aucun doute quant à l'amélioration de la structure cristalline. Ce dernier résultat était prévisible, car une résistivité électrique plus faible à température maximale doit donner une résistivité électrique finale plus faible à température ambiante.

Le phénomène du palier de température peut être expliqué selon deux possibilités. La première tient compte du dégagement des impuretés. Lors d'un palier de température, le dégagement des matières volatiles se poursuit. Ces impuretés sont éjectées du matériau, ce qui lui permet de mieux organiser sa structure cristalline. La résistivité électrique est directement affectée et elle chute. La deuxième possibilité est liée la température interne

des particules d'anthracite. Lorsqu'un échantillon est chauffé à 1000 °C et que le palier est maintenu pendant une heure, c'est le thermocouple situé à l'intérieur du creuset qui indique la température; elle correspond à la température de l'air chauffé et à celle à la surface des particules d'anthracite. Le centre des particules d'anthracite n'est peut-être pas à la même température. De ce fait, lors d'une calcination à 1000 °C, avec un palier de deux ou trois heures, la température au centre de la particule d'anthracite est probablement plus élevée que pour le palier d'une heure. Si la température est plus élevée, il y a de fortes chances pour que la structure cristalline soit mieux ordonnée et pour que la résistivité électrique soit plus faible.

5.2.6 Le taux de chauffe

La plupart des essais sont réalisés avec un taux de chauffe de 5 °C/min. Par la suite, des essais sont réalisés avec des taux de chauffe différents pour savoir si cela peut avoir un impact sur la résistivité électrique de l'anthracite. Dans la littérature, les temps d'exposition sont considérés comme des facteurs pouvant influencer le processus de graphitisation. Ces essais permettent donc de vérifier l'effet des taux de chauffe par rapport à la résistivité électrique de l'anthracite. Le premier essai est réalisé avec un taux de chauffe de 5 °C/min. C'est à partir de ce dernier que les comparaisons seront établies, car il représente la majorité des essais réalisés pendant ce projet. Le résultat est présenté à la figure 5.20.

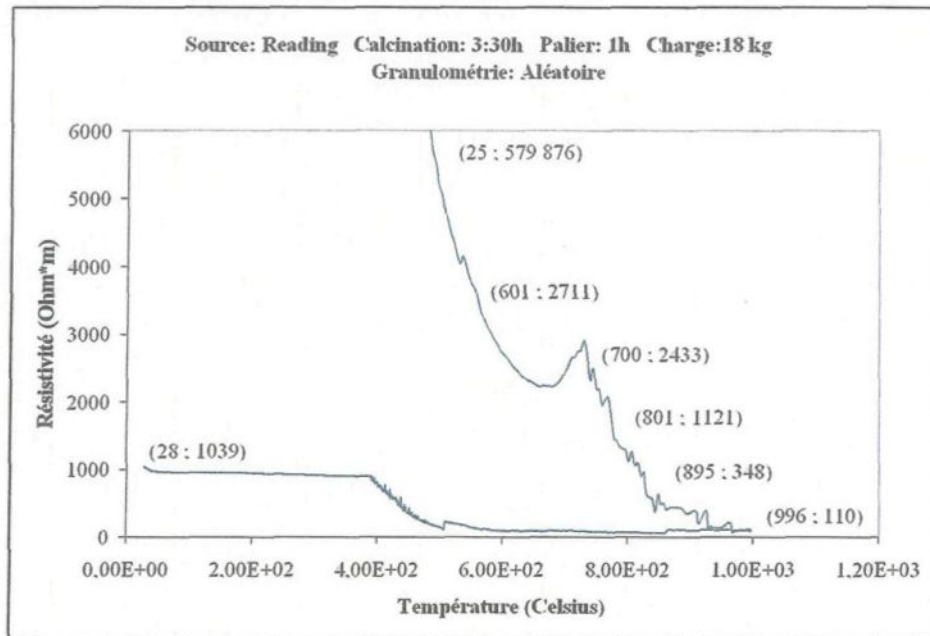


Figure 5.20 Courbe à 1000 °C avec un taux de chauffe de 5 °C/min

Le second essai a aussi atteint la température maximale de 1000 °C comme il a été le cas avec le premier. Le taux de chauffe est cependant de 2,5 °C/min; c'est un temps de chauffe deux fois plus court que celui du premier essai. Cela permet donc d'effectuer une bonne comparaison. Le résultat est présenté à la figure 5.21.

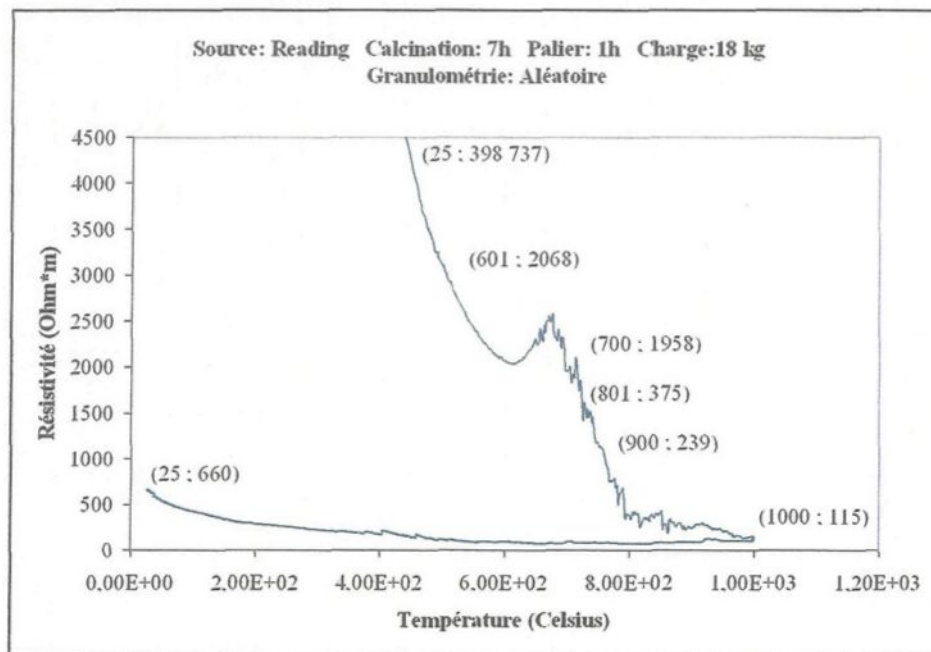


Figure 5.21 Courbe à 1000 °C avec un taux de chauffe de 2,5 °C/min

Le troisième essai est réalisé avec un taux de chauffe de 1,67 °C/min. C'est trois fois plus petit que ce qui est utilisé généralement lors du projet. Ce troisième essai permet vraiment de savoir si le taux de chauffe a une influence sur la résistivité électrique, car la température maximale est atteinte en dix heures. Les résultats sont illustrés sur la figure 5.22.

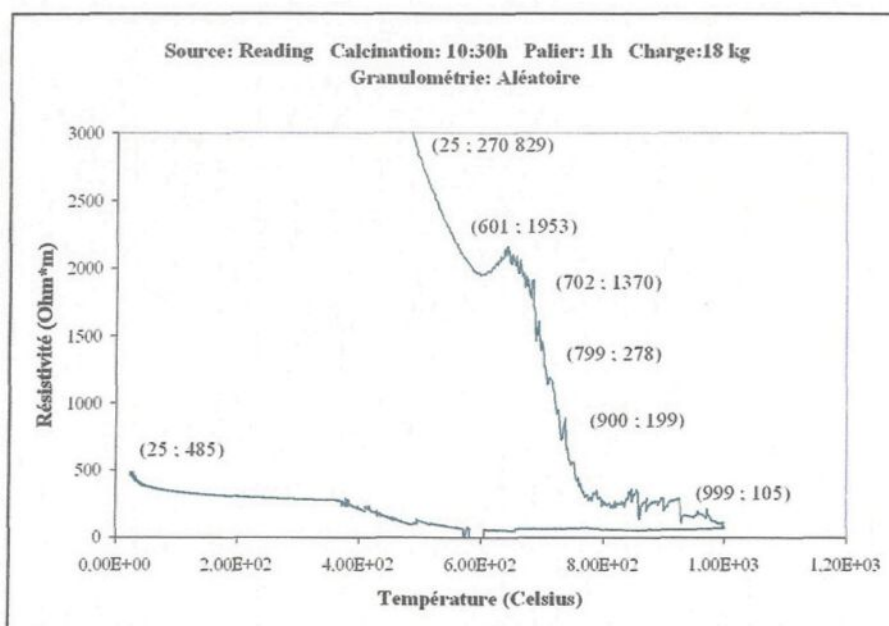


Figure 5.22 Courbe à 1000 °C avec un taux de chauffe de 1,67 °C/min

Les valeurs de résistivité électrique étaient différentes pour chaque essai. Pour permettre de comparer les résultats plus facilement, les données recueillies ont été placées dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10 Résistivité électrique pour les différents taux de chauffe pour Reading

Température (°C)	Taux de chauffe de 5 °C/min	Taux de chauffe de 2,5 °C/min	Taux de chauffe de 1,67 °C/min
Température ambiante	579 876	398 737	270 829
600	2711	2068	1953
700	2433	1958	1370
800	1121	375	278
900	348	239	199
1000	110	115	105
Température finale ambiante	1039	660	485

D'après les résultats obtenus dans le tableau 5.10, les résistivités électriques de l'antracite sont plus basses pour un taux de chauffe plus faible. Seule la température de 1000 °C fait exception. En fait, les valeurs sont de 110 $\Omega \cdot m$ pour le taux de chauffe de 5 °C/min et de 115 $\Omega \cdot m$ pour le taux de chauffe de 2,5 °C/min. La différence n'est pas importante comparativement à toutes les autres résistivités, qui sont plus élevées pour un taux de chauffe supérieur. Ainsi, le taux de chauffe influence la résistivité électrique : plus le taux de chauffe diminue, plus la résistivité électrique est faible. Deux raisons peuvent expliquer ce phénomène.

La première est la température interne des particules d'antracite. Lorsqu'un échantillon est chauffé à 1000 °C en trois heures et trente minutes, c'est le thermocouple situé à l'intérieur du creuset qui indique la température. Cette température correspond à la température de l'air chauffé et de la surface des particules d'antracite. Le centre des particules n'est pas à la même température. Lors d'une calcination à 1000 °C en sept heures ou en dix heures et trente minutes, la température au centre de la particule d'antracite est probablement plus élevée que pour la calcination en trois heures et trente minutes, car elle a le temps d'emmagasiner la chaleur. Ainsi, il y a de fortes chances que la structure cristalline soit mieux ordonnée.

La seconde raison concerne l'organisation des atomes et des molécules. Si la montée de température s'effectue lentement, les bris des liaisons atomiques se font aussi lentement. De plus, lorsque les liaisons atomiques sont rompues, il y a des atomes libres qui

créent des liaisons selon la structure du graphite. Dans ce cas, ils ont le temps de se lier de la manière la plus avantageuse et la plus stable possible. Lors d'une calcination rapide, tout se produit plus rapidement; la structure cristalline qui en résulte peut être moins ordonnée qu'une structure cristalline obtenue à l'aide d'une calcination lente. Le même principe est observé lors des refroidissements rapides ou lents pour la cristallisation de certains minéraux.

5.3 La source de Centralia

L'anthracite de Centralia provient du Japon. Pour ce type d'anthracite, la granulométrie est beaucoup plus grosse que pour la source de Reading. Les deux classes de particules les plus abondantes ont aussi une granulométrie de 5 mm et de 10 mm. Le creuset utilisé est le même, et un échantillon complet pèse en moyenne 1000 g. La classe de 5 mm possède en majorité **429,44 g** d'anthracite pour un échantillon. La classe de 10 mm pèse en moyenne **531,97 g**. Le reste se partage entre les autres classes de particules : la 14 mm, la 2,5 mm et la 0 mm. Le broyeur utilisé à la mine après l'extraction du matériau est responsable de la grosseur des particules. Le tableau 5.11 montre le poids moyen de chaque catégorie.

Tableau 5.11 Poids moyen de chaque catégorie pour la source de Centralia

Classes (mm)	Poids (g)
14	2,56
10	531,97
5	429,44
2,5	13,40
0	14,93

Les échantillons provenant de la source de Centralia ont une résistivité initiale beaucoup plus élevée que les échantillons de l'autre source. La résistivité initiale est de l'ordre de 47 167 500 ($\Omega \cdot m$). Les mines ont été probablement exposées moins longtemps à de hautes températures, ce qui a réduit le dégagement de matières volatiles. Ce matériau, dont la structure cristalline est légèrement plus désordonnée, possède une résistivité initiale plus élevée. En raison d'un taux d'impuretés plus grand, le LVDT a mesuré un déplacement plus grand comparativement aux essais réalisés sur la source de Reading. La figure 5.23 montre le compactage du matériau pour la source de Centralia.

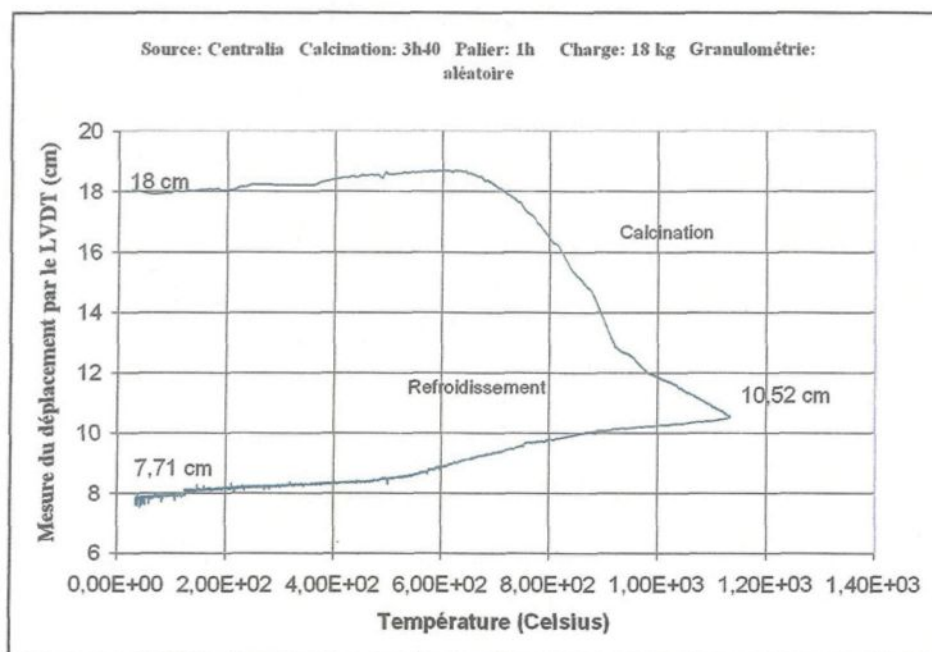


Figure 5.23 Compactage du matériau pour la source de Centralia

5.3.1 La température maximale atteinte

Comme pour la source de Reading, deux essais sont effectués pour atteindre la température maximale de 1200 °C. Une durée de calcination de trois heures quarante minutes et un palier d'une heure sont utilisés pour les trois essais. Les résultats obtenus sont illustrés sur les figures 5.24 et 5.25.

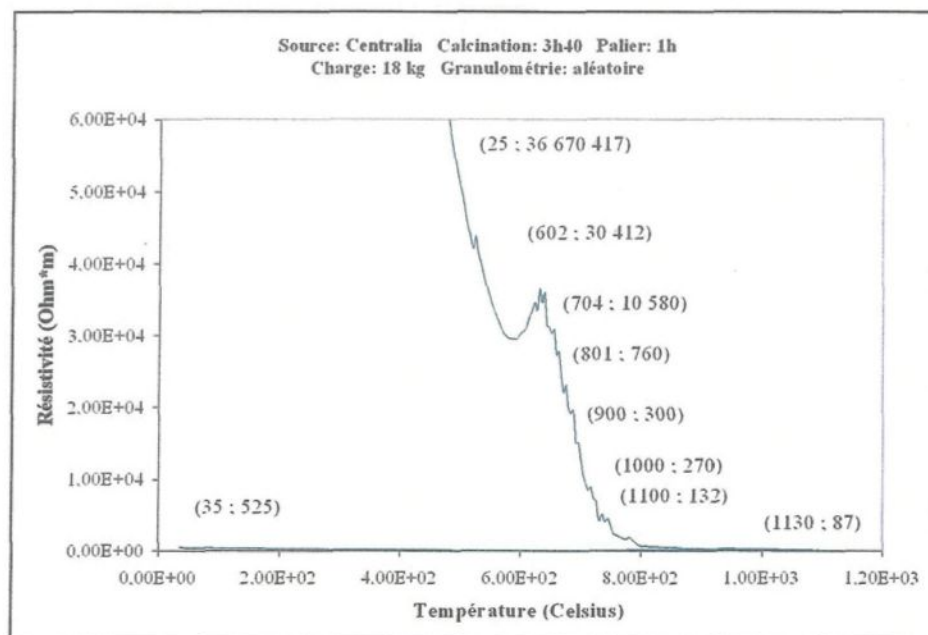


Figure 5.24 Première courbe à 1200 °C pour la source de Centralia

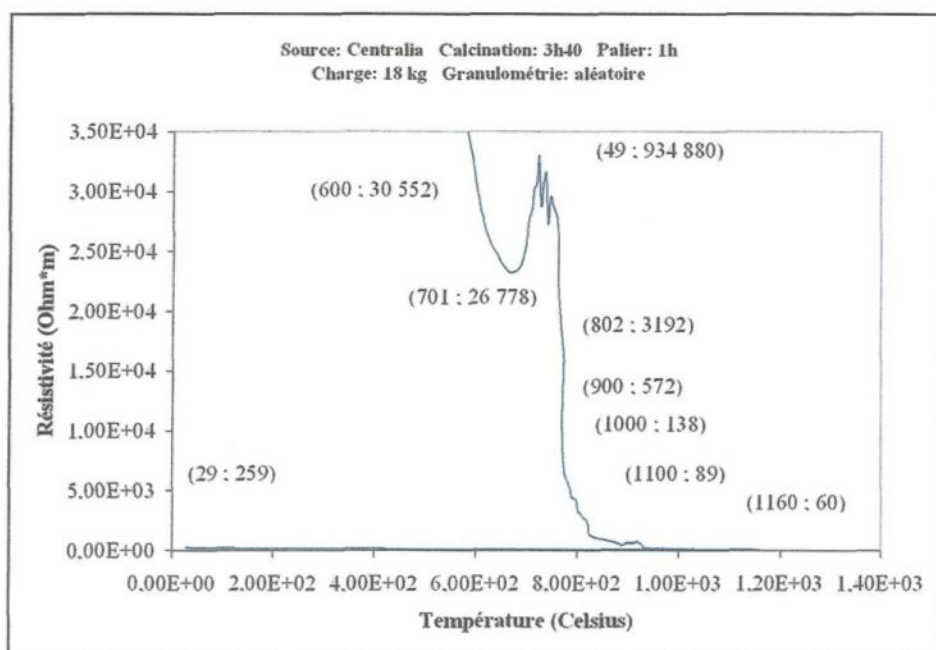


Figure 5.25 Deuxième courbe à 1200 °C pour la source de Centralia

Pour les trois graphiques ci-dessus, la température maximale atteinte par le contrôleur est de 1200 °C pour un palier d'une heure. Vers 1000 °C, le four atteint sa limite et il ne peut plus suivre le taux de chauffe de 5 °C/min. La température maximale est donc plus faible que 1200 °C pour les deux essais. Ainsi, le palier non plus n'est pas effectué. Le même problème est survenu avec les essais sur la source de Reading. Par ailleurs, les deux expériences sont programmées de la même manière, pour obtenir des résultats dans des conditions similaires, afin de les comparer. En raison de la résistivité initiale très élevée, les échelles des axes ne permettent pas de voir toute l'information sur les graphiques concernant le refroidissement. Pour voir ce refroidissement, il a fallu sacrifier la bosse vers 700 °C. Le tableau 5.12 représente les résistivités électriques moyennes associées à chaque température pour les essais à 1200 °C pour la source de Centralia.

Tableau 5.12 Résistivités moyennes pour les essais à 1200 °C pour la source Centralia

Température (°C)	Résistivité électrique moyenne ($\Omega \cdot m$)
Température ambiante initiale	18 802 650
600	30 482
700	18 679
800	1976
900	436
1000	204
1100	111
1170	70
Température ambiante finale	392

Sur les figures 5.24 et 5.25, un maximum apparaît aussi vers 700 °C, comme pour la source de Reading. Pour cette source, ce maximum correspond à l'endroit de la température irréversible comme il a été mentionné auparavant. L'augmentation de la résistivité électrique après le dépassement de cette température irréversible est causée par la forte agitation des atomes au sein du matériau et par le changement de la structure cristalline. La température excite les atomes en leur donnant de l'énergie. Vers 700 °C, les liens atomiques sont brisés et les atomes vibrent fortement en empêchant les électrons de voyager librement. C'est ce qui cause l'augmentation de la résistivité électrique. En brisant les liaisons, la structure cristalline est modifiée pour toujours. Cependant, la résistivité se remet à diminuer, car l'augmentation de l'ordre au niveau de la structure cristalline favorise le déplacement des électrons. L'explication est la même que dans le cas de la source de Reading. Le déplacement du matériau débute seulement vers 700 °C. Ce compactage est dû au dégagement des matières volatiles. Cela implique nécessairement le bris des liaisons atomiques ou moléculaires. Ces impuretés dégagées permettent à l'anthracite d'augmenter l'ordre de sa structure cristalline.

Les différents essais à 1200 °C pour la source de Centralia sont réalisés principalement pour comparer les deux sources. Les résultats pour la source de Reading se trouvent au tableau 5.2 et les résultats pour la source de Centralia se trouvent au tableau 5.12.

La première observation concerne la différence entre les résistivités initiales à température ambiante. La source de Reading possède une résistivité moyenne de l'ordre de $375\,000\ \Omega\cdot\text{m}$. Celle de Centralia est de $18\,802\,650\ \Omega\cdot\text{m}$. Il est évident que la source de Centralia est beaucoup plus résistive, au départ, que la source de Reading. La provenance de l'échantillon est donc très importante par rapport à sa résistivité initiale. Une résistivité électrique aussi élevée ne peut s'expliquer que par une concentration élevée en impuretés. La structure cristalline du matériau est très désordonnée et s'oppose fortement au déplacement des électrons. Comme il a été mentionné au chapitre 2, la température et la pression sont généralement les facteurs responsables de la construction d'un cristal d'anthracite. Ainsi, la composition de l'anthracite provenant de chaque source est différente, car les facteurs environnementaux n'étaient pas similaires. De ce fait, certaines propriétés physiques comme la résistivité électrique sont différentes.

La deuxième observation est la résistivité électrique moyenne associée à chaque température. Comme mentionné auparavant, la source de Centralia contient beaucoup plus d'impuretés que l'anthracite de la source de Reading, ce qui signifie : plus de dégagement de matières volatiles pour les échantillons Centralia que pour ceux de Reading. D'ailleurs, dans la section 5.3, il est mentionné que le LVDT mesure un plus grand déplacement pour la source de Centralia que pour celle de Reading. Le déplacement du matériau dépend directement du dégagement des matières volatiles. Les résultats doivent par conséquent indiquer que la résistivité électrique moyenne associée à chaque température est supérieure

pour la source de Centralia. Les affirmations précédentes peuvent être vérifiées en observant les tableaux 5.2 et 5.12.

Pour les résistivités avant 700 °C, on remarque que l'écart entre les résistivités de Reading et de Centralia est beaucoup plus élevé que pour les autres températures. D'ailleurs, en tenant compte du fait que les échantillons proviennent de deux sources différentes, il faut s'attendre à un certain écart entre les valeurs de résistivité électrique. Le tableau 5.13 facilite la visualisation des résultats.

Tableau 5.13 Comparaison des résistivités électriques entre les deux sources

Température (°C)	Résistivité électrique moyenne pour Reading ($\Omega \cdot m$)	Résistivité électrique moyenne pour Centralia ($\Omega \cdot m$)
Température ambiante initiale	375 000	18 802 650
600	2878	30 482
700	2254	18 679
800	1130	1976
900	445	436
1000	93	204
1100	51	111
1170	38	70
Température ambiante finale	154	392

Pour les températures entre 600 °C et 700 °C, le dégagement des gaz n'a pas encore débuté. Il est donc logique que la résistivité électrique pour ces températures soit très élevée. Ensuite, pour les autres températures du tableau 5.13, les résistivités sont plus faibles, car le dégagement des impuretés a commencé et la structure du matériau devient

plus ordonnée. Le phénomène de dégagement des impuretés a pour effet d'abaisser considérablement la résistivité électrique et de rapprocher les valeurs obtenues pour les deux sources.

La troisième observation se rapporte à la résistivité électrique finale à température ambiante. Pour la source de Centralia, la valeur de la résistivité finale est de $392 \Omega \cdot m$. Pour la source de Reading, elle est de $154 \Omega \cdot m$. Les séries d'essais sur ces deux sources sont programmés de la même façon, avec la même charge et une granulométrie aléatoire. Pourtant, la valeur de Centralia est environ 2,5 fois plus élevée que celle de Reading. Il est probable que la concentration en impuretés de la source de Centralia soit plus élevée. Il est normal que la résistivité électrique finale soit plus élevée. D'ailleurs, même si le matériau est calciné jusqu'à $1170^\circ C$, il y reste encore des impuretés. Pour avoir un matériau avec un minimum d'impuretés, comme le graphite, il faut atteindre plus de $2500^\circ C$. Après analyse des résultats, il est certain que la provenance du matériau a un effet important sur la résistivité électrique initiale. Après calcination, la source a moins d'importance, car un équilibre se produit avec la montée de la température.

Un autre facteur n'est pas à négliger : les grains d'anthracite pour la source de Centralia sont plus gros que ceux de Reading. Il a été discuté auparavant que la grosseur des grains influence la résistivité électrique. Il est alors normal que la résistivité électrique associée à chaque température soit plus élevée pour Centralia. Par contre, les valeurs à température ambiante initiale, à $600^\circ C$ et à $700^\circ C$, sont trop élevées pour Centralia pour

être expliquées seulement par la grosseur des grains. Il faut y ajouter la grande concentration en impuretés. Cependant, pour les autres valeurs de résistivité dont l'écart est plus faible, la granulométrie pourrait être l'explication de ce phénomène. La différence peut être expliquée comme suit : pour les échantillons de la source de Centralia, avant la température irréversible, la concentration en impuretés étant élevée, la résistivité électrique est très grande en raison du désordre au sein du matériau. Après le dépassement de la température irréversible, le dégagement des impuretés débute et le matériau commence à ordonner sa structure cristalline. Le dégagement des matières volatiles étant plus grand pour la source de Centralia, la résistivité chute plus rapidement que pour la source de Reading. Il faut noter que la résistivité de Centralia reste toujours légèrement plus élevée que celle de Reading. Si une température plus haute est atteinte, il y a de bonnes chances pour que les deux valeurs de résistivité électrique soient similaires pour les deux sources. Cela confirme que le facteur prédominant pour abaisser la résistivité électrique de l'anthracite est l'élévation de la température.

5.3.2 L'hystérésis pour la source de Centralia

Il a été vu que la résistivité électrique de l'anthracite varie, sous forme d'hystérésis, avec la température. Pour obtenir cette famille de courbes, plusieurs essais sont réalisés. Le premier cible une température maximale de 600 °C. Pour tous les autres essais, la température maximale a été augmentée par intervalle de 100 °C, comme pour l'hystérésis

de la source de Reading. Tous ces essais sont programmés avec un taux de chauffe de 5 °C/min, un palier d'une heure et une charge de 18 kg. Pour obtenir une courbe unique et lisse, les différents résultats sont séparés en parties et une moyenne est réalisée. C'est donc une famille de courbes sous forme d'hystérésis moyen. Le même problème que pour la source de Reading, concernant les échelles, s'est présenté. Il est impossible de voir toutes les courbes avec les échelles disponibles. Il est nécessaire de tracer deux hystérésis : un pour les courbes du haut et un autre pour les courbes du bas. Pour la source de Centralia, le graphique à la figure 5.26 montre l'hystérésis du haut et celui de la figure 5.27 montre l'hystérésis du bas.

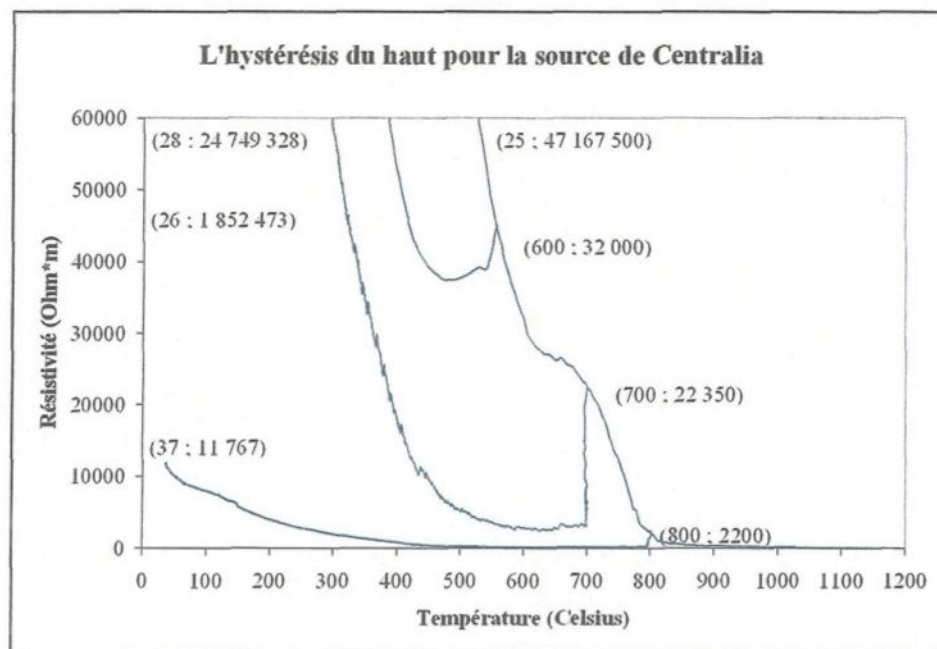


Figure 5.26 Hystérésis du haut pour la source de Centralia

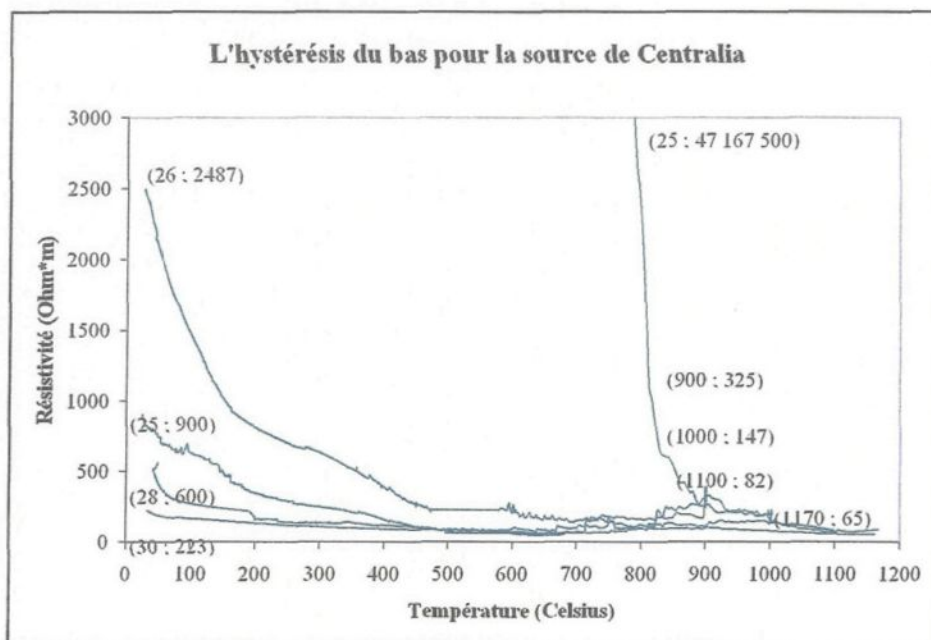


Figure 5.27 Hystérésis du bas pour la source de Centralia

Les résistivités électriques associées à chaque température sont données dans le tableau 5.14. Les résistivités finales obtenues à température de calcination, sont dans la deuxième colonne du tableau 5.14.

Tableau 5.14 Résistivités électriques de l'hystérésis de Centralia

Température maximale atteinte (°C)	Résistivité électrique à la température maximale ($\Omega \cdot m$)	Résistivité électrique finale obtenue à température ambiante ($\Omega \cdot m$)
Température ambiante	47 167 500	XXXXXX
600	32 000	24 749 328
700	22 350	1 852 473
800	2200	11 767
900	325	2487
1000	147	900
1100	82	600
1170	65	223

En réalité, ces valeurs de résistivité électrique associées à chaque température sont une moyenne de toutes les mesures réalisées sur la source de Centralia; ce sont les valeurs qui représentent le mieux les échantillons de cette source. Ainsi, après avoir réalisé un essai, il est bon le comparer avec ce tableau pour savoir s'il est représentatif. Les échantillons d'anthracite peuvent aussi varier énormément pour cette source; beaucoup de différences sont possibles entre les valeurs de résistivité électrique obtenues. C'est pourquoi une moyenne de tous les échantillons est nécessaire, comme pour la source de Reading. Cette moyenne se retrouve sous forme d'un hystérésis moyen. La plupart des échantillons doivent donner des valeurs de résistivité électrique très proches de celles de l'hystérésis moyen et du tableau 5.14. De ce fait, les équations de la résistivité électrique en fonction de la température sont déduites à partir des hystérésis du haut et du bas de Centralia.

Il y a deux équations différentes qui sont déduites pour les courbes d'hystérésis. La première est pour la calcination et la seconde, pour le refroidissement. Plusieurs courbes peuvent facilement représenter la calcination, pour la source Centralia, avec le logiciel « Tablecurve 2D ». Le choix s'est cependant arrêté sur une courbe de Gauss, qui permet de rester conforme avec l'hystérésis de Reading, car c'est le même type de courbe pour la calcination. L'équation qui représente le mieux la calcination pour l'hystérésis de Centralia est donnée par la formule suivante :

$$\rho(T) = a + b \exp[(-0,5([(T-c)/d]^2))]$$

où

$\rho_c(T)$ = résistivité électrique en fonction de la température lors de la calcination en ($\Omega \cdot m$)

T = température ($^{\circ}C$)

a = 102 732,53

b = $4,80195 \times 10^7$

c = 34,99

d = 97,92.

La valeur du coefficient de corrélation R est de 0,9994. La courbe est très bien représentée par cette équation. Cette dernière peut donner les valeurs de résistivité pour chaque température de calcination. Par contre, elle est valable seulement pour la source de Centralia et dans les conditions expérimentales retrouvées à l'UQAC. Il est possible que plusieurs essais donnent des valeurs loin de cette équation, car il y a une grande variation dans les échantillons. Comme il s'agit d'une équation construite avec le plus d'essais possible, elle représente une équation moyenne à laquelle les échantillons doivent se conformer.

Ensuite, il a fallu lisser les différentes courbes de refroidissement, comme pour la source de Reading. Il y a aussi une courbe de refroidissement pour chaque mesure dont la température maximale est différente. Alors, il y a 7 équations à lisser pour les températures allant de $600^{\circ}C$ à $1200^{\circ}C$. Plusieurs courbes peuvent facilement représenter le refroidissement avec le logiciel Tablecurve 2D. Cependant, le choix s'est arrêté sur une courbe de type exponentiel, ce qui permet de rester conforme avec l'hystérésis de Reading.

L'équation qui représente le mieux la calcination pour l'hystérésis de Centralia est donnée par la formule suivante :

$$\rho_r(T) = a + b \exp[-T / c]$$

où

$\rho_r(T)$ = résistivité électrique en fonction de la température lors du refroidissement en ($\Omega \cdot m$)

T= température ($^{\circ}C$)

Il ne faut pas oublier qu'il y a 7 courbes différentes, alors, les valeurs des constantes a, b, c et le coefficient R seront différents d'une courbe de refroidissement à l'autre. Le tableau 5.15 donne les valeurs des constantes et le coefficient de corrélation R pour chaque courbe.

Tableau 5.15 Constantes et coefficients R pour le refroidissement pour la source de Centralia

Température ($^{\circ}C$)	Constante a	Constante b	Constante c	Coefficient R
600	-90 190,65	$3,98428 \times 10^7$	59,63	0,9952
700	13 860,71	$2,92953 \times 10^6$	62,10	0,9980
800	-384,28	14 603,67	169,34	0,9966
900	140,90	764,50	149,77	0,9909
1000	102,46	894,30	159,80	0,9946
1100	94,29	567,56	98,83	0,9728
1200	70,00	166,56	194,13	0,9907

Les coefficients de corrélation R varient entre 0,9728 et 0,9966. Les courbes exponentielles représentent donc assez bien les courbes de refroidissement des différentes températures. Le problème rencontré avec la source de Reading ne s'est pas produit avec

cette source. Pour les deux sources, la calcination est représentée par une courbe de Gauss, puis le refroidissement est représenté par une courbe exponentielle. Ces courbes permettent d'obtenir des valeurs numériques de résistivité électrique. Elles ont le même profil pour chaque source, sauf que les constantes sont passablement différentes. Il y a donc une variation entre les deux sources.

Une comparaison est effectuée entre l'hystérésis de Reading et celui de Centralia avec l'aide des tableaux 5.3 et 5.14. Encore une fois, la source de Centralia est beaucoup plus résistive, au départ, que la source de Reading. Il y a une énorme différence entre les résistivités initiales pour les deux sources. Celle de Centralia est de $47\,167\,500\ \Omega\cdot\text{m}$ comparativement à $537\,950\ \Omega\cdot\text{m}$ pour Reading. C'est environ 90 fois supérieur pour la source de Centralia. Généralement, les valeurs de résistivité doivent être supérieures pour la source de Centralia en raison de sa plus grande concentration en impuretés. Par ailleurs, une fois la température irréversible dépassée, vers $700\ ^\circ\text{C}$, les valeurs de résistivité électrique se rapprochent considérablement de celles de la source de Reading. De même, pour les températures de $900\ ^\circ\text{C}$ et de $1100\ ^\circ\text{C}$, la résistivité est plus faible pour la source de Centralia. Cette source, qui possède une concentration plus élevée en impuretés, dégage beaucoup plus de matières volatiles; c'est pour cette raison que la résistivité chute de façon plus drastique, comparativement à la source de Reading. Il est difficile de parler des résistivités à température ambiante, car le refroidissement n'est pas étudié et il peut avoir un certain effet sur l'arrangement de la structure cristalline. Normalement, plus la valeur de résistivité à température maximale est basse, plus la valeur de la résistivité électrique est

faible à température ambiante après calcination. En fait, la valeur de la résistivité électrique est, en quelque sort, un indicateur de l'ordre de la structure cristalline du matériau.

5.3.3 La charge

Pour une comparaison uniforme entre les deux sources, les différentes charges examinées sont les mêmes que celles utilisées pour la source de Reading. La variation de la charge permet de vérifier l'effet de la pression sur la résistivité électrique de l'anthracite étudié. Les résultats obtenus avec une charge de 9 kg sont montrés aux figures 5.28, 5.29 et 5.30.

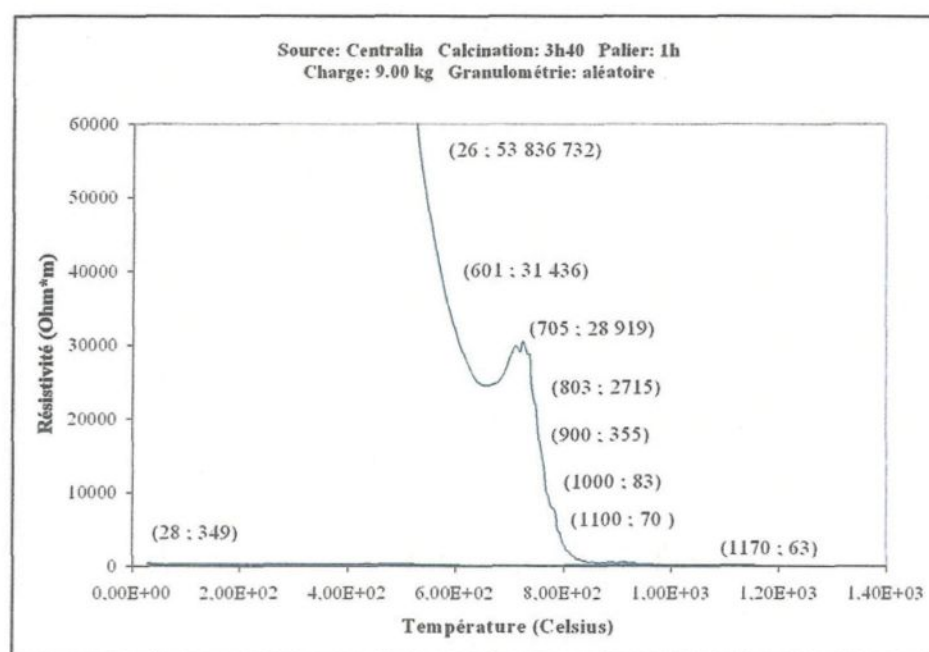


Figure 5.28 Première courbe avec une charge de 9 kg pour la source de Centralia

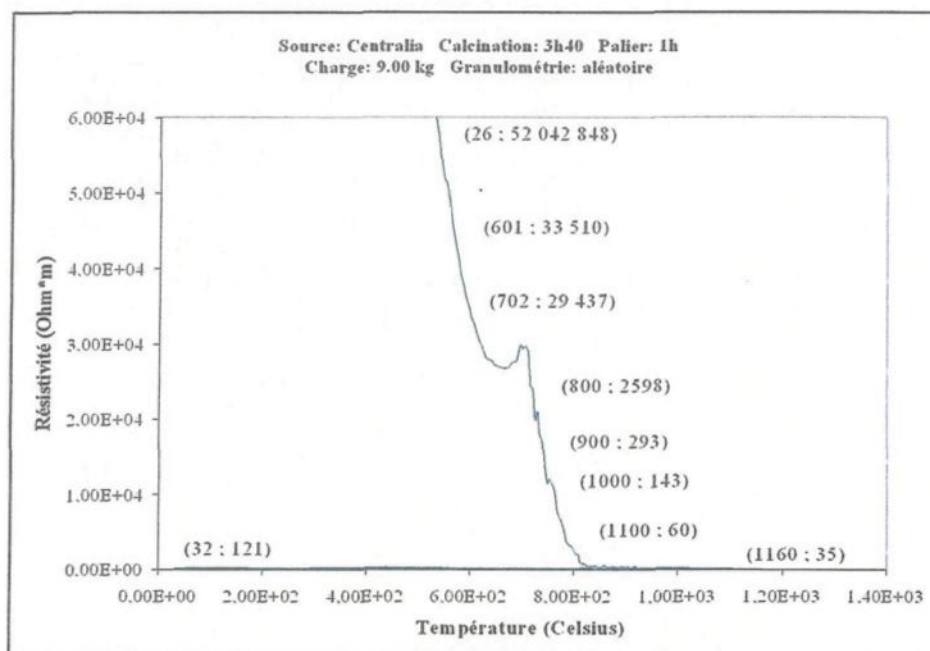


Figure 5.29 Deuxième courbe avec une charge de 9 kg pour la source de Centralia

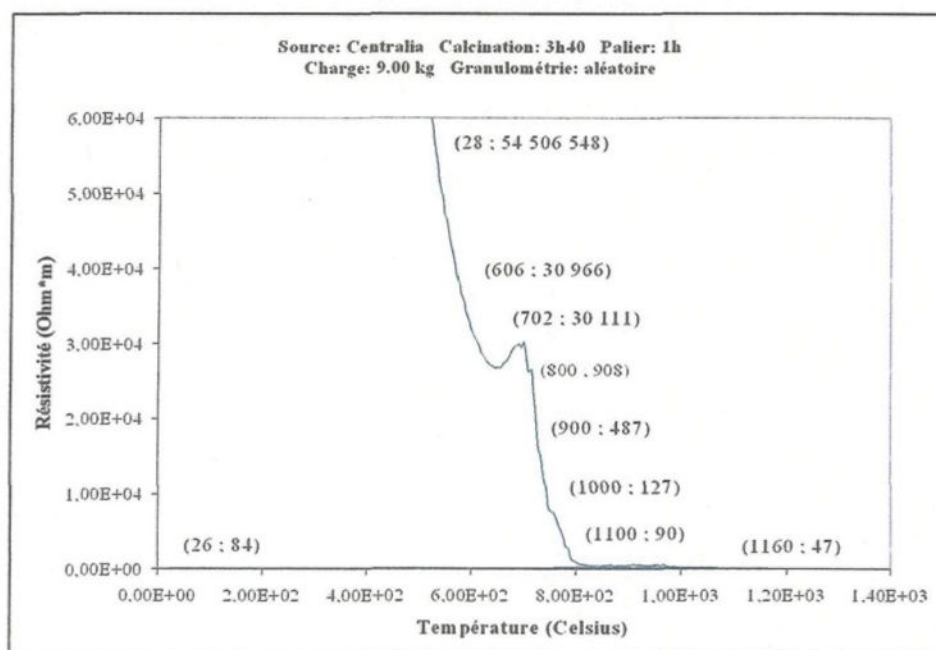


Figure 5.30 Troisième courbe avec une charge de 9 kg pour la source de Centralia

Les trois essais avec la charge de 9 kg pour la source de Centralia sont programmés de la même manière que ceux réalisés à la section 5.3 pour être en mesure de comparer les deux sources. Ces essais sont aussi réalisés pour approfondir l'effet de la charge et pour être comparés avec les essais de la section 5.3.1 réalisés avec une charge de 18 kg. Les résistivités moyennes associées à chaque température, pour la source de Centralia, avec une charge de 9 kg sont montrées au tableau 5.16.

Tableau 5.16 Résistivités moyennes pour les essais à 1200 °C pour la source de Centralia avec une charge de 9 kg

Température (°C)	Résistivité électrique moyenne ($\Omega \cdot m$)
Température ambiante initiale	53 462 043
600	31 971
700	29 489
800	2073
900	378
1000	118
1100	73
1170	48
Température ambiante finale	185

Pour la source de Reading, les essais effectués sur la charge ont démontré que la résistivité électrique augmente lorsque la charge diminue. Il faut s'attendre à retrouver le même type de résultat avec la source de Centralia. Pour vérifier l'effet de la charge, les tableaux 5.12 et 5.16 sont utilisés. Les résultats sont surprenants : les températures de 900 °C, de 1000 °C, de 1100 °C, de 1170 °C et la température finale ambiante ont montré des résistivités électriques plus faibles avec une charge de 9 kg qu'avec une charge de 18 kg. Ce sont des résultats contradictoires qui semblent démontrer que la charge n'a possiblement

pas autant d'effets sur la résistivité électrique. Ces résultats peuvent être expliqués par la possibilité d'échantillons plus résistifs que d'autres. Cependant, la température ambiante initiale, celle de 600 °C, de 700 °C et de 800 °C, donnent des résistivités plus élevées pour la charge de 9 kg que pour celle de 18 kg. Ces résultats vont dans la même direction que ceux obtenus avec la source de Reading. Cela implique qu'en diminuant la charge, la résistance de contact entre les grains d'anthracite augmente; le résultat est une résistivité électrique plus élevée.

Revenons sur la résistivité électrique plus faible pour la charge de 9 kg que pour celle de 18 kg, une fois la température irréversible dépassée. Une hypothèse a été émise au bas de la section 5.3.1. Elle mentionne la possibilité que les courbes d'hystérésis de résistivité électrique se chevauchent avec l'augmentation de la température. Les valeurs de résistivité des tableaux 5.12 et 5.16 sont très rapprochées et semblent convenir à cette description. Cela démontre que la charge a un effet sur la résistivité électrique, mais pas aussi considérable que la température.

Une comparaison entre les deux sources, pour les essais avec une charge de 9 kg est aussi faite avec l'aide des tableaux 5.5 et 5.16. Les résistivités électriques avant la température irréversible sont beaucoup plus élevées pour la source de Centralia que pour la source de Reading. La concentration en impuretés explique ce phénomène. Par contre, après la température réversible, les résistivités électriques des deux sources se chevauchent. Le phénomène expliqué dans le paragraphe précédent semble se répéter. Cela vient

renforcer, une fois de plus, l'hypothèse selon laquelle la température est le paramètre influençant le plus la résistivité électrique de l'anthracite.

Pour vraiment vérifier si la charge a un impact sur la résistivité électrique sous calcination, deux autres essais sont effectués avec une charge plus petite. La charge utilisée est de 4.5 kg, comme il a été fait avec la source de Reading. Ces essais sont aussi programmés pour effectuer une comparaison entre la source de Centralia et celle de Reading. Les graphiques 5.31 et 5.32 montrent les résultats obtenus.

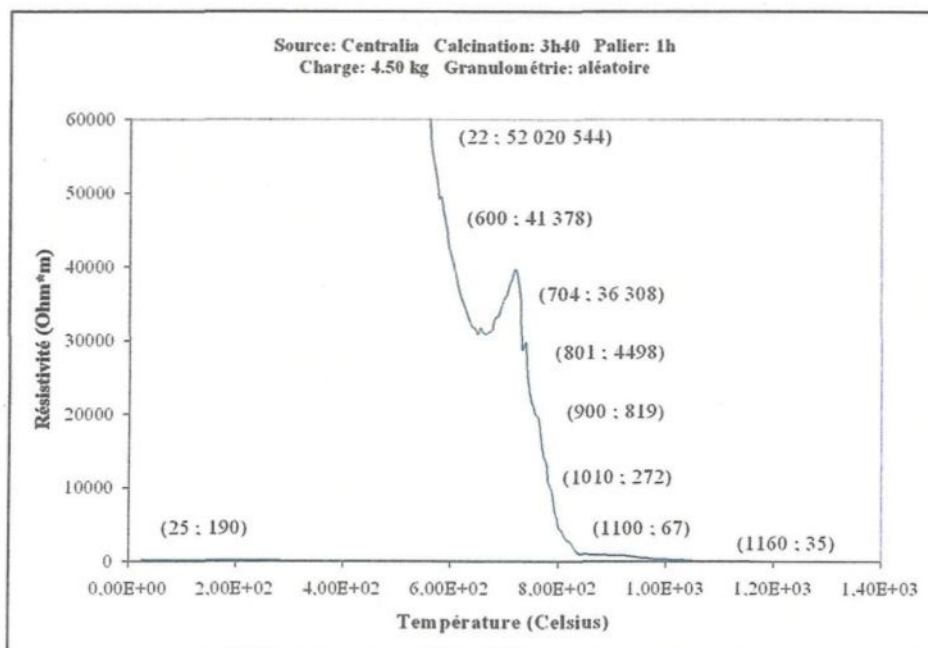


Figure 5.31 Première courbe avec une charge de 4,5 kg pour la source de Centralia

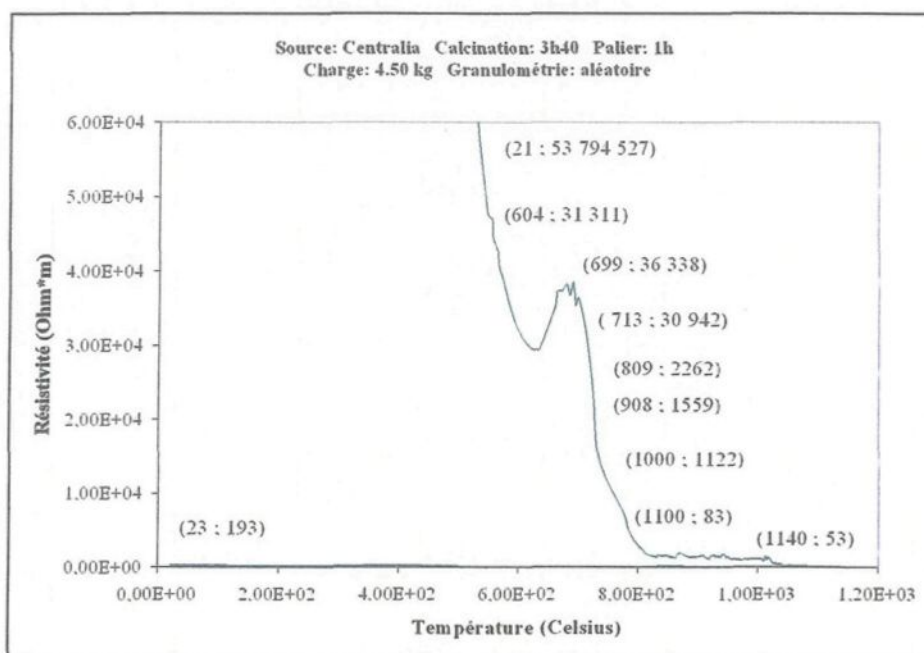


Figure 5.32 Deuxième courbe avec une charge de 4,5 kg pour la source de Centralia

Les résistivités électriques moyennes associées à chaque température pour ces deux essais sont données dans le tableau 5.17.

Tableau 5.17 Résistivités moyennes pour les essais à 1200 °C pour la source de Centralia avec une charge de 4,5 kg

Température (°C)	Résistivité électrique moyenne ($\Omega \cdot m$)
Température ambiante initiale	52 907 535
600	36 345
700	33 625
800	3380
900	1189
1000	697
1100	75
1170	44
Température ambiante finale	192

Les essais avec la charge de 4,5 kg, sur les échantillons de Centralia, ont montré les mêmes résultats que pour la charge de 9 kg. Les résistivités électriques avant la température irréversible sont plus élevées pour la charge de 4,5 kg que pour la charge de 9 kg ainsi que pour celle de 18 kg. La raison est une résistance de contact plus élevée, pour une charge plus petite, entre les grains d'anthracite. Par contre, après la température réversible, les résistivités électriques des deux essais avec les charges se rapprochent. D'ailleurs, la résistivité à température ambiante pour l'essai avec une charge de 4,5 kg prend la valeur de $192 \Omega \cdot m$ et celle pour la charge de 9 kg prend la valeur de $185 \Omega \cdot m$. De plus, la résistivité à $1170^\circ C$ pour l'essai avec une charge de 4,5 kg prend la valeur de $44 \Omega \cdot m$ et celle pour la charge de 9 kg prend la valeur de $48 \Omega \cdot m$. Ce sont des valeurs presque semblables dans les deux cas.

En tenant compte de la différence entre les deux échantillons, il est plausible d'affirmer que ce sont des valeurs semblables. Pourtant, deux charges différentes sont utilisées. À la lumière de ces résultats, il semble que la charge ne soit pas vraiment responsable des valeurs de résistivité atteintes. Le seul facteur qui reste pour influencer la résistivité électrique est la température. De nouveau, les résultats viennent confirmer l'hypothèse de la température comme étant le paramètre dominant.

Les résultats entre la source de Reading et celle de Centralia, pour la charge de 4,5 kg, sont complètement différents. Pourtant, les expériences sont programmées de la même

manière. Les données obtenues de ces expériences sont montrées dans les tableaux 5.6 et 5.17.

La source de Centralia possède de plus gros grains que la source de Reading. De plus, sa concentration en impuretés est aussi supérieure à la source de Reading, car les résistivités électriques initiales sont de beaucoup supérieures. Ces deux facteurs combinés devraient faire en sorte que les résistivités électriques de la source de Centralia doivent toujours être supérieures à celle de Reading. Le problème, c'est que les résultats n'indiquent pas cela. Certaines valeurs de résistivité sont plus élevées, mais les dernières valeurs à hautes températures et à température ambiante finale sont plus faibles. Le phénomène mentionné auparavant, dans lequel l'augmentation de la température permet aux valeurs de résistivité électrique de se rejoindre, explique ces résultats. La résistivité à température ambiante pour la source de Centralia prend la valeur de $192 \Omega \cdot m$ (tableau 5.17) et celle pour la source de Reading prend la valeur de $2426 \Omega \cdot m$ (tableau 5.6). Ensuite, la résistivité à $1170^\circ C$ pour la source de Centralia prend la valeur de $44 \Omega \cdot m$ et celle pour la source de Reading prend la valeur de $155 \Omega \cdot m$. La tendance indique que les valeurs de résistivité électrique, après le dépassement de la température irréversible, chutent plus rapidement pour la source de Centralia que pour celle de Reading. Les résultats montrent que la source de Centralia se calcine mieux que celle de Reading, car son dégagement en impuretés est plus grand. Il est clair qu'au départ, elle en possède plus; mais si elle laisse les matières volatiles s'échapper plus facilement, le matériau sera évidemment plus ordonné à long terme. La calcination a ainsi un effet supérieur sur cette source.

Après l'analyse de ces nouveaux résultats, la conclusion tirée est que la source a un effet important sur les valeurs de résistivité électrique avant la température irréversible. Ensuite, la température est le facteur dominant et la source a moins d'importance tout comme la charge et la granulométrie.

5.3.4 La granulométrie

Certaines expériences sont réalisées pour vérifier l'effet de la grosseur des grains par rapport à la résistivité électrique de l'anthracite, en fonction de la température. La majorité des essais sont faits avec une granulométrie aléatoire. Pour vérifier l'influence des grains, une granulométrie fixe est choisie. Les granulométries de 5 mm et de 10 mm constituent les deux plus grandes classes de grains d'anthracite. Les mêmes essais ont été réalisés avec la source de Reading. Les trois premiers graphiques correspondent à une granulométrie de 10 mm et sont illustrés aux figures 5.33, 5.34 et 5.35.

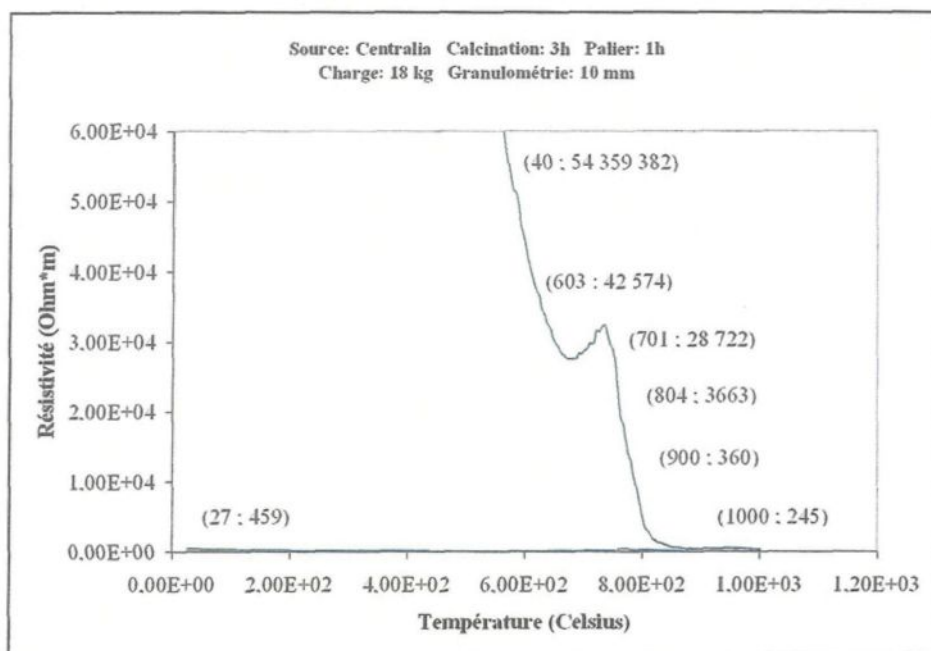


Figure 5.33 Première courbe avec une granulométrie de 10 mm pour la source de Centralia

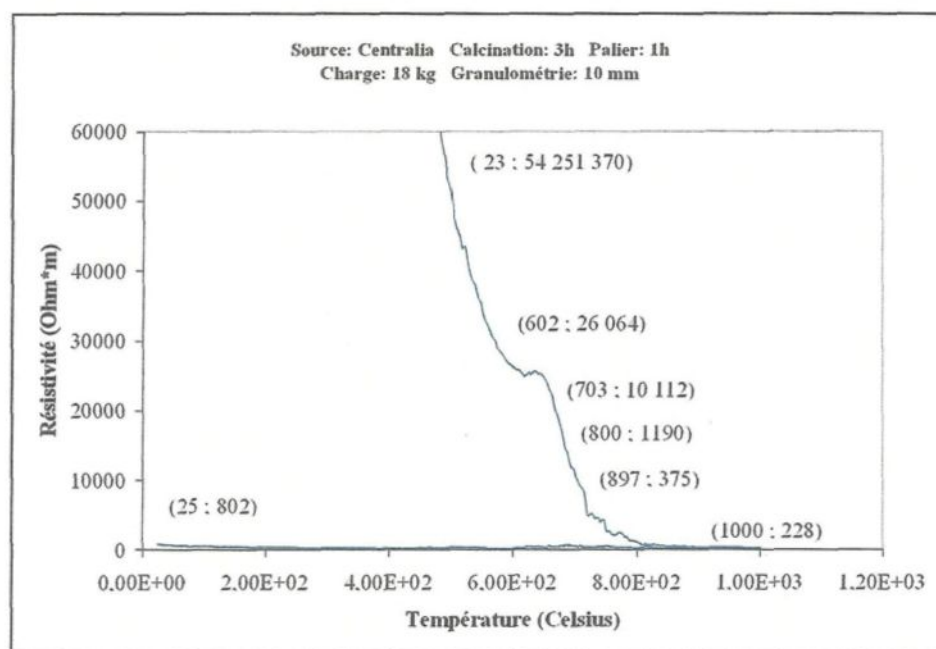


Figure 5.34 Deuxième courbe avec une granulométrie de 10 mm pour la source de Centralia

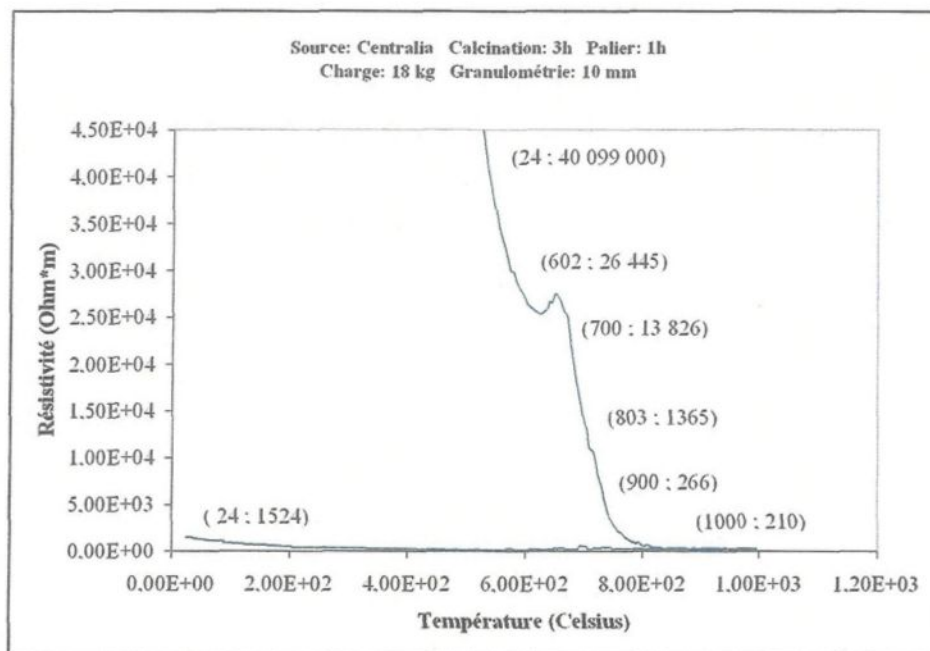


Figure 5.35 Troisième courbe avec une granulométrie de 10 mm pour la source de Centralia

Ces trois expériences sont programmées avec une température cible de 1000 °C. D'abord, parce que le four a de la difficulté à suivre la programmation du contrôleur. Ensuite, parce que les électrodes, en dépassant cette température, se brisent souvent et plusieurs essais doivent être refaits. La température de 1000 °C est une cible facile à atteindre et elle n'occasionne pas trop de problèmes d'instrumentation. Les résistivités moyennes associées à chaque température sont montrées au tableau 5.18.

Tableau 5.18 Résistivités moyennes pour les essais à 1000 °C pour la source de Centralia avec une granulométrie de 10 mm

Température (°C)	Résistivité électrique moyenne ($\Omega \cdot m$)
Température ambiante initiale	54 305 376
600	31 695
700	17 553
800	2073
900	334
1000	228
Température ambiante finale	928

Pour vérifier l'influence de la granulométrie, les tableaux 5.12 et 5.18 sont comparés. Par exemple, le tableau 5.12 contient des températures plus élevées que le tableau 5.18. Les valeurs de résistivité appartenant à certaines températures ne peuvent donc pas être comparées, mais la résistivité finale peut l'être. L'effet de la température sera vérifié de nouveau.

Les expériences, en général, sont effectuées avec une granulométrie aléatoire. C'est pour vérifier l'effet de cette dernière que des essais sont réalisés avec une granulométrie de 10 mm. Ces échantillons possèdent de plus grosses particules que les échantillons avec une granulométrie aléatoire. Les particules étant plus grosses, la résistance de contact entre les grains doit augmenter, comme pour l'effet de la charge sur le matériau. Nécessairement, la résistivité électrique moyenne associée à chaque température doit être plus élevée. Ce phénomène est observable, en comparant les tableaux 5.12 et 5.18, pour la source de Centralia. Pour la plupart des températures, la résistivité électrique de l'essai avec une granulométrie aléatoire est légèrement inférieure à celle de la granulométrie fixe. La

différence de résistivité peut s'expliquer amplement par la différence de granulométrie. La granulométrie peut influencer la résistivité électrique de l'anthracite à cause de la résistance de contact entre les grains. Notons toutefois que la valeur de résistivité à 900 °C, pour l'essai avec une granulométrie de 10 mm, est de 334 $\Omega\cdot m$ alors qu'avec une granulométrie aléatoire, elle est de 436 $\Omega\cdot m$. C'est le seul résultat qui est en contradiction avec l'hypothèse que des petites particules d'anthracite abaissent la résistivité électrique. Une erreur d'instrumentation est possible, mais cela reste difficile à expliquer. Ce résultat à 900 °C ne sera donc pas considéré.

D'un autre côté, la température atteinte lors des trois essais plus haut est de 1000 °C. Alors, la résistivité finale à température ambiante doit être plus faible pour les essais du tableau 5.12 que pour ceux du tableau 5.18. En effet, la résistivité électrique (à température ambiante finale) atteinte avec l'expérience à 1200 °C est de 392 $\Omega\cdot m$, et celle atteinte avec l'expérience à 1000 °C, pour une granulométrie de 10 mm, est de 928 $\Omega\cdot m$. L'analyse de ces résultats démontre que la température maximale atteinte est un facteur déterminant dans la chute de la résistivité électrique de l'anthracite.

La comparaison entre les deux sources, avec une granulométrie de 10 mm, est effectuée en comparant les tableaux 5.7 et 5.18. On voit que les résistivités électriques sont toutes plus élevées, à chaque température, pour la source de Centralia que pour la source de Reading, à part la résistivité finale à température ambiante. Il a été constaté auparavant que la source de Centralia possède une plus forte concentration en impuretés, ce qui augmente

sa résistivité électrique. Par contre, cette source semble mieux se calciner et converge sensiblement vers les mêmes valeurs de résistivité électrique que la source de Reading.

Il y a cependant un problème avec la résistivité finale à température ambiante. Pour la source de Centralia, la valeur est de $928 \Omega \cdot m$. Pour la source de Reading, elle est de $1918 \Omega \cdot m$. C'est presque le double, malgré le fait que les échantillons aient chauffé jusqu'à la même température maximale. De plus, ce qui est surprenant, c'est que la valeur de la résistivité à $1000^\circ C$ pour la source de Reading est de $122 \Omega \cdot m$ et de $228 \Omega \cdot m$ pour celle de Centralia. Normalement, une résistivité plus faible à une certaine température doit donner une résistivité plus faible à température ambiante après refroidissement.

En général, une résistivité électrique faible indique que la structure cristalline est mieux ordonnée. Dans ce cas-ci, les résultats montrent le contraire. Ce phénomène est difficile à expliquer. Cela est peut-être causé par une erreur d'appareillage, ou bien par la différence entre les échantillons. Ce phénomène pourrait aussi s'expliquer par le refroidissement subi par les deux échantillons. Cependant, aucune étude n'a été faite sur le refroidissement. Cela pourrait faire l'objet d'un éventuel projet de recherche.

Pour vérifier plus en détail si la granulométrie a un impact sur la résistivité électrique sous calcination, trois autres essais sont effectués avec une granulométrie de 5 mm. Ces essais sont aussi programmés pour effectuer une comparaison entre la source de Centralia et celle de Reading. Les graphiques 5.36, 5.37 et 5.38 montrent les résultats obtenus.

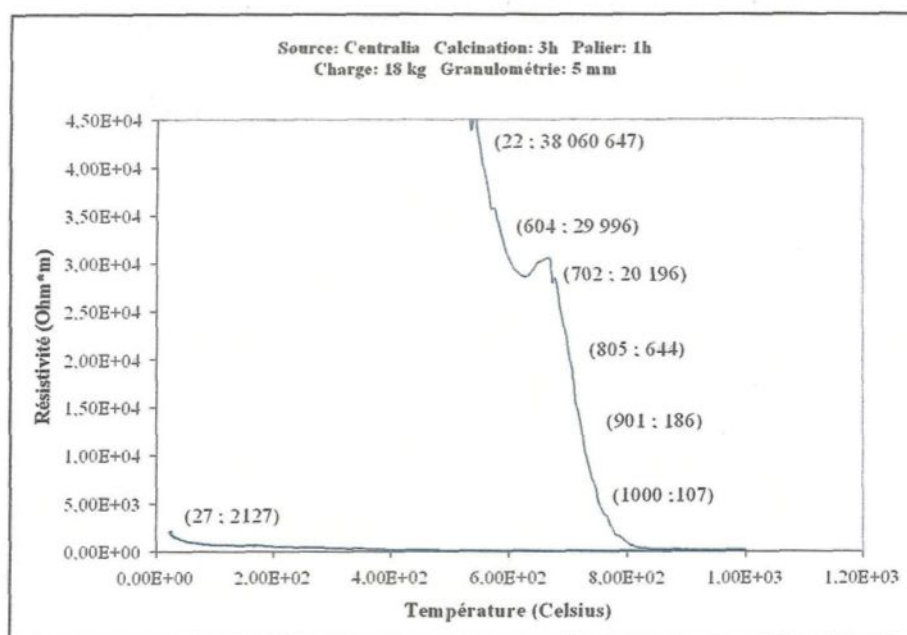


Figure 5.36 Première courbe avec une granulométrie de 5 mm pour la source de Centralia

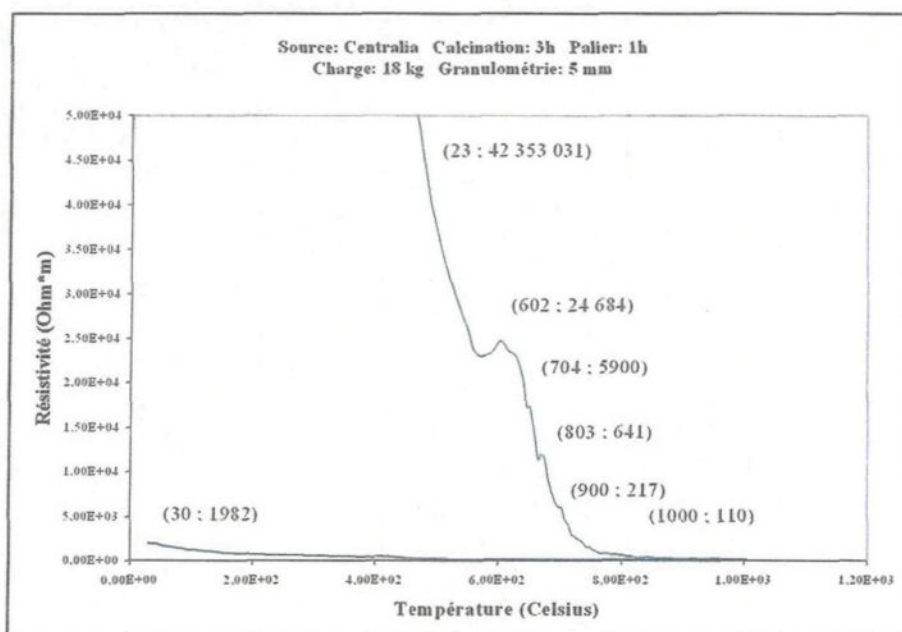


Figure 5.37 Deuxième courbe avec une granulométrie de 5 mm pour la source de Centralia

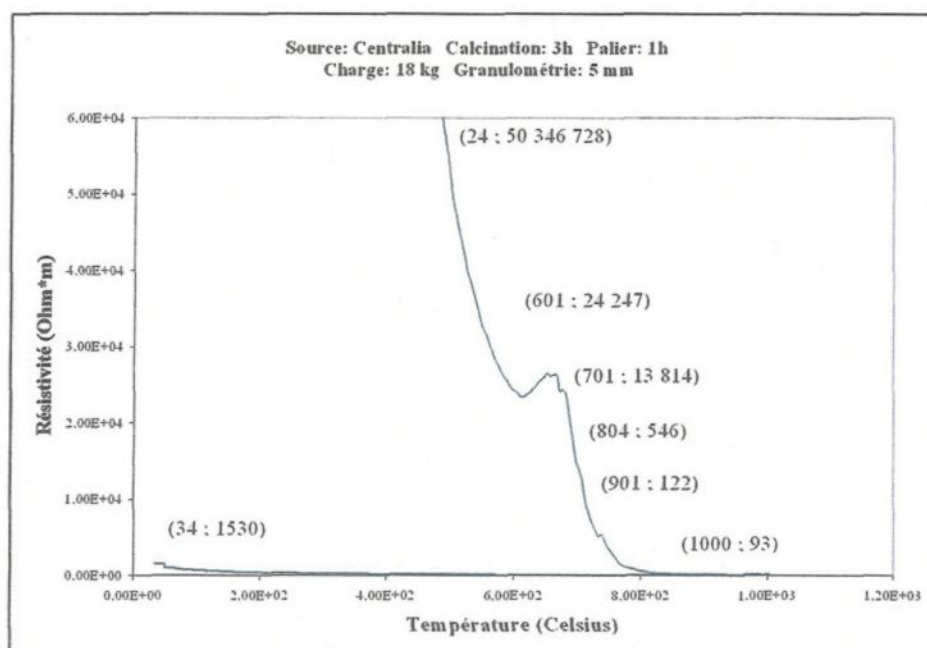


Figure 5.38 Troisième courbe avec une granulométrie de 5 mm pour la source de Centralia

Ces trois expériences sont aussi programmées avec une température cible de 1000 °C, d'abord parce que le four a de la difficulté à suivre la programmation du contrôleur, ensuite parce que les électrodes, en dépassant cette température, se brisent souvent et plusieurs essais doivent être refaits. La température de 1000°C est une cible facile à atteindre et elle n'occasionne pas trop de problèmes d'instrumentation. Les résistivités moyennes associées à chaque température sont montrées au tableau 5.19.

Tableau 5.19 Résistivités moyennes pour les essais à 1000 °C pour la source de Centralia avec une granulométrie de 5 mm

Température (°C)	Résistivité électrique moyenne ($\Omega \cdot m$)
Température ambiante initiale	43 586 802
600	26 309
700	13 303
800	610
900	175
1000	103
Température ambiante finale	1880

Pour vérifier si la granulométrie influence la résistivité électrique de l'anthracite, les tableaux 5.18 et 5.19 sont comparés. Les valeurs de résistivité électrique sont plus élevées pour le tableau 5.18 que pour le tableau 5.19. Cela était prévisible, car le tableau 5.18 correspond aux essais avec une granulométrie de 10 mm. Les grains étant plus gros que ceux des échantillons de 5 mm, la résistance de contact plus élevée entre les particules a pour effet d'augmenter la résistivité électrique de l'anthracite. Il est difficile de mesurer l'impact de la granulométrie sur la résistivité électrique, en raison de la grande variation des échantillons. Cependant, une description générale des résultats est faite et les résultats

quantitatifs se retrouvent dans les tableaux. Il faut que les essais soient effectués dans des conditions identiques pour espérer avoir une certaine reproductibilité des résultats.

La comparaison entre les deux sources, pour la granulométrie de 5 mm, est réalisée avec l'aide des tableaux 5.8 et 5.19. Normalement, à cause de la forte concentration en impuretés de la source de Centralia, il faut s'attendre à trouver des valeurs de résistivité électrique plus élevées que pour la source de Reading. Pour les trois premières températures, c'est le cas. Cependant, pour les températures plus élevées, les valeurs de résistivité électrique sont plus élevées pour la source de Reading. C'est une des premières fois que ce phénomène est observé, mais il y a un facteur qui semble vouloir se répéter : lorsque la température irréversible est dépassée, la résistivité électrique de la source de Centralia chute considérablement et davantage que pour la source de Reading. En plus, elle est devenue plus faible que celle de Reading. Ce phénomène est possible si on considère que la source de Centralia se calcine mieux que celle de Reading, en dégageant plus de matières volatiles.

5.3.5 Les paliers et le taux de chauffe

Pour deux raisons importantes, le temps de calcination et le taux de chauffe ne sont pas étudiés pour la source de Centralia. La première raison se rapporte au LVDT. Ce dernier peut mesurer un déplacement maximal de 4,4 cm. Dans les expériences, il est observé à plusieurs reprises que le compactage du matériau dépasse cette mesure. Alors, il est impossible de convertir la résistance électrique en résistivité. La deuxième concerne le déplacement des électrodes causé par le compactage élevé du matériau. La perte de volume pour les échantillons de cette source est plus grande, ce qui entraîne un grand déplacement des électrodes; elles sont alors soumises à de fortes contraintes mécaniques et thermiques. Par conséquent, elles se brisent fréquemment et rendent difficile la saisie de données sur les résistivités électriques.

5.4 La qualité de la graphitisation

Par définition, un cristal de graphite est composé entièrement d'atomes de carbone. Pour obtenir ce type de cristallisation, il faut atteindre des températures supérieures à 2900 °C. Lors des différents examens effectués dans ce projet, la température maximale atteinte était de l'ordre de 1200 °C. Il y a donc un écart considérable entre les deux températures. S'il avait été possible d'augmenter encore la température, cela aurait été fait; mais cette

température de 1200 °C est limitée par la puissance du four. La qualité de la graphitisation peut toutefois être vérifiée à l'aide de la diffractométrie aux rayons X.

Le premier échantillon analysé par le diffractomètre est l'anthracite calciné au CPC (Centre de Production Cathodique) de l'usine Alcan. L'anthracite calciné au CPC est l'échelle de mesure qui a permis d'effectuer les comparaisons avec l'anthracite calciné à l'UQAC pendant le projet de recherche. Au CPC, l'anthracite est calciné à des températures pouvant dépasser 2400 °C. Cet anthracite est donc beaucoup mieux calciné que celui à l'UQAC. Il est aussi plus ordonné, au niveau de sa structure cristalline, que celui de l'UQAC. De ce fait, une bonne différence dans les résultats de la diffractométrie devrait être observée. Pour cette partie de l'analyse, les résultats ont été obtenus en passant les échantillons d'anthracite calciné dans un diffractomètre à rayons X. Ces résultats sont exprimés sous la forme de pics cristallins. Le diffractogramme de l'anthracite calciné au CPC est montré à la figure 5.39.

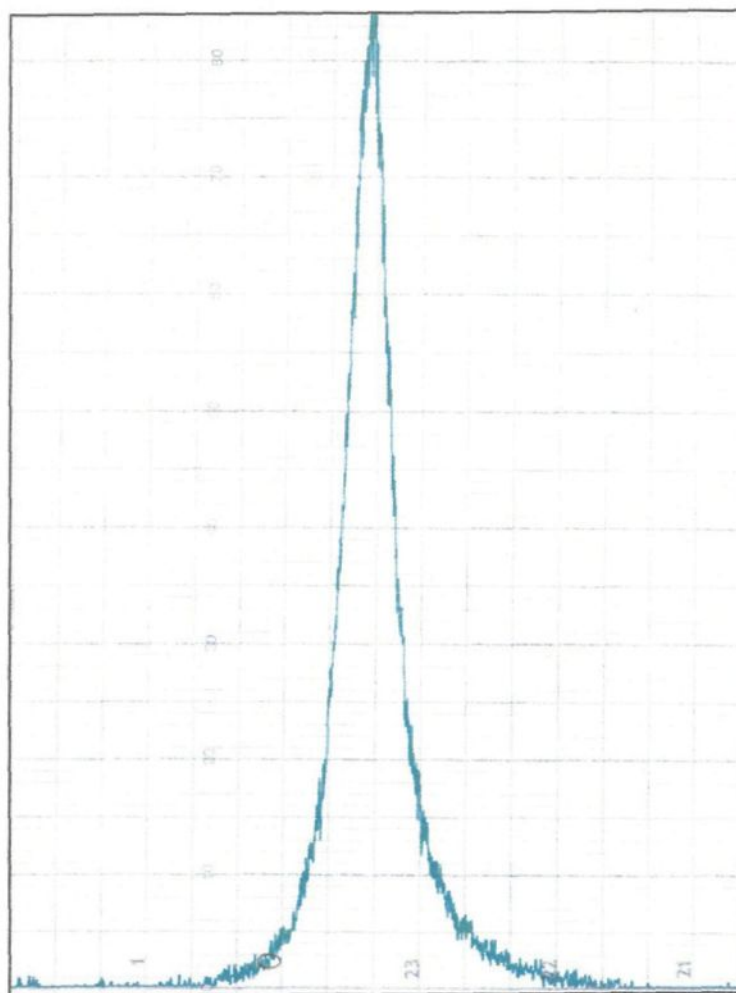


Figure 5.39 Diffractogramme de l'anthracite calciné au CPC

Sur la figure 5.39, un pic cristallin très étroit montre clairement que la structure cristalline du matériau est très élevée. De plus, le pic se trouve exactement à 26° . Cet angle correspond à l'angle de Bragg. Chaque matériau possède des angles de Bragg spécifiques, permettant de reconnaître leur structure cristalline. Pour le graphite, l'angle de Bragg est de 26° . Cet angle correspond à un pic caractéristique du graphite.

Sur la figure 5.39, le chiffre 23 fait partie de l'échelle servant à utiliser la règle angulaire. L'angle de 26° est impossible à voir mais il peut être mesuré précisément avec la règle angulaire et les résultats ont bel et bien confirmé qu'il se trouvait à cet endroit. Il faut ajouter que le pic possède une hauteur de 86 sur le papier échelle avec un CPS de 1×10^3 . Le CPS indique le nombre d'impulsions par seconde. La hauteur de 86 signifie que pour cet angle, il y a eu 8600 impulsions en une seconde et c'est ce qui a donné cette allure au pic. En réalité, le pic correspond à l'intensité de diffraction.

L'analyse du deuxième échantillon par diffractométrie est celui de l'anthracite naturel appelé anthracite vert. Cette appellation signifie que la structure cristalline de l'anthracite est désordonnée. Il n'y a donc pas eu de procédé de calcination appliqué sur ce dernier. Le résultat est montré à la figure 5.40.

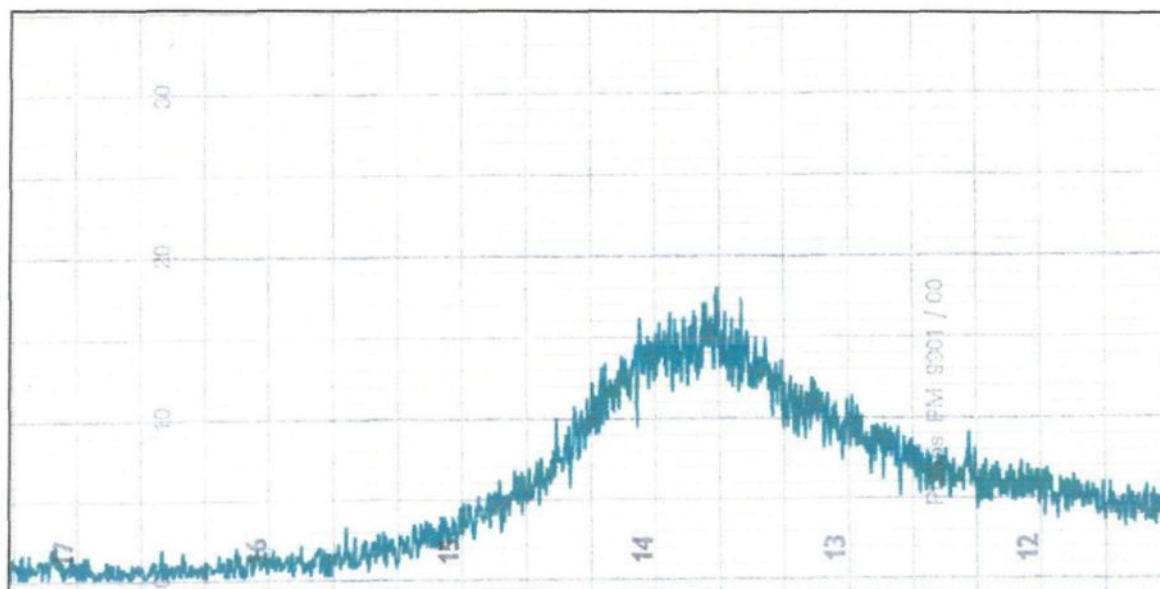


Figure 5.40 Diffractogramme de l'anthracite vert pour la source de Centralia

Le CPS est le même que celui de l'anthracite calciné au CPC afin de pouvoir les comparer. Il n'y a pas de pic cristallin caractéristique, comme celui de la figure 5.39. Cet anthracite est donc beaucoup plus désordonné que celui calciné au CPC. Par contre, la structure du graphite apparaît, même si la structure est complètement désordonnée. Le début d'un pic apparaît sur la figure 5.40 et il se trouve vers 26° environ. Cela correspond, pour le graphite, à l'angle de Bragg. Alors, il est envisageable, avec l'aide d'un procédé de calcination, d'obtenir une structure cristalline plus ordonnée et de voir les résultats au diffractomètre. Le petit pic possède une hauteur de 17 (1700 impulsions/sec) sur le papier échelle. C'est beaucoup plus faible que celui de l'anthracite calciné au CPC, qui a une hauteur de 86.

L'analyse du troisième essai par diffractométrie est celui de l'anthracite calciné à environ 1170°C pour la source de Reading. La température atteinte est beaucoup plus faible que celle du CPC. Par contre, cela permet de savoir si l'anthracite calciné à l'UQAC possède une certaine qualité de graphitisation comparable à celle du CPC. De plus, le résultat de cet échantillon au diffractomètre permet de constater si la structure cristalline est plus ordonnée que dans le cas de l'anthracite vert. Le CPS est toujours de 1×10^3 , pour faciliter les comparaisons. Le résultat de l'anthracite de Reading calciné à 1170°C se trouve à la figure 5.41.

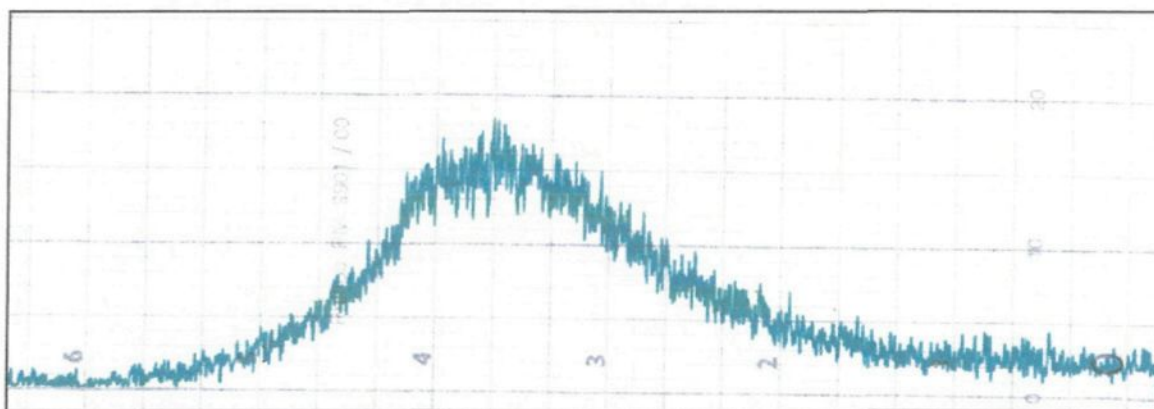


Figure 5.41 Diffractogramme de l'anthracite de Reading calciné à 1170°C

Sur la figure 5.41, il y a aussi un début de pic cristallin vers l'angle de 26° , ce qui permet d'entrevoir une structure se rapprochant de celle du graphite. Cependant, le pic possède une hauteur de 19 sur l'échelle papier. C'est très loin du pic de l'anthracite calciné au CPC avec une hauteur de 86. D'ailleurs, le pic de l'anthracite vert avait une hauteur de 17, les deux résultats se rapprochent fortement. La tendance montre que l'anthracite calciné à 1170°C possède un début de réorganisation cristalline, car son pic est légèrement plus élevé que celui de l'anthracite vert. Cependant, il est possible de dire que la qualité de la graphitisation est très faible, voire incomparable avec celle du CPC.

Un dernier échantillon a été analysé par le diffractomètre pour confirmer les derniers résultats obtenus et pour comparer les deux sources d'anthracite calciné. Ce dernier échantillon a atteint une température de calcination de 1170°C pour la source de Centralia. Cette température est beaucoup plus faible que celle du CPC. Par contre, cela permet de confirmer les résultats déjà obtenus sur la qualité de la graphitisation à l'UQAC.

Le résultat du diffractomètre pour cet échantillon permet de constater si la structure cristalline est plus ordonnée que celle l'anthracite vert, et de la comparer aussi avec celle de l'anthracite calciné de Reading. Notons que le CPS est encore de 1×10^3 . Le résultat de l'anthracite calciné de Centralia à 1170 °C se trouve à la figure 5.42.

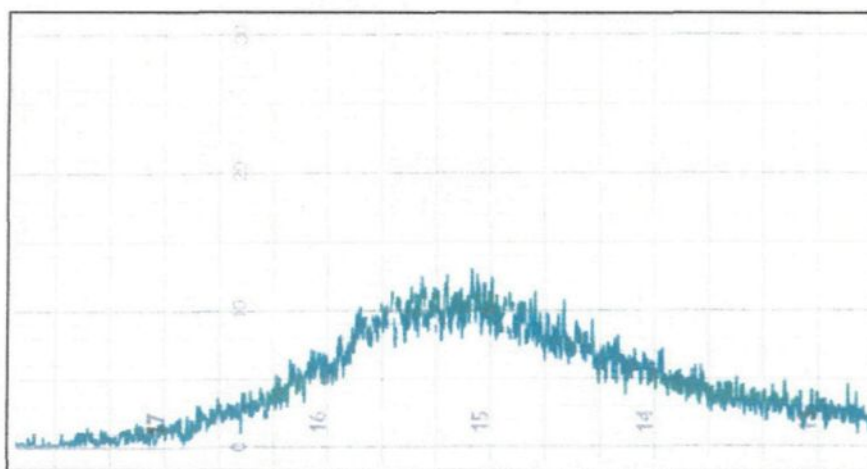


Figure 5.42 Diffractogramme de l'anthracite calciné à 1170 °C pour la source de Centralia

Sur la figure 5.42, il y a un début pic cristallin vers l'angle de 26°, ce qui permet d'entrevoir une structure se rapprochant encore de celle du graphite. Cependant, le pic cristallin possède une hauteur de 13 sur l'échelle papier, ce qui est très loin du pic de l'anthracite calciné au CPC avec une hauteur de 86. Ce qui est très surprenant, c'est que le pic de l'anthracite vert a une hauteur de 17 et que celui de la source de Centralia possède une hauteur de 13. L'anthracite de Centralia à la figure 5.42 est calciné à une température de 1170 °C. Sa structure cristalline devrait être plus ordonnée que celle de l'anthracite vert et son pic cristallin devrait être supérieur. Ce qu'il est possible d'affirmer, c'est qu'il n'y a pas vraiment eu de réorganisation cristalline. En réalité, il y a eu réarrangement cristallin,

car la résistivité électrique de l'anhracite a chuté durant cet essai, mais elle n'est pas distinguable à l'aide du diffractomètre. Finalement, la qualité de la graphitisation de l'UQAC se compare à celle de l'anhracite vert. Elle n'est donc pas très bonne, car la température de calcination n'est pas assez élevée.

Pour avoir plus de précisions, les échantillons de la figure 5.40, 5.41 et 5.42 ont été analysés de nouveau au diffractomètre. Cette fois, avec un CPS de 2×10^2 . Cela aura pour effet d'agrandir le pic caractéristique de l'échantillon et de mieux pouvoir comparer les résultats. Notons que ces trois reprises correspondent aux échantillons suivants : anhracite vert, anhracite calciné à 1170 °C pour la source de Reading et anhracite calciné à 1170 °C pour Centralia. Les résultats sont respectivement montrés aux figures 5.43, 5.44 et 5.45.

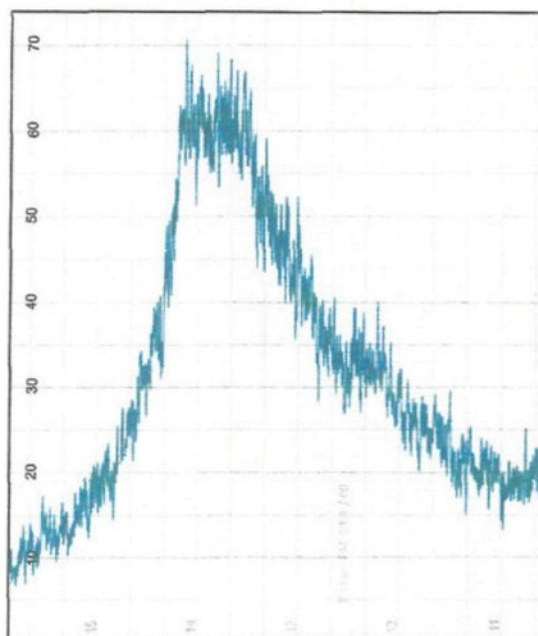


Figure 5.43 Diffractogramme de l'anhracite vert pour la source de Centralia avec un CPS de 2×10^2

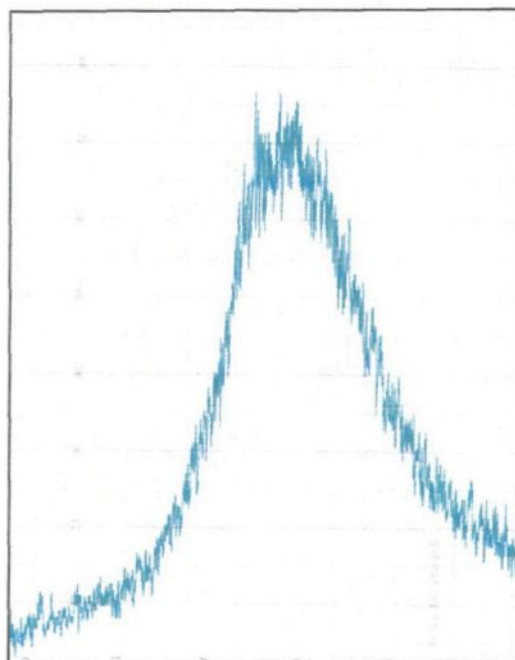


Figure 5.44 Diffractogramme de l'anthracite de Reading calciné à 1170 °C avec un CPS de 2×10^2

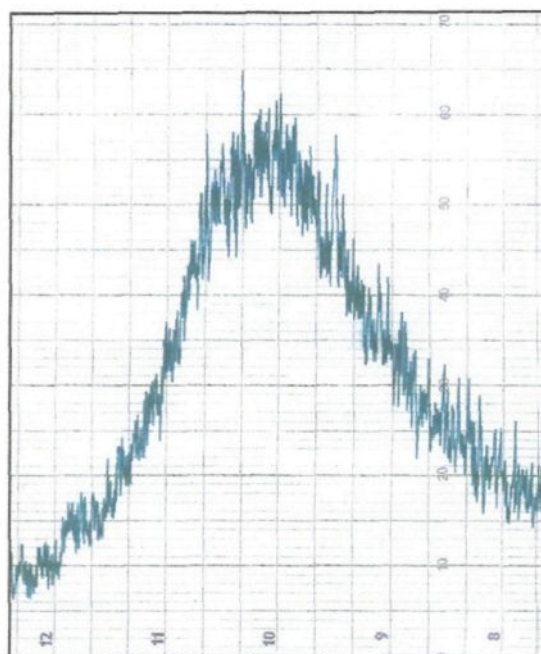


Figure 5.45 Diffractogramme de l'anthracite de Centralia calciné à 1170 °C avec un CPS de 2×10^2

Sur le graphique 5.43, le pic cristallin a une hauteur de 69, c'est le pic de l'anthracite vert. C'est celui qui doit être le moins élevé, car c'est la structure la plus amorphe. Sur le graphique 5.44, le pic cristallin a une hauteur de 75 et il correspond à l'anthracite calciné à 1170°C pour la source de Reading. Ce pic cristallin est légèrement plus haut que celui de l'anthracite vert, ce qui démontre que la structure est plus ordonnée. Il a été mentionné auparavant que le résultat du diffractomètre, pour l'anthracite calciné de Centralia, est surprenant, car le pic cristallin est moins élevé que celui de l'anthracite vert. Sur le graphique 5.45, le pic cristallin a une hauteur de 62. C'est de nouveau inférieur à la hauteur de 69 du pic cristallin de l'anthracite vert. Il est impossible que l'anthracite de Centralia soit plus amorphe que l'anthracite vert, car il est calciné. De plus, la résistivité électrique de l'anthracite a chuté et c'est une preuve incontestable de la réorganisation cristalline. Il y a une seule explication possible. C'est que la graphitisation obtenue à l'UQAC avec l'aide d'une calcination jusqu'à 1170 °C n'est pas observable avec l'aide du diffractomètre. La raison est simple : la température de calcination n'est pas assez élevée. La qualité de la graphitisation se compare à celle de l'anthracite vert, donc elle n'est pas très bonne. Cependant, il y a bel et bien eu réorganisation cristalline même si elle n'est pas observable. La confirmation se trouve dans la chute drastique de la résistivité électrique de l'anthracite lors des essais de calcination réalisée à l'UQAC.

5.5 Le compactage de l'anthracite

L'anthracite fait partie de la famille des charbons. Il est composé de 96% à 98% d'atomes de carbone. Le reste de sa composition est constitué d'impuretés pouvant être éjectées du matériau sous forme de gaz lorsque ce dernier est chauffé. C'est ce qui permet à l'anthracite d'ordonner sa structure cristalline et d'abaisser sa résistivité électrique. Dans cette section, le dégagement des matières volatiles entraînant le compactage du matériau est abordé.

Lors du dégagement des matières volatiles, il y a perte d'atomes ou de certaines molécules au sein de l'anthracite. Cette perte de matière entraîne une diminution du volume de l'échantillon d'anthracite. Ce phénomène est appelé compactage du matériau. L'appareil mesurant le compactage est le LVDT. Cet appareil mesure la distance de déplacement du matériau durant une expérience. La figure 5.46 montre le déplacement de l'anthracite en fonction de la température pour la source de Reading

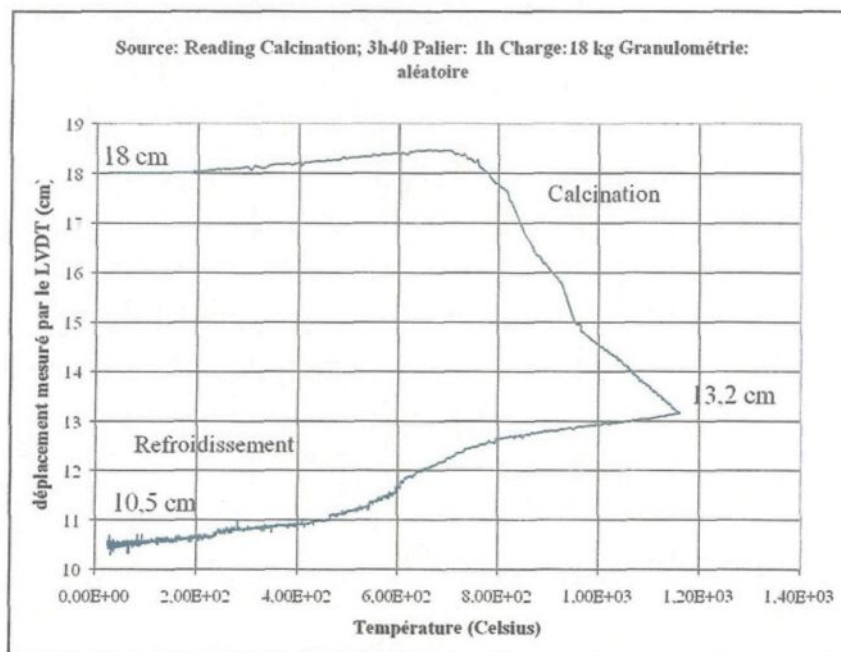


Figure 5.46 Déplacement de l'anthracite en fonction de la température pour la source de Reading

Cet examen est réalisé avec un échantillon de la source de Reading et la température maximale atteinte est de 1170°C. Avant 700 °C, le matériau prend de l'expansion en raison de l'élévation de la température tout comme le fait un objet normal lorsqu'il est chauffé; c'est le phénomène de dilatation. Par contre, après 700 °C, la distance mesurée par le LVDT chute considérablement. C'est le début du compactage du matériau. Auparavant, la supposition d'une température irréversible a été mentionnée. Cette température est la limite pour laquelle le matériau subit des changements irréversibles au niveau de sa structure cristalline.

Sur le graphique 5.46, il est évident que le début du dégagement des matières volatiles se fait vers 700 °C. Cela correspond étroitement à la température irréversible. En résumé, la température irréversible est une limite où les bris des liaisons s'effectuent, ce qui entraîne le dégagement des matières volatiles. Avec les impuretés dégagées, la structure cristalline peut mieux s'ordonner et le matériau est le siège de changements cristallins irréversibles. Ce qui est frappant sur la figure 5.46, c'est que le compactage du matériau varie de façon linéaire avec le taux de chauffe après la température irréversible. Le taux de chauffe pour cet échantillon était de 5 °C/min. Lorsque la température a atteint 1170°C, le contrôleur est arrêté; c'est le refroidissement qui débute.

Le compactage du matériau varie aussi de façon linéaire avec le taux de refroidissement, mais la pente est différente de celle obtenue avec le taux de chauffe. Il est difficile de prédire le taux de refroidissement en °C/min, mais il est différent du taux de chauffe qui était de 5 C°/min. Si les deux taux auraient été semblables, le compactage du matériau aurait suivi la même pente, mais de signes opposées, pour la calcination et pour le refroidissement.

Pour vérifier les résultats obtenus plus haut, un autre échantillon a été étudié. Il s'agit d'un échantillon de la source de Centralia qui a été calciné jusqu'à 1170°C. Cet essai permet aussi de comparer s'il y a une différence entre les deux sources. La figure 5.47 montre le déplacement de l'anthracite en fonction de la température pour la source de Centralia.

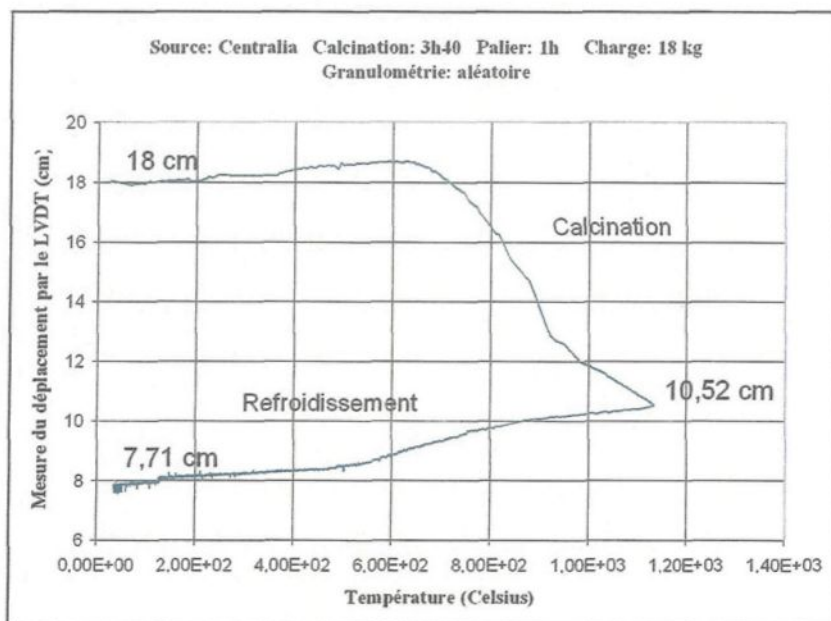


Figure 5.47 Déplacement de l'anthracite en fonction de la température pour la source de Centralia

En comparant les figures 5.46 et 5.47, il est juste d'affirmer que les résultats sont presque similaires. Après la température irréversible dépassée, le compactage du matériau varie de façon linéaire avec le taux de chauffe. Lorsque la température maximale est atteinte, le compactage du matériau suit une autre pente linéaire qui est en relation avec le taux de refroidissement. Cependant, il y a un paramètre important à noter pour la source de Centralia. Le compactage de l'anthracite pour la source de Centralia est beaucoup plus grand que pour celui de la source de Reading. La source de Centralia possède une concentration en impuretés plus élevée que celle de Reading. C'est ce qui cause un plus grand dégagement de matières volatiles.

Le phénomène de compactage du matériau est aussi vérifié avec une granulométrie différente et une charge différente. Les résultats sont similaires, car le compactage du matériau varie toujours linéairement avec le taux de chauffe. Lors du refroidissement, le taux de refroidissement est différent du taux de chauffe et le compactage varie aussi linéairement, mais pas sur la même pente.

Il y a un dernier paramètre à étudier concernant le compactage du matériau et le dégagement des matières volatiles. Ce sont les paliers où la température maximale est maintenue. Plusieurs essais sont réalisés avec des paliers de température. Alors, il est important de regarder le comportement du phénomène concernant le dégagement des matières volatiles lors d'un palier de température. La figure 5.48 montre le compactage du matériau lors d'un palier réalisé sur un échantillon de la source de Reading. La température maximale atteinte est de 900 °C et elle est maintenue pendant une heure.

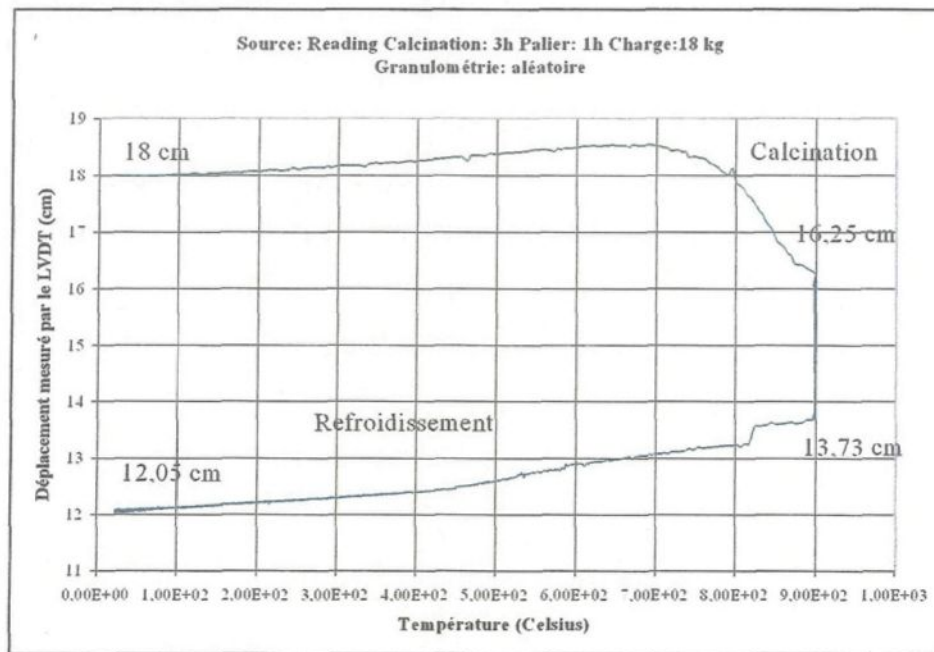


Figure 5.48 Déplacement de l'anthracite en fonction de la température pour la source de Reading avec un palier de 1h à 900 °C

Sur la figure 5.48, vers 900 °C, il est facile de remarquer que le matériau continue de se compacter. Le LVDT indique une baisse de 2,52 cm entre le début et la fin du palier à 900 °C. Les impuretés continuent donc de se dégager, sous forme de gaz, lors d'un palier de température. Ainsi, même si la température est maintenue, il y a des liaisons atomiques qui continuent de se briser et permettent aux impuretés de s'échapper.

Pour vérifier si le phénomène se produit à chaque palier de température, un autre essai est effectué avec la source de Reading. La température maximale atteinte est de 800 °C et le palier est maintenu pendant une heure. Le résultat est présenté à la figure 5.49.

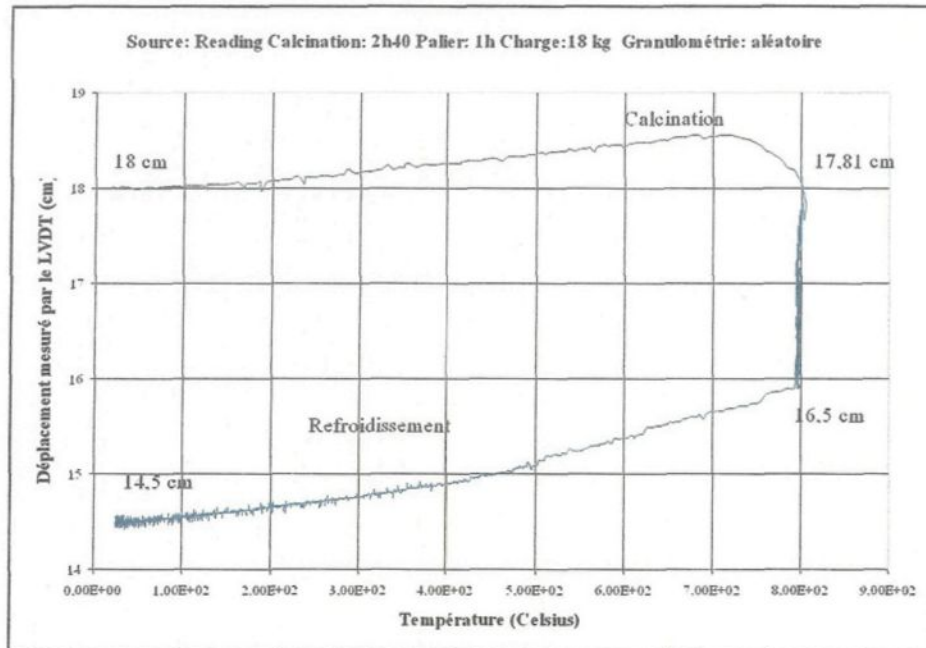


Figure 5.49 Déplacement de l'anthracite en fonction de la température pour la source de Reading avec un palier de 1h à 800 °C

Suite au résultat obtenu avec cet essai, il est évident, que lors d'un palier de température, il se produit un déplacement du matériau. En réalité, ce déplacement correspond au dégagement d'impuretés sous forme de gaz et le matériau subit une perte de volume.

Il a été démontré, plus haut dans cette section, que le compactage du matériau se produit de façon linéaire avec le taux de chauffe ou de refroidissement. Par contre, il est plus difficile de dire comment le dégagement des matières volatiles se produit lors du palier. Sur les graphiques, le compactage correspond à une droite verticale à la température du palier. Il est donc impossible de donner la tendance. Par contre, pour le palier à 900 °C,

le compactage du matériau est de 2,52 cm. Pour le palier à 800 °C, le compactage du matériau est de 1,31 cm. Il y a plus de dégagement de matières volatiles avec un palier de plus haute température. C'est probablement causé par la température plus élevée provoquant plus d'agitation et de bris de liaisons atomiques à l'intérieur de l'anthracite.

CHAPITRE 6

CONCLUSION

6.0 Résumé du mémoire

Le premier chapitre explique le but du projet de recherche : étudier le comportement de l'anthracite sous calcination, principalement sa résistivité électrique. Les objectifs à atteindre sont énumérés et les travaux antérieurs sont relatés.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des matériaux carbonés. Il y a deux volets importants dans ce chapitre : la classification de l'anthracite et sa description. Puis, le procédé de graphitisation est abordé. Il est maintenant connu que la résistivité électrique de l'anthracite est abaissée par un processus thermique permettant aux impuretés de se dégager; le matériau peut ainsi ordonner sa structure cristalline.

L'objectif principal de ce projet est l'étude de la résistivité électrique de l'anthracite. Le troisième chapitre discute de la conductivité électrique qui est l'inverse de la résistivité électrique. La conduction électrique et les mécanismes de conduction dans les matériaux y sont décrits en profondeur.

Le quatrième chapitre résume les procédures expérimentales et les outils utilisés. Il faut noter que les expériences ont été élaborées ensemble pour être comparables. Les procédures étaient toujours suivies à la lettre pour ne pas altérer les résultats. Trois laboratoires de l'UQAC ont été utilisés : le laboratoire du GRIPS avec le four Pyradia, le laboratoire de granulométrie et le laboratoire de diffraction aux rayons X.

Le cinquième chapitre traite des résultats obtenus et présente les discussions. C'est le chapitre le plus important, et la section suivante sur les faits majeurs lui est consacré totalement pour résumer les résultats obtenus.

6.1 Faits majeurs

L'objectif majeur à réaliser était d'étudier le comportement de la résistivité électrique de l'anthracite sous calcination. De plus, il fallait vérifier l'influence des paramètres suivants : la température maximale atteinte, la durée des paliers de température, la charge, la granulométrie, la qualité de la graphitisation et la provenance de la source. Tous ces points ont été étudiés et l'objectif a été atteint. De plus, deux points supplémentaires ont été réalisés. Une étude sur le compactage du matériau a été faite. Ensuite, avec l'aide des hystérésis de Reading et de Centralia, les équations représentant la calcination et le chauffage ont été tirées. Les faits majeurs pour chaque point sont décrits dans cette section.

6.1.1 La température maximale atteinte

Pour les deux sources, avec la température maximale atteinte, on a démontré que le processus de graphitisation se produisait. En fait, lorsque la « température irréversible » était dépassé vers 700°C environ, le matériau subit des changements cristallins permanents, ce qui fait chuter considérablement sa résistivité électrique. Plus la température est élevée, plus la structure cristalline sera ordonnée et plus la résistivité électrique sera faible à température finale ambiante. Ainsi, la température maximale atteinte est considérée comme étant le paramètre dominant dans la chute de la résistivité électrique de l'anthracite.

6.1.2 La charge

La charge a été introduite dans ce projet pour remplacer la pression subie par un grain d'anthracite dans le calcinateur réel. Le principal phénomène observé a été la résistance de contact entre les particules d'anthracite. Plus la pression est forte, plus les particules sont rapprochées. Il y a moins de vide entre les grains. Ainsi, la résistance de contact est plus faible entre les grains et le courant peut mieux circuler. La résistivité se trouve donc à chuter. Ces résultats ont été retrouvés pour les deux sources. Cependant, la charge est beaucoup moins influente que la température. Il ne faut pas oublier que la pression était considérée comme un paramètre important pour le processus de graphitisation dans la littérature (diagramme de phase). Les résultats vont dans ce sens.

6.1.3 La granulométrie

La granulométrie correspond à l'étude de la grosseur des particules d'anthracite, dont l'échantillon est composé. Dans les résultats obtenus, pour les deux sources, la grosseur des grains affecte la résistivité électrique de l'anthracite. Plus les particules utilisées sont grosses, plus la résistance de contact entre elles est élevée; la résistivité électrique de l'anthracite augmente. Un autre paramètre a été remarqué pour les particules d'anthracite : il est plus facile de calciner une petite particule plutôt qu'une grosse. En fait, pour une grosse particule, le gradient de température est plus grand de ses bords vers le centre que pour une petite particule. Il est alors avantageux, pour des temps d'exposition très courts, à température élevée, d'utiliser des petits grains d'anthracite pour obtenir une meilleure calcination.

6.1.4 La durée des paliers de température

Dans le chapitre 5, pour les deux sources d'anthracite, il a été démontré que lors d'un palier de température, le dégagement des matières volatiles se poursuivait. Ce dégagement d'impuretés permet à la structure cristalline de mieux s'organiser et de former des plans d'atomes parallèles produisant la chute de la résistivité électrique du matériau. Plus la température du palier est élevée, plus il y a dégagement gazeux et plus la résistivité électrique chute. De plus, il avait été mentionné, dans le chapitre 2, que les temps

d'exposition à de hautes températures jouaient un rôle favorable pour le procédé de graphitisation. Le phénomène observé plus haut permet de confirmer cette affirmation.

6.1.5 La provenance de la source

Dans ce projet, il y avait deux sources à l'étude, la source de Reading et la source de Centralia. La source de Reading qui se situe en Pennsylvanie aux Etats-Unis. Les expériences sur celle-ci ont démontré que sa granulométrie était plus faible que celle de Centralia. En fait, les échantillons de la source de Reading possédaient des particules plus petites en général. La classe de 5 mm était la plus abondante. De plus, sa résistivité électrique initiale avant calcination était beaucoup plus faible car elle possédait moins d'impuretés initialement dans sa structure cristalline. Pour la source de Centralia, la granulométrie était plus grosse; c'était la classe de 10 mm qui était dominante. La résistivité initiale de cette source, avant calcination, était beaucoup plus élevée. Elle était environ 90 fois supérieure à la source de Reading. Ainsi, il était évident que cette source possédait une plus grande concentration en impuretés. Pour cette raison, lors de l'exposition à des températures élevées, les échantillons de la source de Centralia montraient un compactage du matériau beaucoup plus élevé. De ce fait, le dégagement en impuretés pour la source de Centralia était plus grand que pour la source de Reading. Cependant, notons que la résistivité électrique, pour chaque température, était normalement plus élevée pour Centralia. Par contre, la chute de la résistivité électrique se faisait plus

rapidement pour cette source que pour la source de Reading. Avec le temps, les valeurs de résistivité électrique semblaient rejoindre celle de Reading assez rapidement, même si au départ il y avait de grands écarts. La conclusion tirée a été la suivante : même si l'anthracite de la source de Centralia possédait plus d'impuretés dans sa structure cristalline, il semblait mieux se calciner.

6.1.6 La qualité de la graphitisation

La qualité de la graphitisation a été étudiée pour comparer l'anthracite calciné à l'UQAC avec celui du CPC, et aussi avec un anthracite amorphe. L'anthracite calciné au CPC a démontré un pic cristallin très élevé avec un angle de Bragg à 26° . Cela indique que sa qualité de graphitisation se rapproche de celle du graphite. Celui calciné à l'UQAC n'a pas vraiment montré de qualité de graphitisation; il se comparait très facilement avec l'anthracite vert qui était non calciné. Les résultats n'ont donc pas été très concluants. Cela a quand même permis de constater qu'avec une température maximale atteinte de 1200°C , le cristal n'avait pas un arrangement cristallin très ordonné. La structure est cependant moins amorphe et la chute considérable de la résistivité électrique en est la preuve. Ainsi, pour obtenir une bonne qualité de graphitisation, il faut atteindre des températures beaucoup plus élevées. Ce phénomène démontre une fois de plus que la température est le facteur dominant du réarrangement cristallin.

6.1.7 Le compactage du matériau

Le compactage du matériau est une étude supplémentaire à ce projet. Durant les essais, il y avait de forts dégagements d'impuretés sous forme de gaz lors de la calcination de l'anhracite. Le matériau se trouvait donc à perdre du volume et cela pouvait être mesuré avec l'aide du LVDT. Pour les deux sources, le compactage du matériau débutait vers 700°C. Cette température correspondait à la « température irréversible ». Lorsque celle-ci est dépassée, le matériau subit des changements cristallins irréversibles. Ce sont ces essais qui ont permis de découvrir que sur un palier de température, le dégagement en impuretés se continuait. Pour le compactage du matériau, une seule différence existe entre les deux sources. La source de Centralia subit toujours une perte de volume plus élevée que la source de Reading, pour une même température maximale atteinte. Un paramètre important a aussi été observé sur le comportement de l'anhracite. Le compactage, ou le déplacement mesuré par le LVDT, est linéaire avec le taux de chauffe. Lors du refroidissement, le déplacement du matériau était aussi linéaire. Le taux de refroidissement en température était différent du taux de calcination. Ainsi, les pentes représentant le déplacement (compactage) du matériau étaient donc différentes.

6.2 Améliorations proposées

Ce mémoire de maîtrise a permis d'identifier le comportement de la résistivité électrique de l'anthracite jusqu'à une température d'environ 1200°C. Par contre, l'anthracite calciné au CPC peut atteindre des températures près de 2400°C. Il serait intéressant d'atteindre cette température pour étudier le comportement de la résistivité électrique de l'anthracite. Dans ce projet, la température maximale atteinte était limitée par la puissance électrique du four Pyradia. Avec un four plus puissant, ou un autre moyen de calcination, on pourrait améliorer les connaissances recueillies dans ce travail.

La source de Centralia contenait beaucoup plus d'impuretés que la source de Reading. Cette caractéristique a entraîné de nombreux problèmes techniques. Les électrodes se brisaient souvent et plusieurs expériences ont dû être rejetées. Il serait bon d'améliorer le système d'électrode en utilisant du platine-rodium. Ce matériau supporte mieux les hautes températures ainsi que les contraintes mécaniques. De plus, le compactage du matériau pour la source de Centralia était plus grand. Certaines fois, lorsque la montée en température était élevée, il y avait un compactage énorme du matériau pouvant atteindre plus de 5 cm. L'appareil de mesure du déplacement (LVDT) ne pouvait mesurer plus de 5 cm de compactage. Lors de l'achat du LVDT, il était impossible de prédire que le déplacement du matériau ne pourrait être mesuré totalement par le LVDT. Pour des travaux futurs, nous suggérons d'utiliser un LVDT pouvant mesurer de plus grands déplacements.

Les échantillons d'anthracite étaient toujours placés dans le même creuset. Le creuset avait une hauteur de 25 cm et un diamètre de 10 cm. L'étude d'échantillons de dimension différente n'a pas été réalisée. La fabrication d'un nouveau creuset permettrait de faire cette étude. Elle pourrait apporter de nouvelles connaissances ou renforcer les hypothèses émises.

Ensuite, pour un éventuel projet de recherche, les équations représentant la calcination et le refroidissement pour les deux sources pourraient être raffinées. Avec le logiciel « Tablecurve 2D », il y a avait plusieurs équations pouvant lisser les courbes dans les résultats obtenus. Pour les deux sources, la calcination a été représentée par une courbe de Gauss et le refroidissement par une exponentielle. D'autres choix de courbes pourraient être faits.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Audet, Daniel ; Boucher, Claude ; Caumartin, Guy ; Skeene, Claude. *Probabilités et Statistiques*. Deuxième édition, Gaetan Morin Éditeur, Bibliothèque nationale du Canada, 1993.
2. Bouchard, Nathalie. *Pyrolyse de divers brais utilisés dans la technologie Söderberg et analyse des matières volatiles*. Mémoire de Maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, Janvier 1998.
3. Bui, Rung Tien ; Hachette, Rémy ; Simard, Guy. *Modélisation dynamique du four de calcination d'anhracite par effet Joule*, Rapport CHIP 27, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, 1997.
4. Bui, Rung Tien ; Hachette, Rémy ; Simard, Guy. *Modèle dynamique du four de calcination d'anhracite*, Rapport CHIP 36, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, 1999.
5. Chen, Weixa. *Détermination des propriétés thermophysiques de matériaux granulaires*. Mémoire de Maîtrise, Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, 1998.
6. Crelling, John C. *Coal as a material*. Short Course Introduction to Carbon Science, University of Newcastle, England, 1988.
7. Desbiens, Louise ; Roy Roland ; Société d'électrolyse et de Chimie Alcan. *Recherche d'une méthode de mesure automatisable de la résistivité de l'anhracite (2^e phase)*. Université du Québec à Chicoutimi, Module de Génie unifié, Chicoutimi, 1982.
8. Edwards, Ian A. S. *Structure in Carbon and Carbon Forms*. Short Course Introduction to Carbon Science, University of Newcastle, England, 1988.
9. Eichholz, G. G. ; Bettens, A. H. Canada, Direction des mines. *Conductimetric measurement and control of acid concentration in leach pulps*. La Direction , Ottawa, 1960.
10. Flinn, Richard A; Trojan, Paul K. *Engineering Materials and their Applications*. Second edition, Houghton Mifflin Company, Boston, 1981.
11. Giancoli, Douglas C. *Ondes, Optique et Physique Moderne*. Première édition, Centre éducatif et Culturel, Montréal 1993.

12. Gray, Ralph J. *Coal to Carbon Conversion*. Short Course Introduction to Carbon Science, University of Newcastle, England, 1988.
13. Hudon, Frédéric ; Gaudreault, Denis. Entreprises Charl-Pol Inc. *Conception d'un appareil pour mesurer la conductibilité électrique de tiges d'anodes*. Université du Québec à Chicoutimi, Module de Génie unifié, Chicoutimi, 1993.
14. Incropera, Frank P ; DeWitt, David P. *Introduction to Heat Transfer*. Third edition, John Wiley & Sons, Inc, Canada, 1993.
15. Kantrowitz, Philip ; Kousourou, Gabriel ; Zucker, Lawrence. *Electronic Measurements*. Prentice-Hall , Inc, New Jersey 1979.
16. King, Lewis H ; Canada. Direction des mines. *Electrical resistivity measurements on Western canadian coals*. La Direction, Ottawa, 1963.
17. Kittel, Charles. *Physique de l'état solide*. Septième édition, Dunod éditeur, Paris, 1998.
18. Kraus, John D. *Electromagnetics*. Fourth Edition, McGraw-Hill, Inc, New York, 1992.
19. Landry, Bruno ; Mercier, Michel. *Notions de Géologie*. Troisième édition, Modulo Éditeur, Mont-Royal, 1992.
20. Le groupe de travail sur la rédaction technique de l'école polytechnique de Montréal, *Guide de rédaction*, projet de fin d'études. École polytechnique de Montréal, 1981.
21. Marsh, Harry ; Menendez, Rosa. *Mechanism of Formation of Isotopic and Anisotropic carbons*. Short Course Introduction to Carbon Science, University of Newcastle, England, 1988.
22. Omega. *Omega complete temperature measurement handbook and encyclopedia*. Volume 28, Omega Engineering, Inc, Mississauga, 1992.
23. Omega. *Omega complete Ph and Conductivity measurement handbook and encyclopedia*. Volume 28, Omega Engineering, Inc, Mississauga, 1992.
24. Pérez, Josée-Philippe ; Carles, Robert ; Fleckinger, Robert. *Électromagnétisme, Fondements et applications*. Deuxième édition, Masson, Paris, 1996.

ANNEXE I

NORME ASTM-C611



Standard Test Method for Electrical Resistivity of Manufactured Carbon and Graphite Articles at Room Temperature¹

This standard is issued under the fixed designation C 611; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

1. Scope

1.1 This test method covers the determination of the electrical resistivity of manufactured carbon and graphite articles at room temperature.

1.2 *This standard may involve hazardous materials, operations, and equipment. This standard does not purport to address all of the safety problems associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Definition

2.1 *resistivity*—the property of a material that determines its resistance to the flow of an electrical current. It is defined as the value of ρ , in milliohm metres, as follows:

$$\rho = (R \cdot A) / L$$

where:

R = resistance of a specimen of the material of uniform cross section, ohms,

A = uniform cross section, mm², and

L = distance between potential contacts, mm.

2.1.1 In cases where resistivity is requested in ohm-inches, multiply ρ in milliohm metres by 0.03937.

3. Significance and Use

3.1 This test method provides a means of determining the electrical resistivity of carbon or graphite specimens. The use of specimens that do not conform to the specimen size limitations described in the test method may result in an alteration of test method accuracy.

4. Apparatus

4.1 The means for applying current and potential terminals to the specimen is specified in 5.2.3.1. A typical specimen holder is shown in Fig. 1.

4.2 *Bridge, Potentiometer, or Suitable Digital Voltmeter*, with necessary accessories for making resistance measurements with a limit of error of less than 0.5 %. Figure 2 schematically depicts two wiring diagrams that have been found satisfactory for this purpose.

4.3 The means for measuring the dimensions of the specimen should be adequate to determine its gage length

and its mean area of cross section, each within 0.5 %.

5. Test Specimen

5.1 The test specimen may be in the form of a strip, rod, bar, or tube.

5.2 In order to determine the resistivity, each specimen shall conform to the following:

5.2.1 The cross-sectional area shall be uniform within 0.75 %. In general, the diameter of circular cross section, or the thickness and width of a strip specimen shall be determined by micrometer measurements, and a sufficient number of measurements shall be made to obtain a mean cross-sectional area to within 0.5 %. The test specimen shall be machined to yield planar and parallel end faces. These faces shall be perpendicular to the specimen length to within 0.001 mm/mm. All surfaces shall have a surface finish visually comparable to 0.8 μ m (32 μ in.) rms. Reasonable care should be exercised to assure that all edges are sharp and without chips or other flaws.

5.2.2 The test specimen shall show no defects observable with normal vision and shall be free of surface deposits.

5.2.3 The minimum ratio of specimen length to maximum cross-sectional dimension (width or diameter) shall be 6 : 1.

5.2.3.1 The gage length may be measured by any scale that will give an accuracy of ± 0.5 % in the length measured. In the direction of the length of the specimen, the dimension of each potential contact shall be not more than 0.5 % of the distance between the potential contacts. The minimum distance between each potential contact and the adjacent current contact shall be the maximum cross-sectional dimension (width or diameter) of the specimen. If knife edges are used, they shall be parallel to each other and perpendicular to the longitudinal direction of the sample. The minimum ratio of gage length to maximum cross-sectional dimension (width or diameter) shall be 4 : 1.

5.2.4 No dimension shall be smaller than five times the length of the largest visible particle.

5.2.5 No joints or splices are permissible, unless this is the variable under study.

6. Conditioning

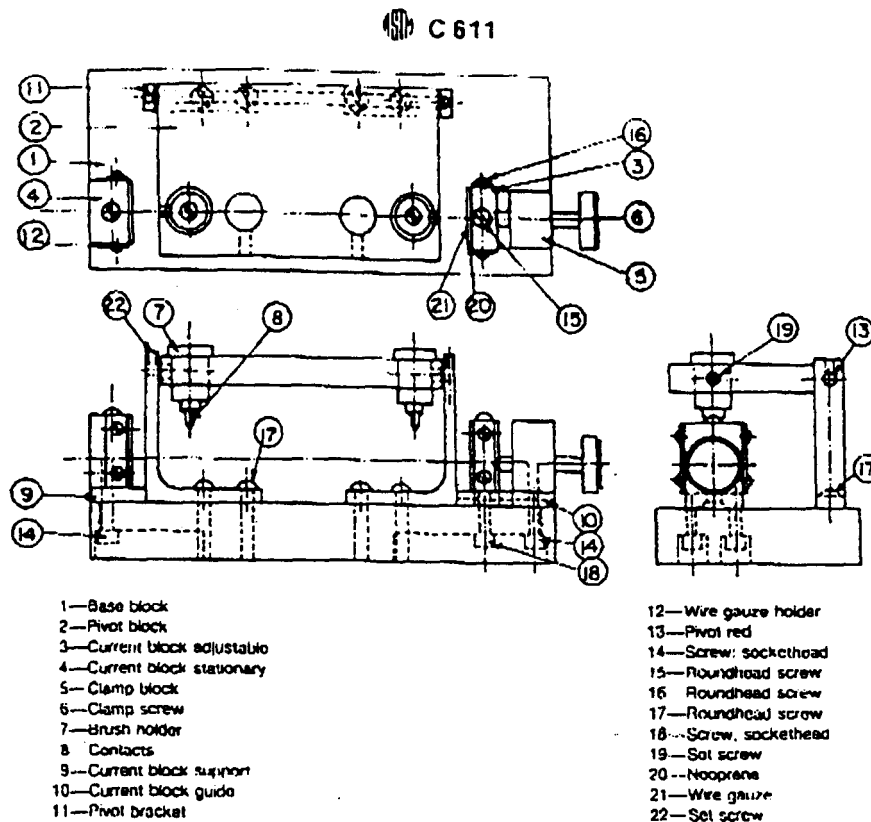
6.1 The specimen shall be dried for a minimum of 2 h at 110°C, cooled to room temperature in a desiccator, and stored in a desiccator until tested.

7. Procedure

7.1 *Resistance Measurement*—Measure resistance with instruments accurate to ± 0.5 % or less (Note). To ensure a

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee C-5 on Manufactured Carbon and Graphite Products and is the direct responsibility of Subcommittee C05.03 on Property Measurements (Chemical, Physical, and Sampling).

Current edition approved April 27, 1984. Published November 1984. Originally published as C 611 - 69. Last previous edition C 611 - 69 (1976).



Note—Contacts for the voltage and current probes may be made through slits drilled in the brush holders (7) and the current blocks (3 and 4), respectively.

FIG. 1 Typical Test Apparatus

correct reading, the reference standard and the test specimen must be allowed to come to the same temperature as the surrounding medium.

NOTE—For resistance below 10 Ω , a Kelvin bridge method may be used, and for higher resistance, a Wheatstone bridge method may be used.

7.1.1 Clean the surface of the specimen at current and potential contact points to obtain good electrical contact. Mount the sample in the test apparatus, apply current, and measure the voltage. Take four measurements, on each side of a rectangular specimen, or at 90° ($\pi/2$ radians) apart on a round specimen. Reverse the current direction and take four measurements again. Remove the specimen from the test apparatus, turn it end for end, replace it in the apparatus, and repeat the measurements. The total of 16 measurements is recommended to minimize errors due to contact potential and forward and reverse currents. Average all individual values of measured resistance and use this value to calculate the resistivity.

7.2 *Heating of Specimen*—In all resistance measurements, the measuring current raises the temperature of the specimen above that of the surrounding medium. Therefore, take care to keep the magnitude of the current low, and the time short enough, so that changes in resistance cannot be

detected. The measuring current shall be so small that the resistance of a specimen is not changed, thereby, as much as 0.1 %. This condition may be determined experimentally, or calculated from the power expended and the surface area of the specimen. A specimen heating check should be run after each group of samples. If resistance change exceeds 0.1 %, the sample should be cooled to ambient temperature and rerun at a lower measuring current.

7.3 A sample data collection work sheet that may be used for the testing is shown in Fig. 3.

8. Report

8.1 The report shall include the following:

- 8.1.1 Identification and previous history of the test specimen.
- 8.1.2 Sample orientation.
- 8.1.3 Temperature of surrounding medium.
- 8.1.4 Dimensions of specimen used.
- 8.1.5 Method of measuring resistance, including gage length and probe location.
- 8.1.6 Value of resistance or potential plus the current readings.
- 8.1.7 Calculated value of resistivity.

9. Precision and Bias

9.1 Precision and bias are currently under investigation.

Date _____
Operator _____Sample ID _____ Sample History _____
1. gage length = _____ mm 2. applied current = _____ amps 3. ambient temperature = _____ °C1. Cross-Sectional Area Determination, A :

	Diameter, mm	or	Width, mm	Thickness, mm
1.	_____		_____	_____
2.	_____		_____	_____
3.	_____		_____	_____
4.	_____		_____	_____
5.	_____		_____	_____
\bar{X}	_____		_____	_____

Area for rounds:

$$A = \bar{X}_{\text{diameter}}^2 (\pi) / 4 = \text{_____ mm}^2$$

Area for rectangles:

$$A = \bar{X}_{\text{width}} (\bar{X}_{\text{thickness}}) = \text{_____ mm}^2$$

2. Resistance Measurement, R :

A. Ohmmeter Technique

Probe Position _____

Sample Orientation	Sample Position	Forward Current	Reverse Current
1	1	_____ Ω	_____ Ω
	2	_____ Ω	_____ Ω
	3	_____ Ω	_____ Ω
	4	_____ Ω	_____ Ω
2 (Note 3)	1	_____ Ω	_____ Ω
	2	_____ Ω	_____ Ω
	3	_____ Ω	_____ Ω
	4	_____ Ω	_____ Ω

 R_s of all resistance measurements = _____ Ω

B. Voltmeter Technique

Probe Position _____

Sample Orientation	Sample Position	Forward Current	Reverse Current
1	1	_____ mV	_____ mV
	2	_____ mV	_____ mV
	3	_____ mV	_____ mV
	4	_____ mV	_____ mV
2 (Note 3)	1	_____ mV	_____ mV
	2	_____ mV	_____ mV
	3	_____ mV	_____ mV
	4	_____ mV	_____ mV

 V_s of all voltage measurements = _____ mV

$$R_s = V_s / I = \text{_____ } \Omega$$

C. Specimen Heating Check

$$R_1 A - R_2 = \Delta R_1 \text{ _____}$$

3. Resistivity, ρ , Calculation:

$$\rho = R_s(A) / L = \text{_____ m}\Omega \cdot \text{M}$$

NOTE 1—The sample history, ambient temperature, and probe position should be recorded for each sample on a separate sheet.

NOTE 2—A specimen heating check should be run after each group of samples. If resistance change exceeds 0.1 %, the sample should be cooled to ambient temperature and rerun at a lower measuring current.

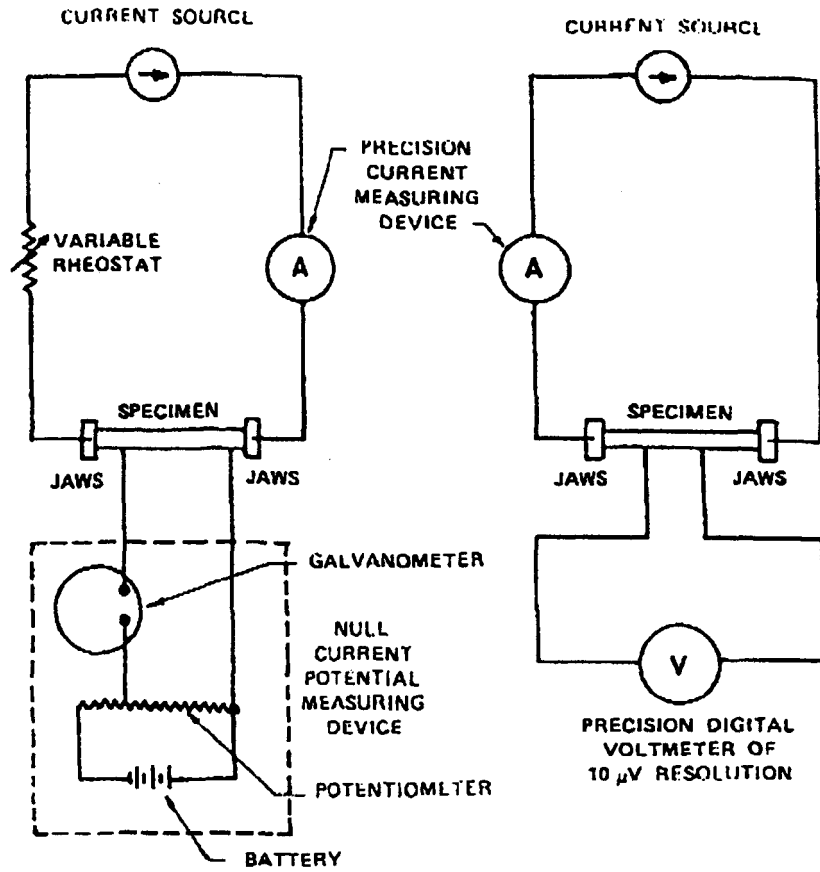
NOTE 3—Remove the specimen from test apparatus, turn end for end and replace the specimen in the test apparatus.

FIG. 3 Electrical Resistivity Worksheet

The American Society for Testing and Materials takes no position respecting the validity of any patent rights asserted in connection with any item mentioned in this standard. Users of this standard are expressly advised that determination of the validity of any such patent rights, and the risk of infringement of such rights, are entirely their own responsibility.

This standard is subject to revision at any time by the responsible technical committee and must be reviewed every five years and if not revised, either reapproved or withdrawn. Your comments are invited either for revision of this standard or for additional standards and should be addressed to ASTM Headquarters. Your comments will receive careful consideration at a meeting of the responsible technical committee, which you may attend. If you feel that your comments have not received a fair hearing you should make your views known to the ASTM Committee on Standards, 1916 Race St., Philadelphia, PA 19103.

C 611



METHOD 1

METHOD 2

NOTE—Adjustable, regulated D-C power supply—line and load regulation to 0.1 % and ripple and noise \leq 0.1 %.

FIG. 2 Typical Schematic for Resistivity Measurements

ANNEXE II

Influence de l'humidité sur la résistivité électrique initiale de l'anthracite à température ambiante

Introduction :

Lors d'une réunion en 2001, les représentants de l'usine Alcan ont soumis la problématique de l'influence de l'humidité faisant chuter la résistivité électrique de l'anthracite vert. L'anthracite vert est entreposé à l'extérieur de l'usine et l'hypothèse serait que la neige provoquerait de l'humidité à l'intérieur du matériau. Il nous a été demandé d'effectuer une étude sur l'influence de l'humidité sur la résistivité électrique de l'anthracite vert. Par la même occasion, la comparaison des résistivités électriques des différentes sources d'anthracite soit Centralia, Reading 1 et Reading 2 sera effectuée.

Les objectifs visés par l'étude :

1. L'influence de l'humidité affectant la résistivité électrique de l'anthracite vert
2. Comparaison de la résistivité électrique à froid de l'anthracite vert entre les différentes sources

Procédure effectuée :

Pour effectuer la prise des données, la procédure expérimentale ci-dessous a été établie. Les trois sources d'anthracite ont été classées en deux sortes de granulométrie à l'aide de tamis. Les deux granulométries utilisées étaient de 5 mm et de 10 mm (mèches). Il y avait donc six échantillons à traiter pour les trois sources différentes. Ensuite, ces six échantillons humides ont été placés un à un dans un cylindre de plastique (isolant électrique) pour la mesure de la résistance électrique globale de chacun. La résistivité électrique peut être trouvée à l'aide de la formule $R = \rho L / A$:

- A est la section transversale du cylindre = $\pi D^2 / 4$
- L est la DIE (hauteur de matériau entre les deux électrodes)
- ρ est la résistivité électrique recherchée
- R est la résistance globale de l'échantillon

Les valeurs de résistance électrique ont été prises à l'aide du nanovoltmètre de HP servant de source de courant et de deux électrodes en graphite possédant un diamètre de 2.5 pouces et une hauteur de 1 pouce. Le nanovoltmètre utilise la technique à 4 fils pour mesurer plus précisément la valeur de la résistance électrique. Le schéma du montage est présenté à la figure 1:

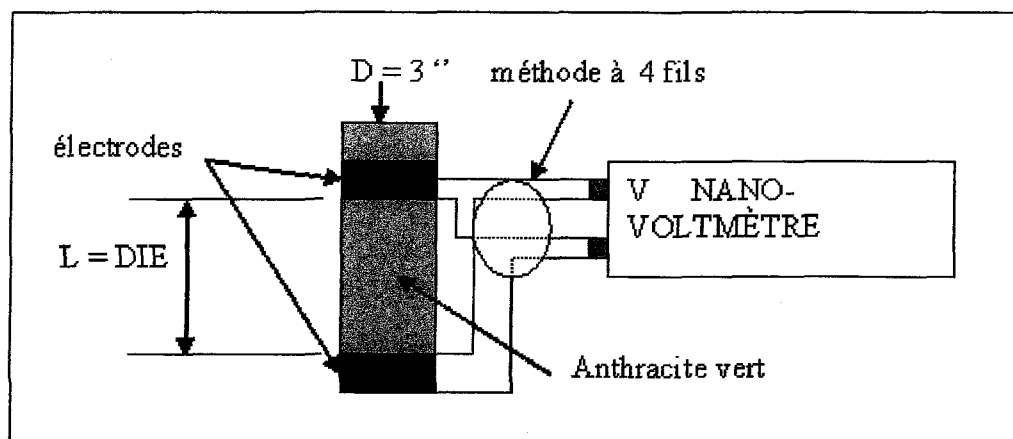


Figure 1 Schéma du montage pour la prise de mesures

Ces valeurs de résistance électrique ont été prises à froid et il n'y avait aucune pression additionnelle sur le matériau. Trois essais ont été effectués sur chaque échantillon pour avoir une meilleure précision des résultats. Ensuite, une moyenne a été effectuée sur les trois résultats pour la résistivité. Il y aura donc 18 valeurs de résistance électrique pour l'anthracite humide. Pour effectuer la comparaison entre l'anthracite humide et sec, les échantillons ont été chauffés à 100°C en 20 minutes, puis, ils ont subi un palier d'une heure et demie à cette même température. La même procédure mentionnée plus haut a été effectuée pour l'anthracite sec. Il y aura aussi 18 valeurs de résistance pour les échantillons secs.

Résultats obtenus :

Cette partie contient les résultats expérimentaux obtenus.

Tableau 1

Le tableau 1 donne la valeur de la résistance électrique avec la valeur en $k\Omega$ ou en $M\Omega$ pour chaque essai. Juste en dessous de chaque résultat, la valeur de la DIE correspondant à cet essai est donnée. La DIE correspond au paramètre L dans la formule $R = \rho L / A$. De plus, les échantillons humides et secs ont été classés par granulométrie de 5 mm et de 10 mm. La moyenne de ces résultats n'a pas été effectuée. La DIE variait d'un échantillon à l'autre et il était donc impossible de les comparer. Le tableau 1 est présenté à la page suivante :

Tableau 1 Valeurs de résistance à froid (humide et sec)

SOURCE	Essai	Granulométrie Échantillons humide		Granulométrie Échantillons sec	
		5mm	10mm	5mm	10mm
Centralia	1	0.282 MΩ	0.362 MΩ	0.863 MΩ	1.143 MΩ
	DIE	30.9 cm	30 cm	12.8 cm	13.2 cm
	2	0.268 MΩ	0.345 MΩ	0.976 MΩ	1.178 MΩ
	DIE	31 cm	30.1 cm	12.8 cm	13.3 cm
	3	0.265 MΩ	0.372 MΩ	1.14 MΩ	1.165 MΩ
	DIE	30.5 cm	30.4 cm	14.2 cm	13.3 cm
Reading 1	1	17.04 kΩ	19.3 kΩ	24.7 kΩ	32 kΩ
	DIE	30.3 cm	31 cm	30 cm	30.2 cm
	2	14.7 kΩ	21.85 kΩ	27.5 kΩ	30.9 kΩ
	DIE	30.3 cm	30.9 cm	30 cm	30.4 cm
	3	17.55 kΩ	18.83 kΩ	26.3 kΩ	37.51 kΩ
	DIE	30.5 cm	31 cm	30.5 cm	30.4 cm
Reading 2	1	19.6 kΩ	27.56 kΩ	23.23 kΩ	45.3 kΩ
	DIE	29.6 cm	30.4	13.5 cm	31.3 cm
	2	22.85 kΩ	31.54 kΩ	18.23 kΩ	50.9 kΩ
	DIE	29.7 cm	31.2 cm	14 cm	31 cm
	3	21.65 kΩ	28.13 kΩ	21.4 kΩ	48.2 kΩ
	DIE	29.4 cm	31 cm	13.5 cm	31.2 cm

Tableau 2

Le tableau 2 donne les valeurs de résistivité électrique de l'anthracite calculées, avec la formule mentionnée plus haut, pour chaque essai. La moyenne de la résistivité électrique des trois essais pour chaque source a été calculée. Les échantillons humides et secs ont été classés par granulométrie de 5mm et de 10mm. La dernière colonne de ce tableau est le facteur multiplicatif. Il correspond au facteur de multiplication entre deux valeurs de résistivité électrique dont une humide et l'autre sèche pour la même source, le même échantillon et la même granulométrie. Il indique que la résistivité d'une source est X fois supérieure après l'évacuation de l'humidité. Exemple : Source : Centralia -- Granulométrie : 5mm -- Essai 1 -- Valeur de résistivité : 16560 Ωm (humide) - 122 343 Ωm (sec) -- Facteur multiplicatif = 122 343 / 16 560 = 7.39. La moyenne du facteur multiplicatif a été calculée pour chaque granulométrie.

La comparaison de la résistivité électrique correspond aussi à un facteur de multiplication. Il indique que telle source est X fois plus résistive que telle autre. Les moyennes de résistivité électrique de chaque source pour une même granulométrie ont été comparées ensemble. Il est important de noter que la première ligne de la comparaison entre les sources correspond à la comparaison entre Centralia et Reading 1. La deuxième ligne correspond à la comparaison entre Centralia et Reading 2 et la troisième à celle entre Reading 2 et Reading 1. Exemple : Source : Centralia et Reading 1-- Granulométrie : 5mm
– moyennes des sources : Centralia =16 004 Ω m Reading 1 = 981 Ω m Comparaison =
16004 / 981 = 16.31

Tableau 2 Valeur de résistivité à froid (humide et sec)

SOURCE	Granulométrie Échantillons (humide)		Granulométrie Échantillons (sec)		Facteur multiplicatif (Sec /humide)	
	5mm (Ω m)	10mm (Ω m)	5mm (Ω m)	10mm (Ω m)	5 mm	10mm
Centralia	16 560	21 896	122 343	157 128	7.39	7.18
	15 687	20 798	138 363	160 721	8.82	7.72
	15 766	22 204	145 679	158 948	9.24	7.16
moyenne	16 004	21 663	135 462	158 932	8.48	7.35
Reading 1	1044	1130	1494	1923	1.43	1.70
	1020	1283	1663	1844	1.63	1.44
	880	1102	1565	2239	1.78	2.03
moyenne	981	1172	1574	2002	1.61	1.72
Reading 2	1201	1645	3122	2626	2.60	1.60
	1396	1834	2362	2979	1.69	1.62
	1336	1646	2876	2803	2.15	1.70
moyenne	1311	1708	2786	2802	2.15	1.64
Comparaison	16.31	18.48	86.06	79.39		
	12.21	12.68	48.62	56.72		
	1.34	1.46	1.77	1.40		

Discussion des résultats :

Dans les résultats obtenus, nous pouvons remarquer que la source Centralia est environ 8 fois plus résistive après séchage. Pour les sources de Reading 1 et Reading 2, si les résultats de Reading 2 (5mm) sont négligés, c'est environ 1.7 fois plus résistif après séchage. La conclusion est que l'humidité fait chuter la résistivité électrique de l'anthracite. Les particules d'eau à l'intérieur de l'anthracite doivent faciliter la conduction électrique entraînant une résistivité plus faible du matériau. Pour expliquer le facteur 8 de Centralia, nous pensons que la cause serait une plus grande quantité d'eau dans cet anthracite. Lorsque nous avons recueilli les grains d'anthracite à l'usine d'Arvida, la source Centralia était complètement sous la neige. Par ailleurs, les deux Reading semblaient « geler », il y avait moins de neige. Après séchage, les échantillons de Centralia auraient possiblement perdu beaucoup plus d'eau que les échantillons des deux sources de Reading donnant ainsi l'énorme hausse de la résistivité.

Si nous regardons la comparaison (dernière ligne du tableau 2), nous remarquons que l'anthracite de la source de Centralia est beaucoup plus résistif que celui des sources de Reading, que ce soit avant ou après le séchage. La granulométrie étant la même pour chaque source, cette différence de résistivité électrique ne peut être attribuée à la grosseur des grains. La provenance de la source a donc un effet considérable sur la résistivité électrique initiale.

Les résultats du facteur multiplicatif et de la comparaison semblent être similaires pour une même source, même si la granulométrie est différente avant séchage. Le même phénomène est remarqué après séchage. Que ce soit la granulométrie de 5 mm ou de 10 mm, les résultats concordent. La granulométrie n'aurait donc aucun rapport avec l'humidité. La résistivité change avec la grosseur des grains mais le rapport entre les sources reste constant.

Pour terminer, il y a des résultats surprenants pour les deux sources de Reading. Ces deux sources proviennent du même endroit. Leur différence est dans la granulométrie. La source « Reading 2 » contient généralement de plus gros grains en moyenne que la source « Reading 1 ». En faisant le processus de tamisage sur les deux sources, on devrait trouver en fait une seule et unique source, car les deux proviennent du même endroit et ont une granulométrie identique. Donc les résultats de Reading 1 et Reading 2 devraient être similaires pour des granulométries semblables. En ce qui concerne le facteur multiplicatif, les résultats sont comparables. En revanche, pour la comparaison des sources, on retrouve que la source Reading 2 est plus résistive d'un facteur 1.6 environ. Normalement, la valeur obtenue devrait tendre vers 1, car c'est la même source d'anthracite avec une granulométrie semblable. Ce résultat est difficilement explicable pour le moment, mais il est important de le mentionner. Il y a assurément une différence entre les sources Reading 1 et 2.

Conclusion :

Pour conclure cette étude, nous pensons pouvoir affirmer que la résistivité électrique de l'antracite vert est influencée par l'humidité, causée par la neige ou autrement. D'autre part, il est important de noter que la provenance joue un rôle important sur la résistivité électrique initiale avant calcination. La source Centralia est nettement plus résistive que les deux sources de Reading (1 et 2). Il est possible de voir les facteurs de comparaison entre les sources dans le tableau 2. Cette étude a été effectuée le plus précisément possible, et nous croyons que les résultats obtenus sont réalistes. Pour avoir un approfondissement supplémentaire, il serait pertinent d'étudier avec rigueur les sources de Reading 1 et 2 pour voir s'il y a bien une différence. De plus, comme la source Centralia possédait plus d'humidité, une autre étude pourrait être effectuée en élaborant un processus où l'humidité serait équivalente pour chaque source. Ceci permettrait de savoir si le facteur multiplicatif serait encore aussi élevé pour Centralia.