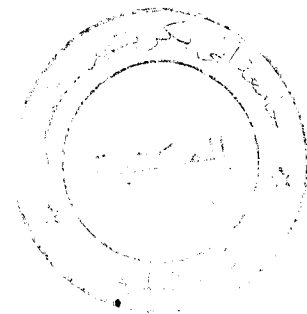


IN/530-4-01/02

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAÏD-TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Projet de Fin d'Etude
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur physicien
Spécialité : Physique des matériaux et caractérisation

Thème :

Etude des caractéristiques structurales macroscopiques et
diélectriques des composites : marne/carbone
Application à la filtration

Présenté par :



Benaïssa Fatima

&



Mahmoudi Ammaria

Soutenu le 28 juin 2008 devant le jury:

Mr. A. K. Merad
Mr. A. Boussaid
Mr. A. Sari

Maître de Conférence
Maître de Conférence
Chargé de Cours

Président
Examineur
Encadreur

Années universitaire : 2007-2008



Dédicace

30 JUIN 2008
3251

Pour leur affectueux encouragement :

A mes très chers parents.

A mes sœurs : Fouzia, Karima, Souâd, Djamila, Khalida et leur mari.

A mes chers neveux : Nassima, Amina, Ismail et Yassmine.

A mes oncles, mes tantes et tous les membres des familles Mahmoudi et Khiter.

A ma collègue de travail : Fatima.

A tous mes amies : Nadjet G., Farida, Faïza, Fatiha, Nadjet M., Rachida et Amina.

A toutes la promotion de 5^{ème} année physique : Amina, Imène, Nadjet B., Rabah et Radouane.

A tous ceux que je porte dans mon cœur.

Ammaria



Dédicace

Je dédie ce travail :

*A*mes chères parents qui m'ont aidé et encouragé pour
réussir dans la vie et les études

*A*mes chères frères : Mustapha, Boumediene, Mohamed

*A*mes chères sœurs : Djamilia, Hayet, Férial

*A*mes grands-mères et mon grand-père

*A*mes oncles, mes tantes et tous les membres des familles
Benaissa et Bakkour

*A*ma collègue de travail : Ammaria

*A*mes amies: Rachida, Amina, Fouzia, Leyla et Fadila

*A*toute la promotion de 5^{ème} année physique : Amina, Imène,
Nadjat, Rabah et Redouane

*F*atima



Remerciements

Tout d'abord louanges à ALLAH, le tout puissant, pour nous avoir donné le courage, la volonté et la patience afin de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Propriétés de la Matière Condensée du département de physique de la faculté des sciences de l'université de Tlemcen, sous la direction de monsieur Sari Abdelhamid.

Nous exprimons notre profonde gratitude à notre encadreur, monsieur Sari Abdelhamid, chargé de cours l'université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'il a consenti tout au long de l'élaboration de ce modeste de travail, ses encouragements et ses précieux conseils.

Nous remercions très sincèrement monsieur Merad A.K., Maître de Conférence à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il nous fait d'assurer la présidence de ce jury.

Nous adressons nos plus vifs remerciements à monsieur Boussaid A., Maître de Conférence, pour l'intérêt qu'il porte à notre travail et d'accepter de le juger.

Enfin nous exprimons nos sincères et profonds remerciements à M^{lle} Baba Fatiha, ingénieur électronicien au Laboratoire des Propriétés de la Matière Condensée, pour son aide et sa disponibilité, pleins d'abnégation et de naturel.

Sommaire

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

Chapitre I : Définitions et propriétés

| | |
|--|---|
| I. Les matériaux composites | 2 |
| I.1. Définition..... | 2 |
| I.1.1. La matrice..... | 2 |
| a) Les matrices organiques..... | 3 |
| b) Les matrices de carbone..... | 3 |
| c) Les matrices métalliques..... | 3 |
| d) Les matrices céramiques..... | 3 |
| I.1.2. Les matériaux de renfort..... | 3 |
| II. Les argiles | 5 |
| II.1. Généralités et définitions..... | 5 |
| II.2. Structure cristalline de la feuille élémentaire..... | 5 |
| II.2.1. Couche tétraédrique..... | 5 |
| II.2.2. Couche octaédrique..... | 5 |
| II.3. Propriétés des argiles..... | 6 |
| II.4. Classification des argiles..... | 6 |
| III. Carbone | 9 |
| III.1. Définition..... | 9 |
| III.2. Caractéristiques principales..... | 9 |
| III.3. Propriétés physiques et chimiques..... | 9 |

Chapitre II : Les Propriétés mécaniques, électriques et de filtration

| | |
|--|----|
| I. Propriétés mécaniques..... | 11 |
| I.1. Essais de dureté..... | 11 |
| a- Essai Brinell..... | 11 |
| b- Essai Vickers..... | 11 |
| c- Essai Rockwell..... | 12 |
| I.2. Essai de flexion..... | 13 |
| I.3. Ténacité et rupture..... | 13 |
| I.3.1 Facteur d'intensité de contrainte..... | 13 |
| I.3.2 Mesure de la ténacité..... | 15 |
| I.3.3 Essai de résilience..... | 16 |



| | |
|---|----|
| I.4. Interactions entre dislocations et joints de grains ou joints de phases..... | 17 |
| I.5. Risques sanitaires, Toxicité..... | 19 |
| I.5.1 Toxicité et réactivité..... | 19 |
| I.6. Recyclage..... | 21 |
| I.7. Les matériaux minéraux..... | 21 |
| I.7.1 Généralités..... | 21 |
| I.7.2 Propriétés générales..... | 22 |
| I.8. Méthodes de mise en œuvre des matériaux minéraux..... | 22 |
| I.9. Propriétés mécaniques des matériaux minéraux..... | 23 |
| I.9.1. Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux minéraux..... | 23 |
| I.9.2. Statistique de Weibull de la rupture fragile..... | 24 |
| I.9.3. Effets de la durée de la sollicitation..... | 24 |
| I.9.4 Effets de la taille des grains..... | 24 |
| I.9.5. Effets du taux de porosité..... | 25 |
| I.10. Céramiques traditionnelles..... | 25 |
| I.11. Céramiques techniques et cermets..... | 25 |
| I.12. Autres matériaux minéraux..... | 26 |
| II. Propriétés électriques..... | 28 |
| II.1 La permittivité complexe..... | 28 |
| II.2 Le modèle de Debye..... | 28 |
| II.2.1 Modèle à un temps de relaxation..... | 29 |
| II.2.2 Généralisation à plusieurs temps de relaxation..... | 30 |
| II.3. Méthodes de mesure..... | 31 |
| II.3.1 En courant continu..... | 31 |
| II.3.2 En courant alternatif..... | 32 |
| - La détection synchrone..... | 32 |
| - Les ponts d'impédance..... | 34 |
| - Caractéristiques Courant-Tension..... | 34 |
| - Diagrammes de Cole et Cole..... | 35 |
| - Loi de Pollak et Geballe..... | 36 |
| II.4. Application des mesures électriques..... | 42 |
| III. Propriétés de filtration..... | 43 |
| III.1. Percolation dans un milieu poreux..... | 43 |
| III.2. Description macroscopique des milieux poreux..... | 46 |
| III.3. Approche phénoménologique de la loi de Darcy..... | 48 |

Chapitre III : Etude expérimentale

| | |
|-------------------|----|
| Introduction..... | 50 |
|-------------------|----|

Partie I :

Etude des propriétés électriques de la marne pure

| | |
|---|----|
| I. déshydratation de la marne..... | 50 |
| II. mesure de la densité d'eau..... | 51 |
| III. mesure de la densité de la marne déshydratée..... | 51 |
| III.1. méthode I..... | 51 |
| III.2. méthode II..... | 52 |
| IV. mesure du retrait en fonction du taux d'humidité initial..... | 53 |
| V. mesure la conductivité électrique..... | 55 |
| VI. mesure de la constante diélectrique..... | 57 |

Partie II :

Etude des propriétés électriques de la marne frittée et possédant des taux initiaux variables de carbone

| | |
|---|----|
| I. Moulage des échantillons (marne+carbone)..... | 61 |
| II. Mesure du retrait après frittage..... | 62 |
| III. Mesure de la constante diélectrique..... | 74 |
| IV. Les diagrammes de Cole et Cole..... | 79 |
| V. Les pertes diélectriques des échantillons..... | 84 |

Partie III :

Propriétés de filtration de la marne frittée

| | |
|--|----|
| I. Mesure de débit des échantillons..... | 89 |
| Interprétation..... | 91 |
| Conclusion générale..... | 92 |

Références



Introduction générale

Introduction générale

Les argiles attirent de plus en plus l'attention des chercheurs en vue de leurs diverses applications. Elles sont très répandues dans la nature. Leurs utilisations sont connues depuis l'antiquité (poteries, céramiques...etc.) et sont les plus anciens matériaux façonnés par l'homme. Leurs variétés et propriétés (plastiques, isolantes, fines, poreuses, absorbantes, gonflantes, ...) ont permis de les utiliser dans différents secteurs tels que les constructions, les cosmétiques, la pharmacie, la métallurgie, la chimie, le traitement des eaux, ...

L'argile, qui fait l'objet de notre travail, est connue sous le nom de marne qui provient de la montagne Rmilia au sud de chlaïda et a été retiré d'une profondeur 23m.

Nous procéderons à des mesures de la constante diélectrique complexe sur nos matériaux ainsi qu'à des essais de filtration. La variation de la porosité est obtenue par un ajout initial de carbone avant frittage.

Notre étude se présente comme suit :

- Dans un premier chapitre, nous exposerons une étude bibliographie sur : les matériaux composites, les argiles et enfin le carbone.
- Le second chapitre est consacré à un rappel théorique des propriétés mécanique, électrique et de filtration.
- Enfin dans un dernier chapitre nous présenterons notre étude expérimentale, subdivisée en trois parties :
 - ✓ 1^{ère} partie : propriétés électriques de la marne pure et crue.
 - ✓ 2^{ème} partie : propriétés électriques de la marne après frittage et avec des taux initiaux de carbone variables.
 - ✓ 3^{ème} partie : propriétés de filtration de la marne frittée et avec des taux initiaux de carbone.
- Nous terminons par une conclusion générale.



Chapitre I :
Définitions et propriétés

Chapitre I :

Définitions et propriétés

I. Les matériaux composites [1]

I.1. Définition :

Un matériau composite est constitué de plusieurs composants élémentaires, dont l'association confère un ensemble de propriétés qu'aucun des composants, pris séparément, ne possède.

Le but que l'on recherche le plus souvent en substituant un matériau composite à un matériau traditionnel, est pour une même rigidité de structure, un gain de masse appréciable.

Un matériau composite est constitué de deux phases :

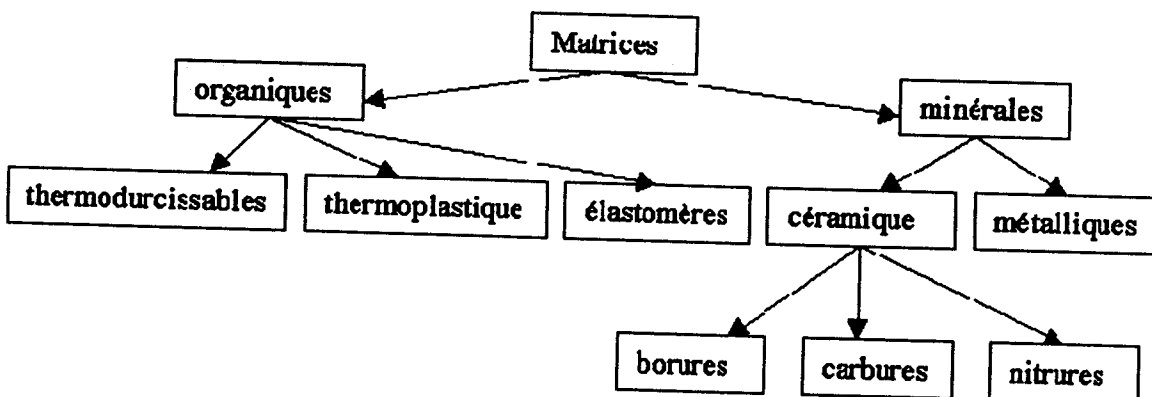
- la matrice.
- le renfort ou la charge.

I.1.1. La matrice :

La matrice a pour rôle de lier les fibres renforts, de répartir les efforts (résistance à la flexion ou à la compression). Elle assure en outre la protection chimique et donne la forme au produit réalisé; pour les composites plastiques, c'est par définition un polymère ou une résine organique.

Le choix de la matrice dépend de l'utilisation à laquelle est destinée le matériau composite.

On distingue donc plusieurs familles de matrices.



a) Les matrices organiques :

Elles se subdivisent en deux groupes.

*** Les matrices thermoplastiques :**

Ce sont des polymères à chaînes linéaires, très répandus et peu coûteux, dont le produit final est destiné à des utilisations de grande diffusion.

*** Les matrices thermodurcissables :**

Ce sont des résines ayant des performances supérieures. En particulier, les résines époxy sont employées à grande échelle en aéronautique. Elles permettent de concevoir des matériaux composites avec de bonnes propriétés mécaniques et utilisables jusqu'à 150-200°C.

b) Les matrices de carbone :

Elles sont constituées de grains de carbone déposés à chaud sur les fibres, colmatant ainsi le vide laissé entre ces dernières.

c) Les matrices métalliques :

Elles présentent plusieurs avantages par rapport aux matrices de carbone :

- des propriétés mécaniques supérieures.
- une gamme d'utilisation en température plus importante.
- une plus grande résistance à l'attaque de certains solvants.

Elles ont aussi des inconvénients :

- leur masse volumique est supérieure à celle d'un polymère classique.
- elles sont plus coûteuses.

d) Les matrices céramiques :

Grâce à leurs propriétés intrinsèques (rigidité, résistance et bonne stabilité chimique), les céramiques sont potentiellement des matériaux capables de servir de matrice. Dans ce cas, les fibres de renfort ont principalement pour objet d'améliorer la ténacité de telles matrices ainsi que leur résistance aux chocs thermiques.

I.1.2 Les matériaux de renfort :

C'est le renfort qui constitue l'armature ou le squelette et qui assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Il est, par définition, de nature filamentaire (fibre minérale ou organique) allant de la particule allongée à la fibre continue, et il est caractérisé par son titre (tex) qui correspond au poids en grammes d'un kilomètre de fil.

La fibre renfort apporte donc toujours la tenue mécanique de la structure composite (tandis que la matrice apporte la forme et la tenue chimique) et peut représenter un taux massique de 20 à 80%.

En général, dans une structure composite (anisotrope), les fibres travaillent bien en traction, mais en comparaison avec les structures métalliques (isotropes), les performances en compression sont moins bonnes et la résistance au cisaillement demeure faible. D'où l'intérêt de les associer en forme pour obtenir une charpente résistante à toutes ces contraintes.

Selon l'orientation des fibres, on définit deux types de matériaux composites :

* Les matériaux composites unidirectionnels.

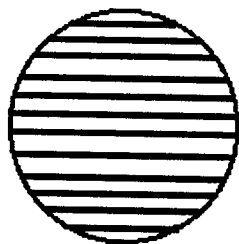
Les fibres sont orientées dans une même direction, la direction principale de contrainte (fils parallèles sans torsion dit "roving" et nappe de fils). Les matériaux sont alors anisotropes, ils ont des propriétés différentes suivant les directions de l'espace.

* Les matériaux composites multidirectionnels.

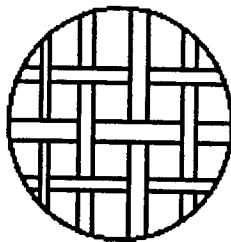
Ils sont préparés à partir des types de fibres suivants :

fils coupés et feutre de fils coupés dit "mat" pour une résistance multidirectionnelle aléatoire.

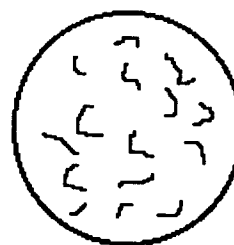
Mat à fibres continues, tissu bi ou tri-directionnel et tresse pour une résistance multidirectionnelle dans une direction privilégiée.



Résistance unidirectionnelle



Résistance dans des directions privilégiées



résistance multidirectionnelle

Les renforts se présentent le plus souvent sous la forme de fibres :

- Fibres de verre (silice...).
- Fibres polymères (Kevlar : coût élevé).
- Fibres de carbones.
- Fibres métalliques (bore...).
- Fibres céramiques.

II. Les argiles :

II.1. Généralités et définitions [2] :

Le terme d'argile peut désigner soit le minéral argileux lui-même, soit une roche composée pour l'essentiel de ces minéraux argileux.

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés, se présentant en très petits cristaux, en plaquettes hexagonales ou parfois en fibres. Leur structure est identifiable par diffraction des rayons X.

Les matériaux argileux, contenant en proportion variable ces minéraux argileux, se retrouvent un peu partout à la surface de la terre. Du fait de leur mode de genèse, qui est le plus souvent la pédogenèse et l'altération d'horizons, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. Les sols en particulier sont des matériaux argileux, dont la minéralogie dépend du climat, de la nature des matériaux sources, de la topographie et de la végétation.

Des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une plus grande pureté. Ces matériaux sont alors utilisés dans de nombreux secteurs d'activités (céramique, porcelaine...).

II.2. Structure cristalline de la feuille élémentaire [3]

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (Figure1).

II.2.1. Couche tétraédrique :

La couche tétraédrique est formée par un enchaînement de petits tétraèdres liés par leurs trois sommets. Au centre de ces tétraèdres on trouve des atomes de Si^{4+} , Al^{3+} ou Fe^{3+} . Les plans de base de chaque tétraèdre sont constitués par des atomes d'oxygène.

II.2.2. Couche octaédrique :

Elle est formée par l'enchaînement d'octaèdres, dont les sommets du motif sont occupés par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles qui forment un assemblage hexagonal compact. Les centres peuvent être occupés par les cations tels que Al^{3+} et Fe^{3+} ou Mg^{2+} et Fe^{2+} . Lorsque deux sites octaédriques adjacents sur trois sont occupés par des cations divalents, la couche est «dioctaédrique», si trois sites adjacents sont occupés par des cations divalents on parle alors de couche «trioctaédrique». Dans les deux cas la neutralité électrique est observée.



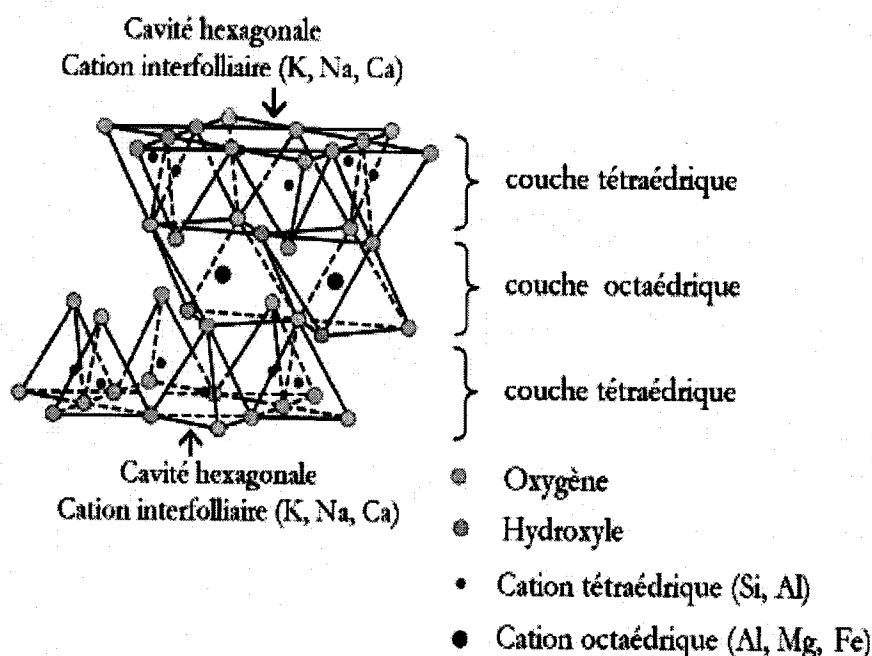


Figure 1 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 [Luckham et Rossi (1999)].

II.3. Propriétés des argiles [4] :

Les propriétés des argiles sont nombreuses, celle-ci peuvent être physique ou chimique. Les plus importantes sont :

- Le gonflement en présence d'un liquide polaire en particuliers l'eau (dans le cas des argiles expansibles) ;
- La déshydratation ;
- La capacité d'échange des cations (CEC) ;
- La capacité d'insertion d'élément, de molécule neutre ou chargés ;
- La densification par des moyens thermique ou mécanique ...

Ces propriétés sont, en grande partie.

II.4. Classification des argiles [3]

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure des feuilles. On distingue ainsi quatre groupes.

1) Minéraux à 7 Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7Å.

2) Minéraux à 10Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10Å.

3) Minéraux à 14Å

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaire. Son épaisseur est d'environ 14Å.

4) Minéraux interstratifiés

L'épaisseur de feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Parmi l'ensemble des argiles citées dans le tableau, les trois familles les plus importantes sont les kaolinites, les illites et les smectites :

i. Kaolinite

Dans le cas de kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédriques et alumineux, de composition $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille. Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets.

ii. Smectites

La structure de la couche octaédrique des smectites, ainsi que la localisation des substitutions, a conduit à une classification de ces minéraux. Ainsi, il existe deux grandes catégories de smectites. Les premières sont dites dioctaédrique du fait de l'occupation de seulement deux sites octaédriques sur trois. Parmi elles, certaines présentent majoritairement des substitutions dans la couche octaédrique (montmorillonite), alors que d'autres sont principalement substituées dans les couches tétraédriques (beidellite). Typiquement, l'ion en site octaédrique est alors l'aluminium, qui est remplacé par des magnésiums ou de fer, alors que le silicium tétraédrique est remplacé par de l'aluminium. Il existe un troisième type de smectite dioctaédrique, possédant essentiellement du fer au degré d'oxydation III dans sa couche octaédrique, remplacé par de l'aluminium ou de magnésium (nontronite). Les autres smectites sont trioctaédriques, car, dans ce cas, tous les sites octaédriques sont occupés. L'ion en site octaédrique est en général le magnésium. Parmi elles, certaines sont caractérisées par des substitutions du magnésium par le lithium dans la couche octaédrique (hectorite), alors que pour d'autres, les substitutions ont principalement lieu dans la couche tétraédrique, où le silicium est remplacé par de l'aluminium (saponite). La localisation des substitutions est un facteur déterminant dans les propriétés d'adsorption des smectites, d'où l'importance de la classification décrite ici. Cependant, la montmorillonite et l'hectorite, dans lesquelles les substitutions ont principalement lieu dans la couche octaédrique, sont les plus répandues dans la nature, et donc les plus souvent étudiées.

iii. Illite :

Comme les smectites, cette famille est aussi un phyllosilicate 2 : 1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espaces interfoliaires



| Feuillet | Diocédriques | Triocédriques |
|--|---|--|
| 1 : 1 | Kaolinite $(Si_4)(Al_4)O_{10}(OH)_8$ | Antigorite $(Si_4)(Mg_3)O_{10}(OH)_8$ |
| | | Berthierines $(Si_{4-x}Al_x)(Mg^{2-}_{6-x}M^{3+}_x)O_{10}(OH)_8$ |
| | Pyrophyllite $(Si_8)(Al_4)O_{10}(OH)_4$ | Talc $(Si_8)(Mg_6)O_{20}(OH)_4$ |
| 2 : 1 | Smectites | |
| | Montmorillonite $(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4M^-_y$ Beidellite $(Si_{8-x}Al_x)Al_4O_{20}(OH)_4M^-_x$ | Hectorite $(Si_8)(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4M^-_y$ Saponite $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M^{3-}_y)O_{20}(OH)_4$ |
| | Illite $(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2-}_y)O_{20}(OH)_4$ K^- $x+y$ | Vermiculites $(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4M^-_x$ |
| | Mica | |
| | Muscovite $(Si_6Al_2)(Al_4)O_{20}(OH)_2K^-_2$ | Phlogopite $(Si_6Al_2)(Mg_6)O_{20}(OH)_2K^-_2$ |
| Margarite $(Si_4Al_4)(Al_4)O_{20}(OH)_2Ca^{2-}_2$ | clintonite $(Si_4Al_2)(Mg_6)O_{20}(OH)_2Ca^{2-}_2$ | |

Tableau 1 : les trois familles les plus importantes des argiles.



III. Carbone [5]:

III.1. Définition :

Le carbone est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole C, de numéro atomique 6, configuration électronique 2-4, et de masse atomique 12,0107.

III.2. Caractéristiques principales :

Le carbone pur existe sous 4 formes (on dit "formes allotropiques du carbone")

*Diamant

- La plus dure des substances naturelles
- Du fait de sa structure tétraédrique
- Créé il y a des milliards d'années

Par la pression des profondeurs

Ils sont remontés à la surface par les volcans

*Graphite

Carbone noir, tendre
Exemple: Mine de crayon

*Charbon amorphe

Suie, résidu de la combustion

*Carbone odorant - fullerène

- Créé artificiellement depuis 1985
- Grosses molécules de 60 à 600 atomes

III.3. Propriétés physiques et chimiques

Le carbone élémentaire existe sous deux formes cristallines allotropiques bien définies: le diamant et le graphite. D'autres formes moins cristallisées sont le carbone végétal et la vapeur noire. Le carbone chimique pur peut être préparé par décomposition thermique de sucre (sucrose) en l'absence d'air.

Les propriétés physiques et chimiques du carbone dépendent de la structure cristalline de l'élément.

| | |
|--|---|
| Etat ordinaire | Solide diamagnétique |
| Température de fusion | 3773 K |
| Température de vaporisation | 5100 K |
| Energie de fusion | N/A kJ/mol |
| Energie de vaporisation | 355.8 kJ/mol |
| Volume molaire | $5.29 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ |
| Electronégativité (Pauling) | 2.55 |
| Chaleur massique | 710 J/ (kg.K) |
| Conductivité électrique | $61 \cdot 10^3 \text{ S/m}$ |
| Conductivité thermique | 129 W/ (m.K) |
| 1 ^{er} Potentiel d'ionisation | 1086.5 kJ/mol |
| 2 ^e Potentiel d'ionisation | 2352.6 kJ/mol |
| 3 ^e Potentiel d'ionisation | 4620.5 kJ/mol |
| 4 ^e Potentiel d'ionisation | 6222.7 kJ/mol |
| 5 ^e Potentiel d'ionisation | 37831.1 kJ/mol |
| 6 ^e Potentiel d'ionisation | 47277.0 kJ/mol |

Tableau2 : propriétés physiques et chimiques de carbone.

Chapitre II :

Les Propriétés mécaniques, électriques et de filtration

Chapitre II :

Les Propriétés mécanique, électrique et de filtration

I. Propriétés mécaniques

I.1 Essais de dureté [6] et aussi [19]

La dureté d'un matériau caractérise sa résistance à la pénétration : un pénétrateur de géométrie connue est appliqué sur la surface du matériau à tester avec une force connue pendant un temps donné. Plus l'empreinte laissée est petite, plus le matériau est dur. Bien que la dureté ne soit pas une propriété simple à définir, les essais de dureté sont très utilisés en raison de leur simplicité de mise en œuvre et de leur caractère peu destructif.

a- Essai Brinell (NF EN 10003-1 à 3)

Le pénétrateur est une bille en acier trempé (dureté HBS) ou en carbure de tungstène (dureté HBW) de diamètre D (mm). L'empreinte est une calotte sphérique de diamètre moyen d (en mm, moyenne de deux diamètres orthogonaux mesurés à l'aide d'un appareil approprié). La charge d'essai F (N) est choisie dans une gamme normalisée adaptée à D et au matériau testé. La dureté est donnée par le rapport de F (en kg-force à l'origine) à la surface de l'empreinte, exprimée sans dimension :

$$\text{HBS ou HBW} = \frac{0,102 \cdot 2F}{\pi D (D - \sqrt{D^2 - d^2})}$$

Pour éviter la déformation et la détérioration de la bille, l'usage de l'essai Brinell est limité aux matériaux tels que $\text{HBS} < 350$ ou $\text{HBW} < 650$.

b- Essai Vickers (NF A03-154 et NF A 03-253)

Le pénétrateur est une pyramide en diamant, à base carrée et d'angle au sommet entre faces opposées égal à 136° . L'empreinte est une pyramide en creux de diagonale moyenne d (en mm, moyenne des deux diagonales du carré de base, mesurées à l'aide d'un appareil optique approprié). La charge d'essai F (N) est choisie dans une gamme normalisée. La dureté est donnée par le rapport de F (en kg-force à l'origine) à la surface latérale de l'empreinte pyramidale, exprimée sans dimension :

$$\text{HV} = 0,102 \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} = 0,189 \frac{F}{d^2}$$

Les duretés Brinell et Vickers donnent des résultats du même ordre, variant de quelques unités pour des matériaux très mous (plomb, matières plastiques, ...) jusqu'à quelques milliers pour les matériaux très durs (céramiques, carbures métalliques, ...).

c- Essai Rockwell (NF EN 10109-1 à 3)

Le pénétrateur est soit une bille en acier trempé, soit un cône en diamant, et la charge d'essai peut prendre plusieurs valeurs (Voir tableau ci-dessous).

| Symbole | Pénétrateur | Charge totale (N) | Amplitude |
|---------|-----------------|-------------------|-----------|
| HRA | Cône diamant | 588,4 | 0-100 |
| HRB | Bille 1,5875 mm | 980,7 | 0-130 |
| HRC | Cône diamant | 1 471 | 0-100 |
| HRD | Cône diamant | 980,7 | 0-100 |
| HRE | Bille 3,175 mm | 980,7 | 0-130 |
| HRF | Bille 1,5875 mm | 588,4 | 0-130 |
| HRG | Bille 1,5875 mm | 1 471 | 0-130 |
| HRH | Bille 3,175 mm | 588,4 | 0-130 |
| HRK | Bille 3,175 mm | 1 471 | 0-130 |
| HRL | Bille 6,350 mm | 588,4 | 0-130 |
| HRM | Bille 6,350 mm | 980,7 | 0-130 |
| HRP | Bille 6,350 mm | 1 471 | 0-130 |
| HRR | Bille 12,70 mm | 588,4 | 0-130 |
| HRS | Bille 12,70 mm | 980,7 | 0-130 |
| HRV | Bille 12,70 mm | 1 471 | 0-130 |

- Le pénétrateur est appliqué sur la surface de la pièce avec une précharge F_0 . Il descend alors à un niveau qui sert d'origine aux mesures de profondeurs ultérieures.

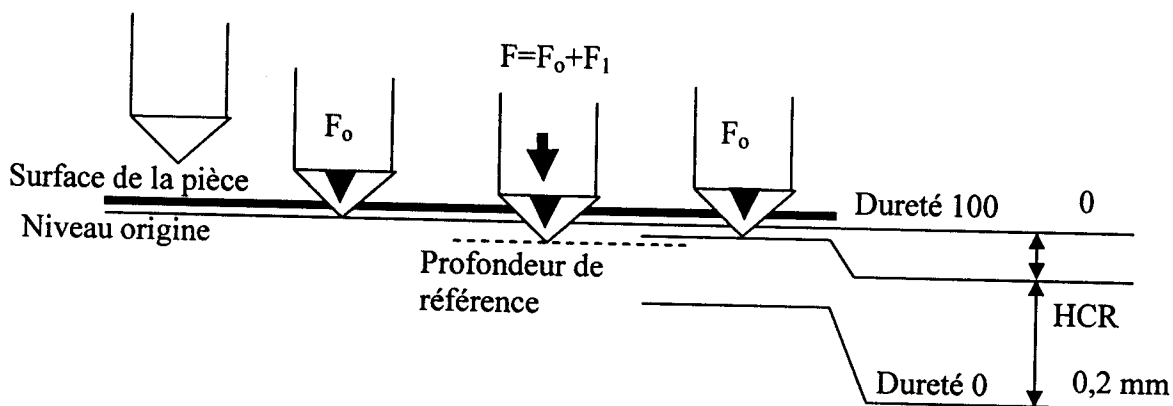


Figure 1 : Schéma des différentes étapes d'exécution d'un essai et définition de la dureté Rockwell C.

- Une surcharge F_1 est appliquée, pour atteindre la valeur de la charge totale d'essai F ; le pénétrateur descend.
- La surcharge est retirée, entraînant une légère remontée du pénétrateur en raison de la disparition d'une partie élastique de la déformation.
- On mesure à l'aide d'un comparateur l'accroissement h de la profondeur de pénétration, entre le début et la fin de l'essai sous précharge F_0 .

La dureté Rockwell, notée HC dans la figure ci-dessus, est un nombre sans dimension compris entre 0 et 100 (ou 130), défini comme le complément de h à une profondeur de référence de 0,2 mm (respectivement 0,26mm) partagée en cent (resp. 130) graduations identiques.

Les échelles A à K sont utilisées pour les métaux, L à V pour les polymères. Des échelles HN et HR sous faibles charges existent également pour tester les produits minces et les revêtements.

I.2 Essai de flexion

Une éprouvette plate (plaque ou tôle) est sollicitée en flexion 3-points ou 4-points entre les appuis d'une machine imposant le déplacement.

La courbe « forcexflèche » enregistrée permet de déduire E et R_e si les proportions de l'éprouvette permettent d'utiliser les formules de la théorie des poutres (approximativement : plus courte distance entre appuis $\geq 5 \times l$ arg eur $\geq 5 \times \text{épaisseur}$).

Compression et flexion sont utilisées pour les matériaux durs et fragiles, pour lesquels la réalisation d'éprouvettes et d'essais de traction es difficile.

I.3 Ténacité et rupture

I.3.1 Facteur d'intensité de contrainte

La rupture finale d'un solide se produit le plus souvent par propagation brutale, sous l'effet de l'énergie élastique emmagasinée, d'une fissure préexistante ou amorcée au cours de la déformation préalable. Par un effet de « focalisation » géométrique, la fissure provoque à son extrémité une violente concentration de contraintes capable de rompre les liaisons atomiques.

La valeur de contrainte critique σ_c suffisante pour provoquer la propagation brutale dépend donc du chargement et de la longueur l de la fissure, de même que de la résistance intrinsèque du matériau à la propagation des fissures.

La grandeur physique pertinente pour en discuter est le facteur d'intensité de contrainte $K = \sigma.Y.\sqrt{\pi l}$; exprimée en $\text{MPa.m}^{1/2}$. σ est ici la contrainte appliquée et Y un facteur géométrique qui dépend des conditions de chargement.

La description analytique des champs de contraintes autour d'une fissure amène à distinguer trois modes fondamentaux de chargement, qui peuvent éventuellement se superposer (figure ci-dessous)

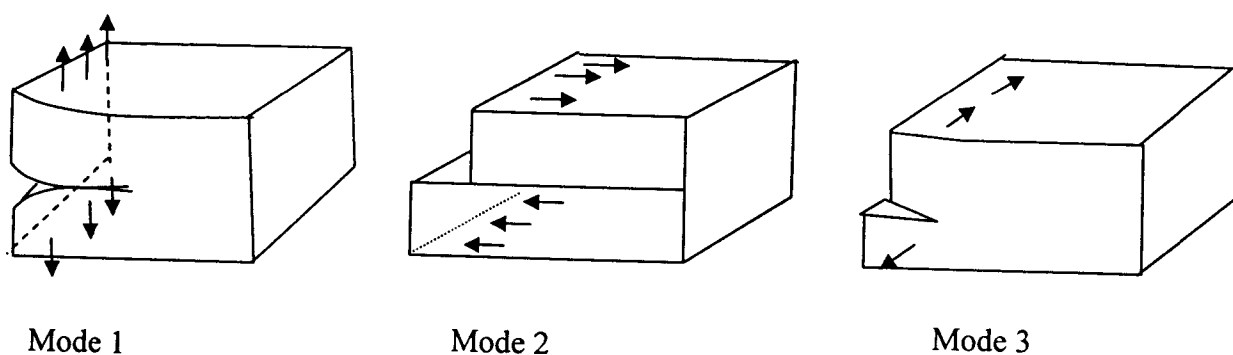


Figure 2 : Les trois modes fondamentaux de propagation de fissure.

En mode 1, pour une fissure dans une plaque mince chargée dans son plan par une contrainte uni axiale uniforme, Y prend la valeur 1.

La valeur en service du facteur d'intensité de contrainte K est à comparer à la valeur critique caractéristique du matériau utilisé :

$$K_c = \sqrt{E \cdot G_c}$$

Où E est le module de Young du matériau et G_c (J/M²) représente l'énergie de la rupture par unité de surface produite. Il existe des valeurs critiques différentes selon le mode de rupture, K_{1c} , K_{2c} , K_{3c} .

En mode 1 pour un matériau fragile, G_c est voisin de 2γ , où γ est l'énergie des surfaces libres créée par la rupture.

En mode 2 et 3, ou pour un matériau ductile, $G_c \gg 2\gamma$ car une quantité importante d'énergie est dissipée lors de la rupture en frottement des surfaces de fracture ou/et en plasticité au voisinage de la point de fissure.

Dans un matériau homogène, les fissures tendent donc toujours à s'orienter spontanément pour se propager en mode 1 selon le plan où s'exerce la plus grande contrainte de traction, pour minimiser l'énergie consommée ; seul K_{1c} présente alors un intérêt pratique.

Le critère de Griffith de propagation brutale de fissure :

$$\sigma \cdot Y \cdot \sqrt{\pi l} \geq K_c$$

Met en évidence un effet de taille qui rend les pièces volumineuses plus sensibles que les petites pièces à la rupture brutale à contrainte appliquée identique, puisqu'il est pratiquement plus probable d'y rencontrer des fissures de grande longueur l pour lesquelles K peut atteindre la valeur critique K_c .

Le facteur géométrique Y peut être évalué de la façon suivante :

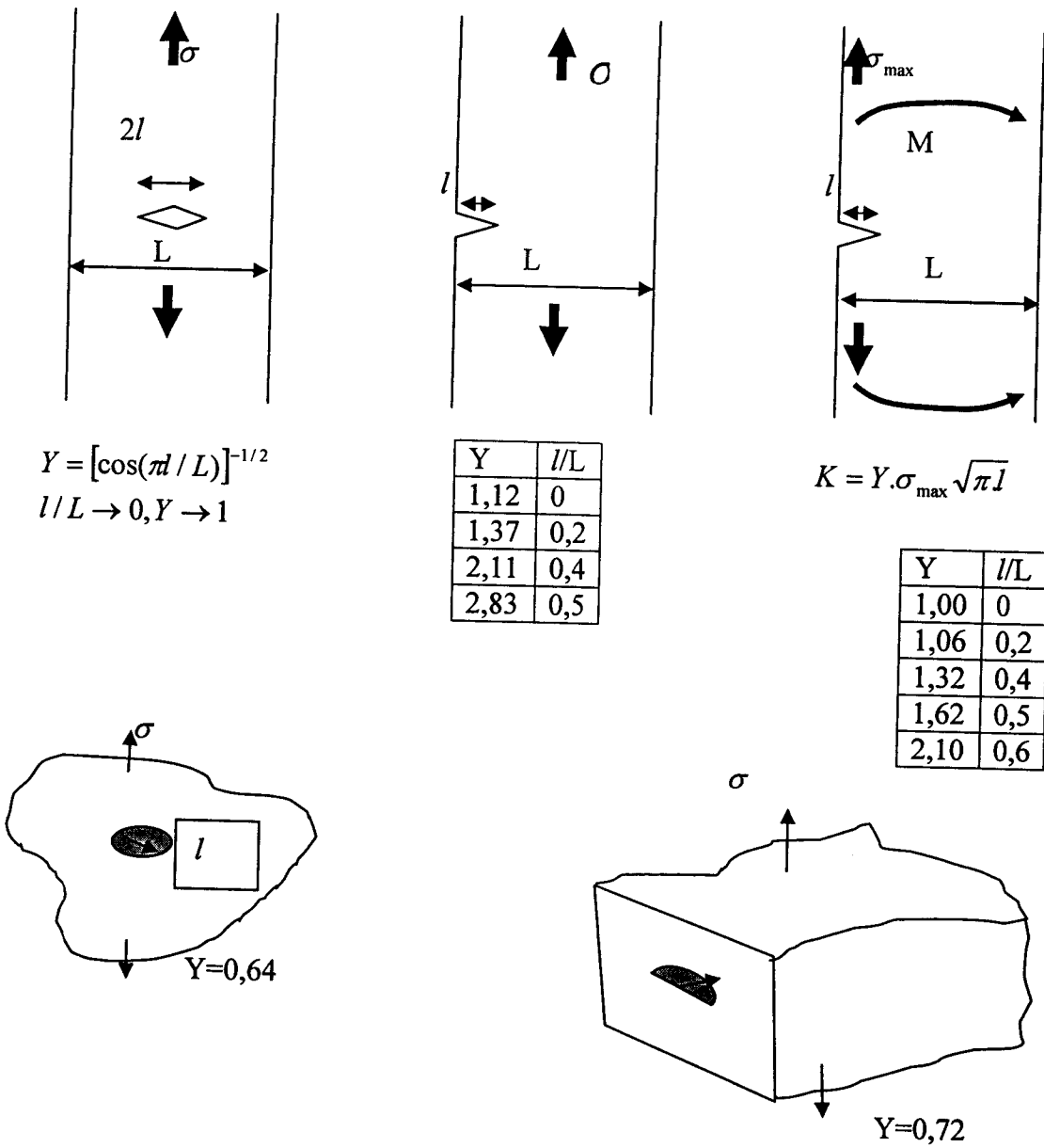


Figure 3 : Valeurs du facteur géométrique Y dans quelques cas typiques de sollicitation de pièces minces (état de contraintes planes) ou massives (déformations planes).

I.3.2 Mesure de la ténacité (NF A 03-180)

La valeur de K_{IC} d'un matériau se détermine grâce à des essais de propagation de fissure sur des éprouvettes particulières dites de traction compacte ou de flexion 3-points.

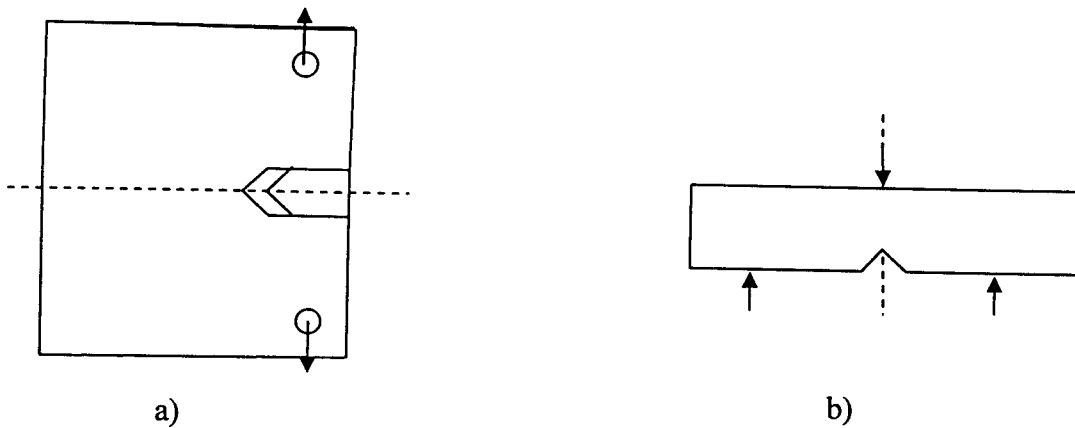


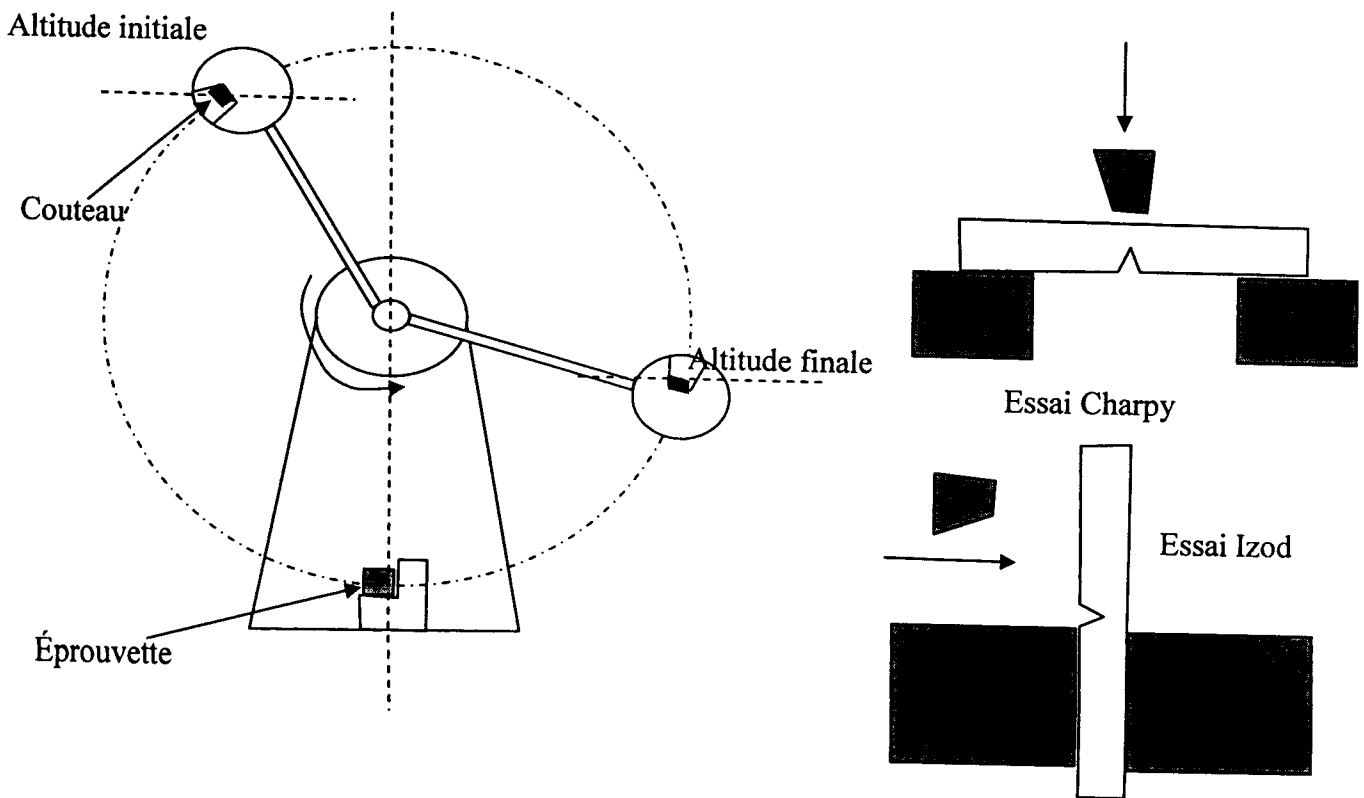
Figure 4 : Schémas des éprouvettes de traction compacte a) et de flexion 3-points b) utilisées pour la détermination de K_{IC} .

Ces éprouvettes doivent être préfiessurées par fatigue en fond d'entaille et avoir une épaisseur minimale de 7,5mm.

Ces essais étant coûteux et de dépouillement complexe, on leur préfère souvent en pratique les essais de résilience.

I.3.3 Essai de résilience

La résilience représente la résistance d'un matériau à la propagation brutale d'une fissure sous l'effet d'un choc. Elle se mesure par l'énergie par unité de section consommée pour la rupture d'une éprouvette, en J/cm^2 . L'essai de résilience le plus couramment pratiqué sur les matériaux métalliques est l'essai Charpy (NF EN 10045), effectué sur un mouton-pendule qui brise en flexion 3-points une éprouvette prismatique à entaille en U ou en V. L'altitude de remontée du pendule, comparée à son altitude de départ, permet de chiffrer facilement l'énergie absorbée lors de la rupture. Le même type d'appareil permet d'effectuer l'essai Izod (NF T 51-911), utilisé autant pour les polymères que pour les métaux, où l'éprouvette entaillée est encastrée en porte-à-faux.



Tout comme la ténacité, la résilience s'accroît avec la ductilité du matériau, la propagation de fissure consommant plus d'énergie du fait de la déformation plastique en pointe de fissure.

Lorsque la température s'abaisse, la plupart des matériaux voient leur ductilité diminuer, et donc également leur résilience.

En particulier, les alliages cubiques centrés, dont les aciers de construction mécanique, présentent souvent une chute assez brutale qui peut s'amorcer des 0°C (voir figure ci-dessus) :

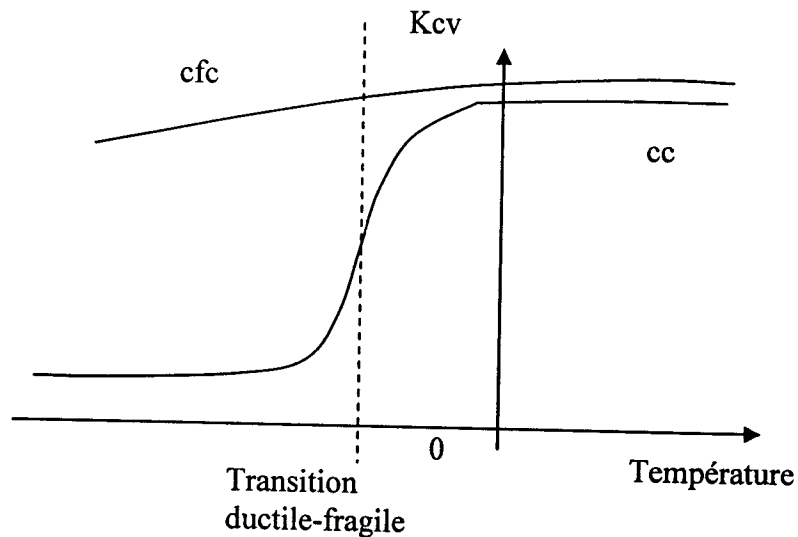


Figure5 : Influence de la température sur la résilience des alliages cfc et cc.

L'addition de nickel dans les aciers fait baisser la température de cette transition ductile-fragile, et permet d'utiliser ces aciers alliés jusqu'à des températures ambiantes basses.

Pour les aciers, des relations empiriques approximatives existent entre la valeur K_{cv} (J/cm^2) de la résilience et la valeur critique du facteur d'intensité de contrainte K_{Ic} ($Mpa.m^{1/2}$) à la température ambiante. Ainsi :

$$K_{Ic} = 13,084(K_{CV})^{1/2}$$

Formule applicable pour les aciers si $9 < K_{CV} < 90 J/cm^2$. De même, si la limite d'élasticité $750 < R_e < 1700 MPa$, $27 < K_{CV} < 150 J/cm^2$ et $95 < K_{Ic} < 270 MPa.m^{1/2}$, on peut utiliser la relation :

$$\left(\frac{K_{Ic}}{R_e}\right)^2 = 0,127\left(4,068\frac{K_{CV}}{R_e} - 0,05\right)$$

I.4 Interactions entre dislocations et joints de grains ou joints de phases

Compte tenu de la discontinuité des plans cristallins, les joints de grains et de phases sont des obstacles infranchissables pour les dislocations. Dans un polycristal, plus les grains sont fins, plus il y a d'obstacles à un déplacement généralisé des dislocations. D'où une élévation de la limite d'élasticité R_e lorsque le diamètre moyen des grains D diminue, suivant la loi de Hall-Petch :

$$R_e = \sigma_o + \frac{K}{\sqrt{D}}$$

Où σ_o est la limite d'élasticité du monocristal du même matériau et K une constante en $\text{MPa.m}^{1/2}$, elle aussi liée au matériau considéré.

Dans le cas de joints de phases cohérents ou semi-cohérents, la continuité de certains plans cristallins peut permettre le cisaillement du joint par des lignes de dislocations. L'obstacle au glissement provient alors des champs de déformations élastiques parfois très intenses qui règnent à proximité du joint. Ces champs interagissent avec le champ de déformations élastiques qui entourent la dislocation, empêchant son libre déplacement (exemple : la martensite dans les aciers).

Dans le tableau ci-dessous nous présentons quelques ordres de grandeurs de caractéristiques mécaniques :

| Matériau | E (Gpa) | σ_o | R_e (MPa) | R_m (MPa) | A (%) | K_{IC} ($\text{MPa.m}^{1/2}$) |
|---|---------|------------|------------------------|-------------|-------|-----------------------------------|
| | | | Matériaux métalliques | | | |
| Al et Alliages | 70-80 | 0,34 | 40-620 | 200-700 | 5-50 | 25-350 |
| Aciers au carbone (trempés) | 200 | 0,29 | 250-1300 | 500-1000 | 20-30 | 50-150 |
| Cu et alliages | 120-150 | 0,34 | 60-900 | 250-1000 | 1-55 | 10-100 |
| Zn et alliages | 105 | 0,25 | 50-450 | 120-350 | 7-40 | 10-130 |
| | | | Matériaux organiques | | | |
| Cellulose | 0,75-4 | 0,4 | 25-50 | 20-55 | 5-100 | 1-3 |
| Résine Epoxyde EP | 3 | 0,40 | 30-100 | 30-120 | 2-10 | 0,5 |
| Polystyrène PS | 3-3,4 | 0,39 | 35-70 | 40-70 | 1-4 | 2 |
| | | | Matériaux Minéraux | | | |
| Alumine Al_2O_3 | 390 | 0,2-0,3 | 5000 | 5000 | 0 | 3,5 |
| Calcaire | 63 | 0,25 | 30-80 | 30-80 | 0 | 0,9 |
| Carbone diamant | 1050 | 0,20 | 5000 | 5000 | 0 | 3-4 |
| Carbure de Silicium SiC | 410-450 | 0,16-0,24 | 2000-10000 | 2000-10000 | 0 | 3 |
| Ciment | 20-40 | 0,22 | 50 | 50 | 0 | 0,2 |
| Glace | 9,1 | 0,36 | 6 | 6 | 0 | 0,12 |
| Granit | 60-80 | 0,25 | 65-150 | 65-150 | 0 | 0,9-2,2 |
| | | | Matériaux inorganiques | | | |
| Nitride de silicium Si_3N_4 | 310-350 | 0,23-0,28 | 1200-8000 | 1200-8000 | 0 | 4-5 |
| Porcelaine | 70 | 0,18 | 350 | 350 | 0 | 1 |
| Silice SiO_2 | 95 | 0,17 | 7200 | 7200 | 0 | 1 |
| Verre ordinaire | 65-75 | 0,18 | 1000-3600 | 1000-3600 | 0 | 0,7-0,8 |
| | | | Matériaux Composites | | | |

| | | | | | | |
|-----------------------|--------|----------|----------|----------|-----|-------|
| Béton | 30-50 | 0,1-0,2 | 20-30 | 50 | 0 | 0,2 |
| EP + fibre de verre | 35-48 | 0,05-0,4 | 100-1200 | 100-1200 | 2-3 | 40-60 |
| EP + fibre de carbone | 70-200 | 0,05-0,4 | 650-1000 | 650-1100 | 1-2 | 30-45 |

I.5 Risques sanitaires, Toxicité

I.5.1 Toxicité et réactivité

La toxicité, la réactivité et les dangers d'explosion ou de feu d'un matériau sont répertoriés et indiqués suivant une convention internationale par un indice HR (Hazard Ratin) variant de 1 à 3 :

- 1= faible
- 2=moyen
- 3=important

La lettre D (Doubt) indique éventuellement que l'indice HR attribué est provisoire en l'absence de renseignements suffisants.

D'une manière générale, c'est à l'état pulvérulent (résidus d'abrasion, matières premières en poudre, etc.) ou fibreux que les matériaux présentent le maximum de risques. En effet, leur grande surface spécifique augmente leur réactivité et augmente les risques d'intrusion dans l'organisme par voie digestive, respiratoire, voire même cutanée.

Pratiquement tous les métaux en poudres peuvent s'enflammer au contact d'une flamme, d'une étincelle ou par réaction avec un oxydant. Certains s'enflamment spontanément à l'air (pyrophoricité), et leurs feux ne doivent pas être combattus par l'eau mais par des poudres inertes (graphite, dolomite, chlorure de sodium, ...). Le transport des matériaux à risque sous forme de poudre faite l'objet donc de réglementations spécifiques indiquées par des codes DOT (Department Of Transportation des Etats-Unis d'Amérique) reconnus au niveau international par les Nations Unies (UN).

Le tableau ci-dessous donne un aperçu de ce classement :

| Matériau | HR | DOT/UN | Risques de Toxicité | Risques de réactivité |
|---|----|------------------------|---|--|
| Al aluminium | 3 | 1309, 1383, 1396 | - Fibrose pulmonaire par inhalation de poudre fine | - Poudre inflammable en mélange avec des chlorures - Inflammation brutale, voir explosion, pour la poudre en mélange avec des oxydes, sulfures ou halocarbones. |
| Al ₂ O ₃ alumine | 2 | (sans risque avéré) | - lésions pulmonaires par inhalation de poudre fine - peut être carcinogène par implantation sous-cutanée. | - réaction exothermique avec des vapeurs d'halocarbones au-dessus de 200 °C, avec dégagement de HCl et de phosgène. |
| Amiante | | 2212, 2590 | - peut être carcinogène - toxique par inhalation (asbestose) | - l'amiante est incombustible |
| C | 1 | (sans | - légèrement toxique | - émet des vapeurs toxiques de |

| | | | | |
|--------------------------------|---|---|--|---|
| carbone | | risque avéré) | <ul style="list-style-type: none"> - par ingestion - toxique par voie sous-cutanée, intraveineuse et intrapéritonéale | CO _x par chauffage à l'air |
| Ciments (chaux+alumine+silice) | | (sans risque avéré – transport en emballage étanche | <ul style="list-style-type: none"> - irritant pour les yeux et la peau - eczéma de contact dû au chrome hexavalent et au cobalt dans les ciments - rhinites provoquées par inhalation de poudre de ciment sec | - sans risque avéré |
| Cu cuivre | 3 | 3 089 | <ul style="list-style-type: none"> - peut être carcinogène et tératogène - modérément toxique par ingestion | - réactions avec Cl, F, certains acides ou oxydants |
| Fe fer | 3 | 3 089 | <ul style="list-style-type: none"> - peut être carcinogène - potentiellement toxique par toutes voies d'assimilation | <ul style="list-style-type: none"> - très réactif sous forme de poudre - réactions avec Cl, F, certains acides ou oxydants. |
| Ni nickel | 3 | 3 089 | <ul style="list-style-type: none"> - Carcinogène et tératogène - poison par ingestion, voies intraveineuse et sous-cutanée - dermatites allergiques, asthme, conjonctivites. | <ul style="list-style-type: none"> - inflammable en poudre fine - catalyseur ; réaction brutale avec H₂, F₂, P, Se, S, certains sels et acides oxydants |
| Pb plomb | 3 | 3 077 | <ul style="list-style-type: none"> - probablement carcinogène et tératogène - poison mortel par ingestion | <ul style="list-style-type: none"> - peut exploser spontanément pendant la cristallisation ou après contact prolongé avec Cu, Zn, et leurs alliages ; - vapeurs toxiques à chaud ; - incompatible avec CS₂. |
| Si silicium | 3 | 1 346 | <ul style="list-style-type: none"> - fraction respirable limitée à 5 mg/m³. | <ul style="list-style-type: none"> - réactions violentes avec les oxydants, les carbonates alcalins, certains sels et halogénures |
| SiO ₂ silice | | Sans risque avéré | <ul style="list-style-type: none"> - irritant pour les yeux et les voies respiratoires - - lésions pulmonaires par inhalation de poudre fine (silicose) - - peut être carcinogène | - sans risque avéré |
| Sn étain | 3 | 3 089 | <ul style="list-style-type: none"> - peut être carcinogène par implantation | <ul style="list-style-type: none"> - inflammable en poudre fine - réaction avec certains sels et acides oxydants |
| Zn zinc | 3 | 1 386, 1 436 | <ul style="list-style-type: none"> - Irritant pour la peau ; - l'ingestion provoque des toux et des | <ul style="list-style-type: none"> - inflammable spontanément en poudre fine à l'air |

| | | | | |
|--|--|--|--|--|
| | | | transpirations ; - impuretés dangereuses (cd, Sb, As, Pb) | - réactions violentes avec les oxydants, les halocarbones, les chlorates, les métaux catalytiques - vapeurs toxiques de ZnO au chauffage. |
|--|--|--|--|--|

Des problèmes de sécurité sont également posés par l'utilisation de nombreux matériaux organiques (ou composites à matrice organique) du fait de leur inflammabilité à l'air, et éventuellement du dégagement de vapeurs toxiques lors de cette combustion. Ces matériaux sont classés en :

- M0=incombustible ;
- M1=non inflammable ;
- M2=difficilement inflammable ;
- M3=moyennement inflammable ;
- M4=facilement inflammable ;
- M5=très facilement inflammable

Par ailleurs, même à la température ambiante, certains polymères de synthèse dégagent des composés volatils toxiques en se dégradant progressivement.

I.6 Recyclage

Compte tenu de la stabilité physique et chimique, après leur élaboration, les céramiques, bétons et ciments sont très peu recyclables et leurs déchets valorisables presque uniquement comme remblais.

En revanche, malgré leur faible coût spécifique, les verres minéraux sont recyclés à 70 à 80 %, sous forme de calcin (verre concassé) réintroduit dans les fours de verrerie pour les verres sodocalciques de qualité courante, pour un gain en temps de cycle d'élaboration et une diminution des émissions polluantes.

I.7 Les matériaux minéraux

I.7.1 Généralités

La cohésion des matériaux minéraux est assurée par des liaisons fortes, ioniques ou covalentes, comportant dans certains cas un caractère métallique. La nature des liaisons conditionne en grande partie les propriétés de ces matériaux, de même que leurs conditions d'élaboration.

Les différentes sous-classes de matériaux minéraux comprennent les verres minéraux, les céramiques techniques, ioniques ou covalentes, les carbones et graphites, les céramiques traditionnelles, les ciments et plâtres.

En dehors de leur dénomination chimique ou commerciale, il n'existe pas de système normalisé de désignation des matériaux minéraux.

I.7.2 Propriétés générales

Les matériaux minéraux sont constitués de composés d'éléments non métalliques avec d'autres éléments non métalliques ou métalliques : fréquemment des oxydes, mais aussi des carbones, nitrures, borures ou des composés plus complexe. Ceci explique qu'on y trouve des liaisons allant d'un caractère purement covalent (C (diamant), Si, Ge, GeAs ...) à un caractère purement ionique (NaCl, MO, Al_2O_3 ...)

En passant par un caractère mixte (SiO_2 ...).

Bien qu'on y rencontre des matériaux supraconducteurs, l'absence d'électrons libres fait de la plupart des minéraux de mauvais conducteurs de l'électricité et de la chaleur. Ils sont fréquemment utilisés comme isolants thermiques ou électriques. Les liaisons étant particulièrement stables et fortes, les minéraux ont souvent des températures de fusion élevées et une grande inertie chimique. D'où leurs applications dans les matériaux réfractaires.

Pour les mêmes raisons, leur module de Young est en général élevé. Le caractère localisé des liaisons rend les dislocations des cristaux minéraux très difficiles à se déplacer par glissement : les minéraux ont donc un comportement dur et fragile, sans aucune capacité de déformation plastique, sauf au voisinage immédiat de leur température de fusion. On en tire parti en les utilisant comme abrasifs, comme outil de coupe ou dans des pièces devant résister à l'usure.

I.8 Méthodes de mise en œuvre des matériaux minéraux

A l'exception des verres qui sont élaborés et mis en forme par fusion, le procédé le plus général pour l'obtention de pièces massives en céramiques est le frittage (utilisé également pour des poudres métalliques). Il s'agit du soudage progressif de grains de poudres sous l'effet conjoint de la pression de contact et de la température.

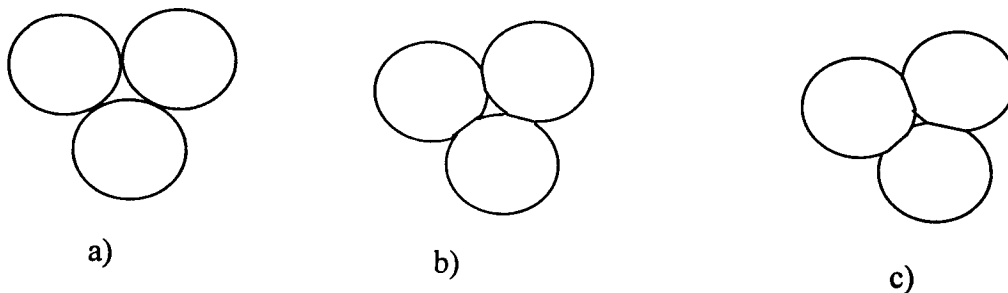


Figure 6 : Succession schématique des différentes étapes du frittage de grains de poudre :
 a) compression initiale ; b) apparition de cols soudés entre eux ; c) fermeture et élimination des porosités résiduelles.

Les étapes sont les suivantes :

- Agglomérés à l'aide d'un liant (polymère visqueux), les grains de poudre sont compactés dans une pré-forme.
- Ce comprimé est porté à haute température (au moins $0,6 T_F$). Le liant est éliminé par pyrolyse et/ou évaporation. La minimisation des énergies de surface et d'interface provoque par diffusion volumique et superficielle l'apparition de « cols » entre les particules.

- La porosité est d'abord interconnectée et ouverte. Lorsque le maintien est prolongé, les cavités résiduelles s'isolent et se réduisent de plus en plus par diffusion des lacunes vers l'intérieur du solide et surtout dans les joints de grains.
- Des porosités résiduelles subsistent fréquemment dans les matériaux frittés. Elles sont caractérisées par leur taille et leur fraction volumique. Une porosité résiduelle ouverte permet d'obtenir des matériaux poreux perméables (filtres métalliques, verres poreux ...); une porosité fermée permet d'obtenir des matériaux de masse volumique apparente plus faible que le matériau massif correspondant.
- Un recuit de quelques heures permet d'obtenir une densification complète avec des poudres métalliques, au-delà de 95 % avec des poudres céramiques. Elle est d'autant plus rapide que la température est élevée.
- L'application d'une compression uniaxiale (frittage sous charge) ou triaxiale (Hot Isostatic Pressing – HIP – ou Compression Isostatique à Chaud – CIC) pendant le recuit accélère le frittage.
- L'addition de petites quantités (<1 %) d'un constituant minoritaire peut faire apparaître une phase liquide au joints de grains, qui favorisent le frittage grâce à une diffusion plus rapide dans le liquide (frittage avec phase liquide). Au refroidissement, dans les poudres minérales, une phase amorphe se forme alors aux joints des grains. En pratique, la teneur en impuretés de la poudre commande l'épaisseur de cette interphase.
- On constate cependant que le frittage d'un matériau de haute pureté est fréquemment plus facile que le frittage réactionnel d'un mélange qui fait apparaître une nouvelle phase solide.
- Le processus de frittage s'accompagne d'un taux de réduction volumique très important (plusieurs dizaines de % par rapport au volume du comprimé initial).

I.9 Propriétés mécaniques des matériaux minéraux

I.9.1 Caractérisation des propriétés mécaniques des matériaux minéraux

Le comportement intrinsèquement fragile des minéraux est amplifié par la présence de microfissures ou de porosités résiduelles dues à l'élaboration par frittage. Leur ténacité est faible, de l'ordre de $K_{IC(\text{minéral})} \approx K_{IC(\text{métal})} / 50$. La taille des défauts (pores, décohésions de joints de grains, ...) étant très liée à la taille des grains, celle-ci est un paramètre fondamental de la tenue mécanique d'une céramique, avec le taux de porosité résiduel P.

La fragilité rend le plus souvent impossible la mesure directe des caractéristiques mécaniques en traction ($R_e \cong R_m, A\% \cong 0$). Les essais mécaniques le plus souvent pratiqués sont :

- L'essai de compression : la rupture provenant dans ce cas de la propagation stable de multiples fissures, la contrainte limite R_{mc} (quand celle-ci est mesurable) :

$$R_{mc} \approx 15.R_m \quad (12,1)$$
- L'essai de flexion 3-points : la contrainte appliquée varie linéairement dans une section de l'échantillon depuis la compression pure jusqu'à la traction pure. La région qui subit la contrainte de traction maximale étant uniquement la zone la plus étirée, la valeur de contrainte limite qui s'en déduit, appelée module de rupture σ_R , est nettement supérieure à la limite de rupture en traction R_m : $\sigma_R \approx 1,7.R_m$.

I.9.5 Effets du taux de porosité

La fraction volumique de porosités résiduelles P d'un matériau minéral réduit naturellement sa masse volumique apparente ρ par rapport à celle ρ_o du même matériau à l'état massif :

$$\rho = \rho_o(1 - P).$$

Les propriétés mécaniques, très dépendantes des détails microstructuraux, évoluent de manière moins évidente avec P ; des relations empiriques permettent de décrire approximativement l'évolution du module de Young E (relation de MCKenzie) :

$$E = E_o(1 - 1,9P + 0,9P^2),$$

Où la résistance à la traction : $R_{mt} = R_{mto} \cdot e^{-nP}$

Avec $4 \leq n \leq 7$ pour la majorité des matériaux céramiques.

I.10 Céramiques traditionnelles

D'origine très ancienne, leurs composants sont essentiellement de multiples oxydes et hydroxydes naturels.

- L'argile (alumino-silicate hydraté $Al_2Si_2O_5(OH)_4$) est le constituant de base sous forme de micro-cristaux en feuillets accolés par interposition de films d'eau. Elle apporte l'aptitude au formage en pâte plastique à saturation d'eau, et perd cette eau au séchage et à la cuisson.
- La silice, sous forme de petites particules de quartz cristallin, stables pendant la cuisson, limite le retrait de frittage.
- Les feldspaths ou fondants, donnent à la cuisson une phase vitreuse à bas point de fusion, qui cimente les particules de quartz et de l'argile et diminue la porosité de frittage.

Leur structure est donc complexe, comprenant plusieurs phases cristallines et vitreuses en proportions variables selon la composition et la température de cuisson. Après hydratation et formage plastique, leur mise en œuvre comporte un séchage (perte de l'eau liquide interposée entre les particules), puis une cuisson au cours de laquelle s'effectuent la céramisation, déshydratation irréversible (perte de l'eau de constitution chimique des alumino-silicate), puis le frittage.

I.11 Céramiques techniques et cermets

Ce sont des composés non hydratés au cours de leur mise en œuvre, comportant essentiellement des oxydes, des carbures et nitrures. Les pièces sont élaborées par frittage de poudres obtenues par voie chimique sèche ou aqueuse. L'addition d'un élément métallique en quantité suffisante permet d'obtenir des cermets composés-composites où les particules minérales sont liées par une phase métallique.

Les céramiques techniques trouvent de multiples emplois dans :

- des applications réfractaires ;
- des applications mécaniques ;
- des applications thermo-mécaniques ;
- des applications électriques et électroniques ;
- des applications chimiques et biomédicales.

Comme pour tous les matériaux minéraux, leur faible ténacité est leur propriété la plus critique. Une amélioration sensible de cette ténacité peut être obtenue par différentes méthodes :

- granulométrie de poudres plus fines, voire bimodale, pour réduire la taille des porosités résiduelles et des défauts critiques ;
- Frittage prolongé jusqu'à un stade avancé, pour réduire le taux de porosités résiduelles ;
- Microstructure polyphasée favorisant la multifissuration et le branchement de fissures, qui consomme plus d'énergie de propagation qu'une fissure unique. Cette méthode trouve son aboutissement dans les composites céramique-céramique ou les mousses céramiques et minérales ;
- Microstructure polyphasée exploitant certaines particularités de transformations de phases sous contraintes : par exemple, dans l'alumine renforcée par 10 à 15 % de zircone, des particules de zircone subissent une transformation de phase (tétragonale → monoclinique) sous contrainte, avec une augmentation de volume de 5 à 9 % qui consomme de l'énergie et tend à mettre en compression les pointes de fissures, d'où une meilleure ténacité.

I.12 Autres matériaux minéraux

- Graphite et carbone (« céramiques noires ») : outre sa structure cubique diamant, le carbone peut aussi plus couramment cristalliser avec la structure hexagonale du graphite, aux propriétés très anisotropes. Le graphite est traditionnellement obtenu à partir de particules de coke de pétrole ou de charbon agglomérées par du brai ou du goudron. Après compactage et pyrolyse des éléments volatils vers 900°C, un frittage entre 2600 et 3000 °C permet d'obtenir un graphite plus ou moins compact à grains de l'ordre du micromètre. On peut également obtenir un matériau graphite par caquage d'hydrocarbure et dépôt en phase vapeur, ou pyrolyse d'une préforme polymère ; il est alors appelé carbone vitreux en raison de ses multiples fautes d'empilement et de sa très faible taille de grain ; il est moins sensible à l'oxydation.
Les applications du graphite sont liées à sa bonne conductivité thermique et électrique, à sa bonne tenue à haute température (en atmosphère réductrice) et à ses bonnes propriétés tribologiques.
- Ciments : Les ciments acquièrent leur résistance mécanique par une réaction chimique avec l'eau, dont les produits leur confèrent leur cohérence en cristallisant. Le ciment Portland est obtenu par calcination à 1500°C de calcaire et d'argile, qui donne des silicates et aluminosilicates de calcium oxydés. En présence d'eau, les réactions d'hydratation des constituants conduisent à la prise, puis au durcissement du ciment par formation d'un gel constitué d'aiguilles enchevêtrées de tri-hydrate de silice tricalcique.
Leurs propriétés font utiliser abondamment les ciments comme liants hydrauliques de base en génie civil, surtout actuellement sous forme de mortier et de béton, matériaux composites où le ciment constitue la matrice qui enrobe des granulas rocheux de calibres divers.
- Plâtre, il est obtenu par déshydratation à chaud du gypse ($\text{CaSO}_4, \text{H}_2\text{O}$). Le mélange d'eau à la poudre déshydratée provoque la réaction inverse de cristallisation de gypse, qui conduit à un produit solide.
- Roches : les roches de l'écorce terrestre, bien que d'origine naturelle, sont des matériaux minéraux, à grande stabilité chimique, abondamment utilisées en génie

civil. Leurs constituants (argile, silice, feldspath) sont analogues à ceux des céramiques traditionnelles, en y ajoutant le carbonate de calcium (CaCO_3) des roches calcaires. L'élaboration de « roches synthétiques » est envisagée pour le stockage de longue durée des déchets nucléaires.

Outre les minéraux évoqués ci-dessus, le génie civil utilise abondamment d'autres types de matériaux : métaux, polymères et surtout composites comme le bois.

- Glace : Forme solide de l'eau, cristallisée avec un réseau hexagonal dans lequel les molécules d'eau sont liées par des liaisons hydrogène, la glace possède les propriétés typiques d'une céramique. Dans ces conditions habituelles d'existence à la surface de la terre, la proximité de sa température de fusion lui permet de se déformer par fluage.

| Type de matériau minéral | Masse vol. (Mg/m^3) | Temp. De fusion ou de ramollissement ($^{\circ}\text{C}$) | Conductivité thermique (W/m.K) | Coefficient de dilatation linéaire ($10^{-6}/\text{K}$) | Module de Young (Gpa) E | Résistance à la compression (MPa) K | Module de rupture (MPa) | Ténacité ($\text{MPa.m}^{1/2}$) K |
|--------------------------|--------------------------------|---|---|---|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Graphite industriel | 1,5-1,8 | 3660-3830 | 80-240 | 1-12 | 4-15 | 50-350 | 24-50 | 1-2 |
| Carbone vitreux | 1,4-2,2 | 3660-3830 | 4-242 | 0,2-5 | 4-30 | 12-300 | 3-100 | 0,4-2,3 |
| Ciment Potland | 1,9-2 | 930-1230 | 0,2-1,1 | 10-15 | 14-28 | 20-60 | 2-5 | 0,2-2,1 |
| Plâtre | 1,2-1,7 | - | 0,4-0,6 | 8-10 | 4,5-8 | 14-20 | 3-8 | 0,01-0,02 |
| Calcaire | 2,5-2,7 | 1500-1600 | 1,2-2,2 | 4-24 | 54-80 | 700-2200 | 25-85 | 0,6-1,2 |
| Granit | 2,6 | 1500-1900 | 1,7-4 | 5-22 | 51-72 | 2000-3000 | 20-60 | 0,9-2,2 |
| Glace | 0,92-0,93 | 0 | 2-3 | 50-60 | 9,1-9,2 | 10-18 | 6-7 | 0,014-0,08 |

II. Propriétés électriques

II.1 La permittivité complexe [7]

Les mesures de permittivité complexe permettent de rendre compte de façon plus approfondie que les mesures de conductivité d.c. de l'importance relative des interactions porteurs-sites du réseau.

La partie réelle (ou constante diélectrique) donne une mesure des mécanismes de polarisation et de relaxation des porteurs, tandis que la partie imaginaire, traduit les pertes diélectriques et donne une mesure (à un coefficient près) de la faculté de se mouvoir qu'ont ces porteurs.

Lorsqu'on applique un champ électrique alternatif $E = E_0 e^{j\omega t}$ à un milieu ; ce champ induit un déplacement électrique lié à E par la relation $D = \varepsilon^* E$ où ε^* représente la permittivité du milieu.

Le vecteur déplacement D n'est pas en général colinéaire au champ appliqué ; il subit un déphasage θ à l'intérieur du diélectrique. Il en résulte que ε^* est une quantité complexe : $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$. (1)

Soit δ l'angle de perte. Il est lié aux composantes de la permittivité par $\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$. On peut remarquer que $\delta = -\theta$.

En posant ε_0 égale au constant diélectrique du vide, la relation complexe, ci-dessus, donnant ε^* s'écrit :

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (2)$$

Où ε_r^* est la permittivité complexe relative, ε_r' le constant diélectrique du milieu et ou ε_r'' caractérise les pertes diélectriques (relative) du milieu :

$$\varepsilon_r^* = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0}, \quad \varepsilon_r' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \quad \text{et} \quad \varepsilon_r'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} \quad (3)$$

Généralement, pour la plupart des milieux, ε^* dépend de la fréquence. Si une tension V est appliquée aux bornes d'un diélectrique ; le courant produit sera composé d'une partie imaginaire (i_{\perp}) et d'une partie réelle (i_0).

On peut poser :

$$i = i_0 + ji_{\perp} \quad (4)$$

Où (i_0) est la composante du courant en phase avec la tension et (i_{\perp}) est la composante en quadrature de phase avec la tension.

$$i = \frac{V}{(1/j\omega C)}, \quad (5)$$

$$i = j\omega(\varepsilon_r^* C_0)V$$

Où C est la capacité du milieu, et C_0 est la capacité inter électrode sans la présence du diélectrique (vide ε_0) puisque ε_r^* est une valeur complexe définie par (2), les relations (5) donnent :

$$i = j\omega(C_0\varepsilon_r' - jC_0\varepsilon_r'')V \quad (6)$$

$$i = j\omega C_0\varepsilon_r''V + j\omega C_0\varepsilon_r'V$$

De cette relation que l'on identifie à (4), on déduit l'angle de déphasage (δ) entre i_0 et i_{\perp} :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{i_0}{i_1} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (7)$$

On peut définir, aussi, la perte diélectrique relative ε'' :

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega}, \quad (8)$$

Où σ est la conductivité électrique ; $\sigma = 1/\rho$ (ρ la résistivité du milieu).

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \cdot \frac{1}{(\varepsilon' k_0)} = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon'}, \quad (9)$$

$$\text{Où } \operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\rho \varepsilon' \omega}. \quad (10)$$

On peut définir le temps de relaxation diélectrique τ par :

$$\tau = \rho \varepsilon' = \frac{1}{\omega \operatorname{tg} \delta}. \quad (11)$$

Nous appellerons ε_{HF} toute valeur limite inférieure de ε' et nous désignerons par ε_s la constante diélectrique statique, valeur de ε' aux plus basses fréquences de mesure.

II.2 Le modèle de Debye

II.2.1 Modèle à un temps de relaxation.

Il est possible d'exprimer la relation entre l'induction D et le champ E sous une autre forme. Appliquons une impulsion de champ $E(\theta)$ pendant l'intervalle de temps compris entre θ et $\theta + d\theta$. Il en résulte un vecteur induction qui persistera au temps $t > \theta + d\theta$ en fonction de $E(\theta)$:

$$D(t - \theta) = E(\theta) \alpha(t - \theta) d\theta \quad \text{pour } t > \theta + d\theta \quad (12)$$

$\alpha(t - \theta)$ est une fonction décroissante tendant vers zéro lorsque t tend vers l'infini.

L'expérience montre que l'induction D comporte une partie qui peut suivre le champ instantanément et que l'on pose égale à $\varepsilon_\infty E(\theta)$ ainsi $D(t - \theta)$ prend la forme :

$$D(t - \theta) = \varepsilon_\infty E(\theta) + E(\theta) \alpha \theta d\theta \quad \text{pour } \theta < t < \theta + d\theta \quad (13)$$

Supposons maintenant qu'à un moment ultérieur θ' et durant un temps $d\theta'$ on applique un autre champ $E(\theta')$. Conformément au principe de superposition, il faudra ajouter les deux inductions $D(t - \theta')$ et $D(t - \theta)$. On applique alors ce principe à un champ $E(t)$ permanent à partir de $t = 0$.

$$D(t) = \varepsilon_\infty E(t) + \int_0^t E(\theta) \alpha(t - \theta) d\theta. \quad (14)$$

Cette relation peut être appliquée à un champ sinusoïdal :

$$E = E_0 e^{-j\omega t}$$

donc

(15)

$$D(t) = \varepsilon_\infty E_0 e^{-j\omega t} + \int_0^t E_0 e^{-j\omega \theta} \alpha(t - \theta) d\theta$$

Étudions le régime forcé, c'est-à-dire à un temps t suffisamment grand pour que le régime transitoire ait disparu.

Faisons ainsi tendre t vers l'infini :

$$D(t) - \varepsilon_{\infty} E_0 e^{-j\omega t} = \int_0^{\infty} E_0 e^{j\omega\theta} \alpha(t-\theta) d\theta \quad (16)$$

En posant $x = t - \theta$

$$D(t) - \varepsilon_{\infty} E_0 e^{-j\omega t} = E_0 e^{-j\omega t} \int_0^{\infty} \alpha(x) e^{j\omega x} dx \quad (17)$$

$$\text{Posons } D(t) = D_0 e^{-j\omega t} = \varepsilon^* E_0 e^{-j\omega t} \quad (18)$$

En simplifiant par $e^{-j\omega t}$ on obtient :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \int_0^{\infty} \alpha(x) e^{j\omega x} dx \quad (19)$$

Debye a proposé pour α une fonction exponentielle du temps :

$$\alpha(t) = \alpha(0) e^{-t/\tau} \quad (20)$$

Faisant intervenir un temps de relaxation τ . En utilisant la relation donnant ε^* , ci-dessus, on obtient après intégration :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\alpha(0)}{\frac{1}{\tau} - j\omega} \quad (21)$$

Pour $\omega = 0$ alors $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_s$, soit $\varepsilon_s = \varepsilon_{\infty} + \tau\alpha(0)$. (22)

Ainsi nous avons la formule de Debye :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 - j\omega\tau} \quad (23)$$

Dans laquelle on sépare la partie réelle et la partie imaginaire et identifiant avec l'équation (1), on obtient :

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (24)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

II.2.2 Généralisation à plusieurs temps de relaxation

On peut considérer un ensemble de temps de relaxation « sans interaction entre eux » : donc pour lesquels on peut appliquer le principe de superposition.

D'après les équations (20) et (22), on peut alors écrire :

$$\alpha(t) = \int_0^{\infty} \frac{e^{-t/\tau} Y(\tau)}{\tau} d\tau \quad (25)$$

Expression dans laquelle $Y(\tau)$ peut être considérée comme une fonction décrivant la distribution des temps de relaxation.

En utilisant cette forme de $\alpha(t)$ dans l'équation (19) :

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \int_0^{\infty} dx e^{j\omega x} \int_0^{\infty} \frac{d\tau}{\tau} e^{-x/\tau} Y(\tau) = \int_0^{\infty} \frac{d\tau}{\tau} Y(\tau) \int_0^{\infty} e^{-(\frac{1}{2} - j\omega)x} dx \quad (26)$$

On obtient finalement :

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \int_0^\infty \frac{Y(\tau)}{1 - j\omega\tau} d\tau \quad (27)$$

Où en séparant la partie réelle de la partie imaginaire :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \frac{Y(\tau)}{1 + \omega^2\tau^2} d\tau$$

$$\varepsilon''(\omega) = \int_0^\infty \frac{Y(\tau)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} d\tau \quad (28)$$

Pour une discussion détaillée, il est essentiel de connaître la fonction $Y(\tau)$; cependant $Y(\tau)$ est toujours positive et $\varepsilon''(\omega)$ peut être considérée comme la superposition de courbes de Debye avec des maxima à des positions différentes. Dans le cas d'une répartition de temps de relaxation entre deux valeurs τ_1 et τ_2 suffisamment différent $Y(\tau)$ si on admet pour $Y(\tau)$ une loi de proportionnalité en τ^{-1} alors :

$$\varepsilon''(\omega) \propto \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \frac{d\tau}{\tau} = \text{Arctg}(\omega\tau_2) - \text{Arctg}(\omega\tau_1).$$

En étudiant $\varepsilon''(\omega)$ à une pulsation telle que $\frac{1}{\tau_2} \ll \omega \ll \frac{1}{\tau_1}$, on peut constater que $\varepsilon''(\omega)$ ne dépend pratiquement pas de ω ce qui correspond pour la plage de fréquence considérée au résultat obtenu par un mécanisme de perte d'énergie analogue au type de Debye avec une large distribution de temps de relaxation.

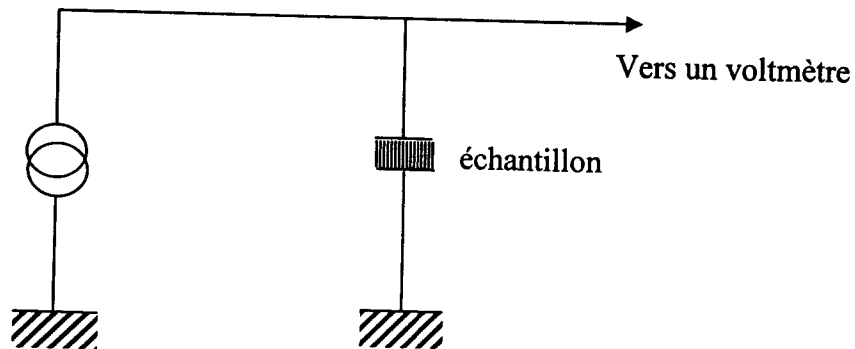
II.3 Méthodes de mesure

II.3.1 En courant continu (d.c.)

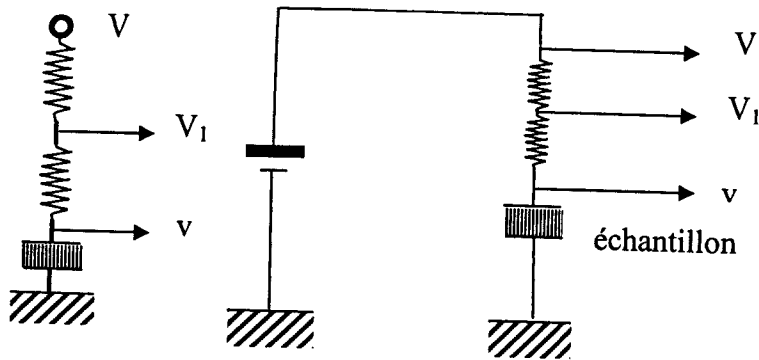
Mesure des caractéristiques courant tension.

Pour obtenir la famille des caractéristiques I-V à différentes températures, on utilise les montages suivants :

- Montage avec source de courant



- Montage avec standard de tension



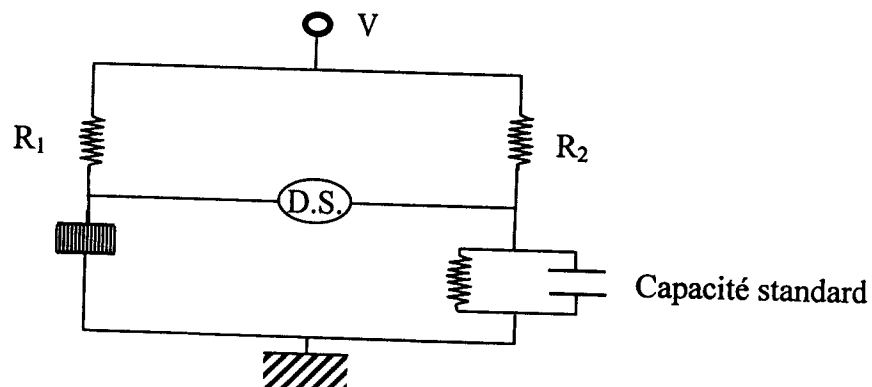
II.3.2 En courant alternatif (A.C.) :

Mesure des composantes en phase et en quadrature de phase en fonction de la fréquence du signal appliqué.

*La détection synchrone

On peut utiliser une détection synchrone double phase couplée avec un préamplificateur sélectif pour déterminer simultanément les niveaux des composantes en phase et en quadrature du signal recueilli après l'échantillon testé.

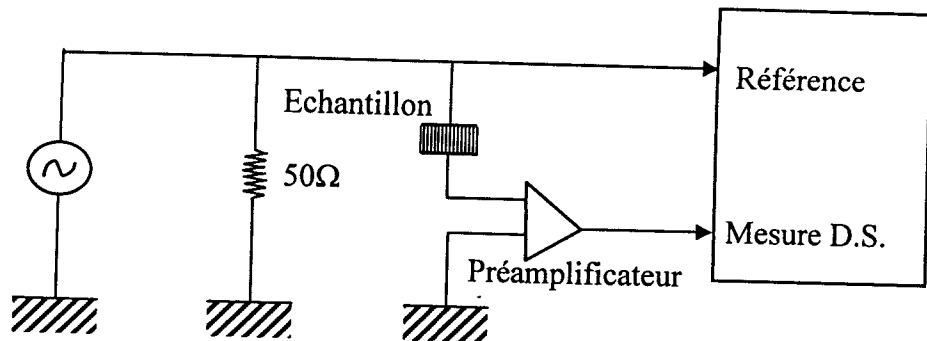
-Tout d'abord, un montage simple en pont.



Dans ce montage, la détection synchrone est utilisée en détecteur d'équilibre du pont. Les effets parasites éventuels dus aux liaisons sont éliminés en procédant par substitution. Une fois l'équilibre réalisé avec l'échantillon, on lui substitue une résistance et une capacité étalonnées montées en parallèle. Les résultats sont obtenus par simple lecture. Bien que cette méthode présente quelques inconvénients, notamment aux fréquences élevées (10^5 Hz) de notre investigation, elle donne des résultats en très bon accord avec ceux obtenus par d'autres techniques.

L'avantage essentiel de ce montage réside dans le fait que le rapport des valeurs des résistances R_1 et R_2 permet de fixer le courant traversant l'échantillon à l'équilibre. L'étude en fréquence se fait donc à courant « constant ». L'amplitude du signal appliqué doit rester toujours très faible.

- Un autre montage schématisé sur la figure suivante :

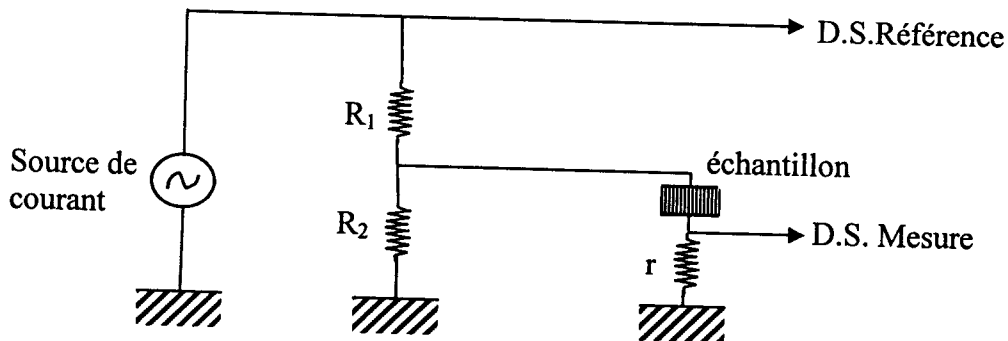


Ce montage consiste à utiliser la détection synchrone comme appareil de mesure déterminant simultanément les valeurs respectives des composantes en phase et en quadrature du signal après passage dans l'échantillon.

Par un choix convenable des résistances du diviseur de tension ($R \ll Z + r$), on réalise un montage à tension « constante ». Avant toute mesure la détection synchrone est calée en phase à l'aide de résistances ou de capacité « pures ».

- Autre montage avec une détection synchrone

On peut aussi introduire le montage suivant :



Dans ce montage la résistance r peut être remplacée par un préamplificateur de courant à basse et très basse impédance d'entrée. Les résultats pouvant être obtenus par cette technique de mesure ne diffèrent de ceux obtenus par la technique précédente que dans la marge qui correspond à la précision de l'appareil dans la configuration d'utilisation (1 à 10 % selon la valeur respective des composantes en phase et en quadrature de phase).

Cette technique qui ne nécessite aucun équilibrage de pont, permet des mesures rapides. Dans le montage ci-dessus (montage avec amplificateur sélectif), la conductance G et la capacitance $C\omega$ de l'équivalent parallèle de l'échantillon d'impédance Z sont déterminées de la manière suivante :

Soit V la tension appliquée à l'échantillon ($r \ll Z$) et i le courant qui traverse cet échantillon. On a :

$$\frac{1}{Z} = (G + jC\omega) = \frac{i}{V}.$$

A la sortie de l'échantillon, le courant a été déphasé. On a :

$$i = i_o + ji_1,$$

Où i_o représente la composante en phase, et i_{\perp} la composante en quadrature. Par suite, à l'aide de la relation ci-dessus, on déduit :

$$G = \frac{i_o}{V}$$

$$C\omega = \frac{i_{\perp}}{V}$$

La tension aux bornes de la résistance r est :

$$v = v_o + jv_{\perp}, \text{ avec } v_o = ri_o \text{ et } v_{\perp} = ri_{\perp}$$

Où v_o et v sont déduites par la lecture sur la détection synchrone double phase.

D'où :

$$G = \frac{v_o}{rV}$$

$$C\omega = \frac{v}{rV}$$

*Les ponts d'impédance

La méthode la plus précise mais aussi la plus fastidieuse de détermination des capacités et des conductances est le pont de mesure. La précision des ponts est excellente, de l'ordre de $10^{-3}\%$ pour la capacité et de $\pm 1\%$ pour la valeur de la conductance.

Remarque 1 : Le signal appliqué à l'échantillon doit être faible (< 25 mV) afin de se maintenir loin des effets de saturation dus au champ sur l'échantillon.

Remarque 2 : Suivant la gamme de fréquence balayé, la précision est meilleure sur la conductance plutôt que la capacité et inversement.

* Caractéristiques Courant-Tension :

- A basse tension il existe une zone où le comportement de l'échantillon est du type ohmique.
- Lorsque la tension augmente le courant I commence à varier comme V^2 .
- Pour des tensions encore plus élevées il peut exister aussi un phénomène de Switch-on observé par Feldman [8]. Mais dans cette région les caractéristiques intrinsèques du matériau peuvent changer.
- Nous pouvons soit représenter la permittivité complexe par sa composante réelle et sa composante imaginaire. Mais puisque la partie imaginaire ϵ'' est reliée à la conductivité σ , qui s'en déduit très simplement comme nous l'avons déjà vu, il est donc plus intéressant d'étudier la conductivité.

- Dans le domaine des basses températures la conductivité électrique est régie par une énergie d'activation variant peu avec la fréquence du signal.

- Certains matériaux tels que les semi-conducteurs désordonnés vérifient la loi d'Austin et Mott [9] :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi}{3} e^2 k t \alpha_o^{-5} g_o^2 \omega \left(\ln \left(\frac{\mathcal{E}_{ph}}{\omega} \right) \right)^4,$$

relative au hopping thermiquement assisté des porteurs d'énergie proche de E_F .



Un comportement de $\sigma(\omega)$ indépendant de la température est signalé pour d'autres composés amorphes [10].

- Dans le modèle de hopping le saut des porteurs dans les états localisés est facilité à champ élevé par abaissement de l'énergie des sites dans la direction d'activation. Pour la dépendance en champ et dans le cadre de ce modèle Mott [11] a proposé la relation :

$\sigma(E) = \exp\left(-\left(\frac{E_0}{E}\right)^{1/3}\right)$ Où le champ caractéristique E_0 indépendant de la température est donné par $E_0 = \frac{8\alpha^4}{eg_0}$

- Dans les semi-conducteurs on trouve une expression de la partie réelle de la conductance égale à :

$$G_{a.c.} = G_p - G_{po} \propto \omega^n$$

Où $G_{a.c.}$ est la partie a.c. de la conductance.

$G_p = 1/R_p$ la partie réelle de la conductance mesurée,

G_{po} est la conductance continue (d.c.).

- Ce comportement en puissance de n est observé aussi pour la partie imaginaire de la conductivité.

- Dans l'hypothèse où le mécanisme de hopping est considéré comme un processus de diffusion la conductivité continu (d.c.) doit être donnée par la formule :

$$\sigma = \frac{e^2}{kT} a^2 \gamma_0 N_{eff} e^{-\frac{W}{kT}}$$

Où a est la distance de hopping

γ_0 la fréquence de hopping

N_{eff} la concentration effective de site vacant pour les porteurs qui sautent,

W est l'énergie d'activation.

- Les pics observés sur les mesures des pertes diélectriques sont décrits par la formule de Debye :

$$tg\delta = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon_s + \epsilon_\infty\omega^2\tau^2}, \text{ où } \delta \text{ est l'angle de perte, } \omega_s \text{ la constante diélectrique statique, } \omega_\infty \text{ la}$$

constante diélectrique pour $\omega\tau \gg 1$ avec ω la fréquence angulaire et τ le temps de relaxation. Le temps τ évalué à partir de la valeur du maximum dépend de la température selon la loi :

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{Q}{kT}}$$

*Diagrammes de Cole et Cole

Une représentation intéressante de la relation existant entre les composantes réelle et imaginaire de la permittivité à une température définie est fournie par le diagramme de K.S. Cole et R.H. Cole [12].

Dans ce diagramme, la fréquence est le paramètre. On trace $\epsilon''_{a.c.}/\epsilon_0$ en fonction de ϵ'_r/ϵ_0 . La grandeur $\epsilon''_{a.c.}/\epsilon_0$ est obtenue en retranchant à la valeur mesurée ϵ''_r la contribution due à la



conductivité électrique σ_{dc} . Les résultats obtenus mettent en évidence un phénomène de relaxation à très faible dispersion du type Debye. C'est-à-dire à temps de relaxation unique. L'augmentation importante des pertes diélectriques $\varepsilon''/\varepsilon'$ aux basses fréquences est due à l'imprécision des mesures de la conductivité continue σ_{dc} .

*Loi de Pollak et Geballe [13] :

$$\sigma - \sigma_{dc} \propto \omega^n$$

- En rapprochant les courbes $\varepsilon' = f(\omega)$ et $\sigma = g(\omega)$; à une même température ; on peut aussi noter qu'à une décroissance de ε' avec la fréquence correspond une décroissance de σ avec cette même fréquence, comportement conforme qualitativement avec celui prévu par les relations de Kramers-Krönig.
- temps de relaxation et pertes diélectriques : Prenant en considération le fait que le circuit équivalent mesuré de l'échantillon consiste en une capacité en parallèle avec une résistance, la « constante de temps » de ce circuit notée $\rho\varepsilon'$ représente le temps de relaxation des porteurs, tandis que $\text{tg}(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ caractérise les pertes diélectriques de notre échantillon.
- Le temps de relaxation est une grandeur proportionnelle au facteur de surtension

$$Q = \frac{1}{\text{tg}(\delta)} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} = \rho\varepsilon\omega.$$

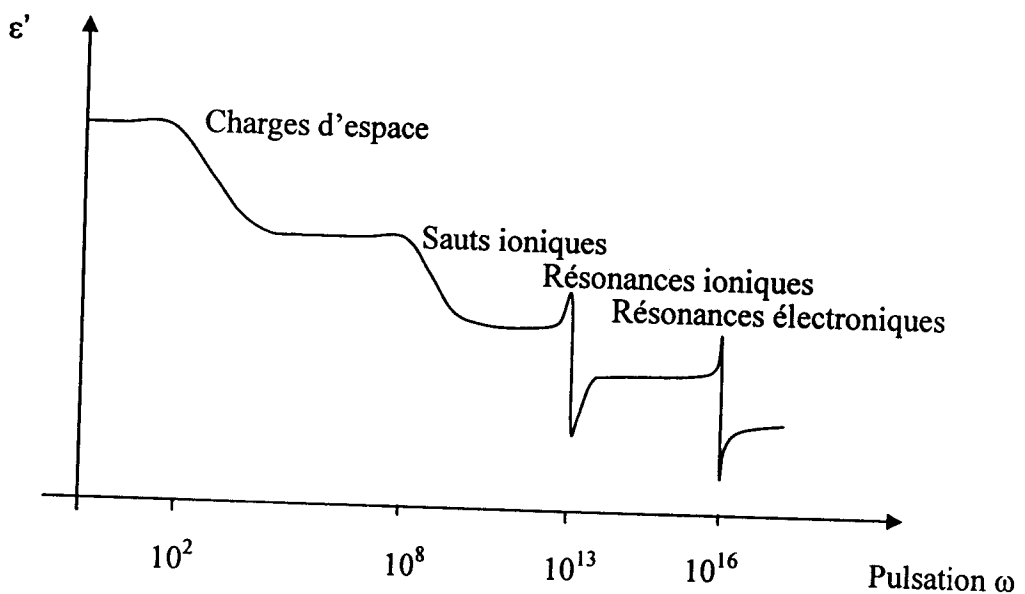


Figure 7 : Variation du constant diélectrique d'un matériau linéaire en fonction de la fréquence.

- Conduction par sauts de porteurs de charges :

Le processus de conduction mis en œuvre est ici un « saut » de porteurs de charges activés thermiquement (fréquemment appelé hopping). Les porteurs de charges considérés consistent en des électrons positionnés sur le site d'un ion positif du cristal. La présence de ces électrons induit un déséquilibre local des charges dans le réseau cristallin. L'équilibre énergétique est rétabli par l'apparition d'une polarisation du réseau cristallin environnant le site porteur de charge suite au déplacement des ions adjacents.

On peut également décrire ce phénomène, dans le cas de structure de type ionique, en termes d'interaction entre les orbitales d'ions voisins. Il existe une polarisation du réseau directement liée à la présence de porteurs électroniques.

L'entité constituée par le porteur électronique associé à la polarisation, conséquence de sa présence, est appelée polaron. Dans le cas où la polarisation considérée porte sur plusieurs mailles cristallines, on parle de grands polarons et la conductivité résultante est semblable à celle due exclusivement à des électrons « quasi libres ».

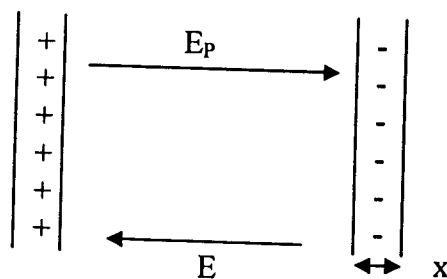
Dans le cas où la distorsion autour du porteur de charge est limitée aux ions plus proches voisins : il s'agit de « petits polarons ». La valeur de la conductivité prend en compte alors le couple de porteur de charge/distorsion. Ce type de conduction est souvent qualifié de mécanisme par sauts ou hopping. La mobilité est relativement faible et dépend fortement de la température. Il s'agit d'un mécanisme de diffusion qui tient compte du fait que l'énergie de liaison E_p entre le porteur électronique et la maille polarisée doit être détruite. Il s'agit donc d'un mécanisme de diffusion dans un réseau cristallin, et la conductivité est donnée par une relation de la forme :

$$\sigma = ne\mu = \frac{cste}{T} e^{-E_p/2kT},$$

Où n est la densité des porteurs de charge par unité de volume, e la charge électrique unitaire et μ la mobilité des porteurs de charge. La constante prend donc en compte le réseau cristallin ainsi que les défauts qui y sont associés.

- Fluctuation de potentiel :

L'idée d'introduire des fluctuations de potentiel d'un domaine à l'autre de l'échantillon permet d'interpréter la variation de conductivité. La présence de puits dans lesquels les porteurs sont localisés mais peuvent participer à la conduction sous l'action d'un champ électrique d'assez haute fréquence, permet de rendre compte des variations de σ_{HF} et ϵ_{HF} en considérant le courant de déplacement dû aux porteurs vibrant à l'intérieur de ces puits. Considérons un puits caractérisé par une concentration ν de trous localisés. Sous l'action d'un champ extérieur E continu, les porteurs subissent une polarisation électrique.



Le champ dépolarisant E_p est donné dans le cas d'un puit de dimension petite (dans le sens du champ, relativement aux deux autres dimensions) par la formule du condensateur plan :

$E_p = -\frac{vqx}{\epsilon_{sc}}$, où ϵ_{sc} est la permittivité réelle du semi-conducteur, x l'élongation qui est

proportionnelle à la force extérieure ; $x = \frac{qE}{k}$, k constante de rappel (force par unité de surface), s'exprime à l'équilibre, lorsque $E = -E_p$, par :

$$k = \frac{vq^2}{\epsilon_{sc}}$$

Le puits étant caractérisé par la concentration des porteurs localisés. L'équation du mouvement pour un porteur de masse m , soumis à un champ :

$$E = E_0 e^{j\omega t}$$

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + f \frac{dx}{dt} + kx = qE$$

donc

$$x = \frac{qE}{k - m\omega^2 + j\omega f}$$

Du fait de la petitesse de m à toutes les fréquences considérées (beaucoup plus faible que celles des oscillations de plasma), $m\omega^2 \ll k$

De sorte que :

$$x = \frac{qE/k}{1 + j\omega(f/k)} = \frac{q(E/k)}{1 + j\omega\tau_L}$$

En posant

$$\tau_L = \frac{f}{k} = \frac{\epsilon_{sc} f}{k}$$

Or le nombre de porteurs présents dans la bande de conduction s'obtient en calculant la valeur moyenne sur l'ensemble des domaines de l'échantillon, de la densité des porteurs dans la bande, à l'aide de la loi de probabilité :

$$p = \int_{E_{v_0} - g\Gamma}^{E_{v_0} + g\Gamma} P(E_V) P(E_V) dE_V, \text{ avec } P(E_V) = \frac{1}{\Gamma\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{E_V - E_{v_0}}{\Gamma}\right)^2} \text{ et où l'intégrale est limitée à}$$

l'intervalle où la gaussienne précédente est importante ; $[E_{v_0} - g\Gamma, E_{v_0} + \Gamma]$.

D'autre part dans les matériaux désordonnés où existe généralement un degré de compensation important et où même à température élevée $E_a \gg kT$, la densité de porteurs dans la bande se met sous la forme :

$$p(x) = \frac{N_V}{2} \left(\frac{N_a(x)}{N_d(x)} - 1 \right) e^{-E_a/kT}, \text{ avec } x = \frac{E_V - E_{v_0}}{kT}$$

Par suite x varie de $g\Gamma/kT$ à $-g\Gamma/kT$ et p prend la forme en tenant compte de $P(E_V)$ et de $p(E_V)$:



$$p = \int_{\frac{g\Gamma}{kT}}^{\frac{g\Gamma}{kT}} p_0 e^x \frac{1}{\Gamma\sqrt{\pi}} e^{-(kT/\Gamma)^2} kT dx$$

$$p = \frac{p_0 kT}{\tau\sqrt{\pi}} \int_{-g\Gamma/kT}^{g\Gamma/kT} e^{-\left(\frac{kT}{\Gamma}x - \frac{\Gamma}{2kT}\right)^2 + \frac{\Gamma^2}{4k^2T^2}} dx$$

On pose $v = \frac{kT}{\Gamma}x - \frac{\Gamma}{2kT}$, d'où $\frac{kT}{\Gamma}dx = dv$

$$p = \frac{p_0}{\sqrt{\pi}} \frac{kT}{\Gamma} \frac{\Gamma}{kT} e^{\Gamma^2/4k^2T^2} \int_{-\frac{g-\frac{\Gamma}{2kT}}{kT}}^{\frac{g-\frac{\Gamma}{2kT}}{kT}} e^{-v^2} dv$$

Si N_v est la densité équivalente d'états, on en déduit l'expression de p :

$$p = \frac{N_v}{2\pi} \left[\frac{N_{a0}}{N_{d0}} - 1 \right] e^{-E_0/kT} e^{\Gamma^2/4k^2T^2} \int_{\frac{\Gamma}{2kT}-g}^{\frac{\Gamma}{2kT}+g} e^{-U^2} dU \text{ avec } U = -v$$

Donc la densité de courant dans le puits est :

$$i_{ac} = qv \frac{dx}{dt},$$

Donc

$$J_{ac} = \frac{q^2 v}{k} \frac{j\omega}{1+j\omega\tau_L} E = \varepsilon_{sc} \frac{\omega^2 \tau_L + j\omega}{1+\omega^2 \tau_L^2} E$$

D'où :

$$\sigma_{ac}(\tau_L) = \varepsilon_{sc} \frac{\omega^2 \tau_L}{1+\omega^2 \tau_L^2}$$

$$\varepsilon'_{ac}(\tau_L) = \frac{\varepsilon_{sc}}{1+\omega^2 \tau_L^2}$$

En fait, la densité de courant macroscopique i_{ac} résulte du mouvement des porteurs dans tous les puits. La difficulté vient de ce que ces puits sont distribués au hasard et séparés les uns des autres par des barrières (capacités) ou des pics. On peut toujours supposer que la conductivité totale est la somme des contributions de toutes les paires affectées d'une certaine densité de probabilité. Nous appellerons $g(\tau_L)d\tau_L$ la probabilité de trouver τ_L dans un intervalle $(\tau_L, \tau_L + d\tau_L)$.

On en déduit la conductivité totale :

$$\sigma_{ac} = \varepsilon_{sc} \omega^2 \int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{g(\tau_L) \tau_L d\tau_L}{1+\omega^2 \tau_L^2}$$

Où τ_1 est la valeur minimale de τ_L correspondant aux puits les plus profonds et τ_2 est la valeur maximale de τ_L correspondant aux puits les moins profonds. $g(\tau_L)$ est une fonction de distribution des temps de relaxation des porteurs.

La difficulté surgit lorsque l'on veut donner une expression mathématique à cette distribution. Cependant, on peut tourner cet obstacle en remarquant que l'on trouve une forme identique à

la formule de Debye (eq. 28) pour une répartition des temps de relaxation. Or, ce genre de résultat a été analysé par Davidson et Cole [14]. Rappelons cette analyse en montrant qu'elle s'applique à nos composés non cristallins. La théorie du désordre à moyenne distance nous dit qu'à chaque matériel amorphe, on peut associer une fonction de distribution caractéristique du désordre qui règne dans le matériau. A toute valeur de la température correspond une valeur du temps de relaxation.

Plaçons nous donc à une température donnée pour avoir une idée de l'élargissement de cette distribution $g(\tau_L)$ autour de la valeur τ_o , on analyse le diagramme de Cole et Cole au vu des figures ci-dessus :

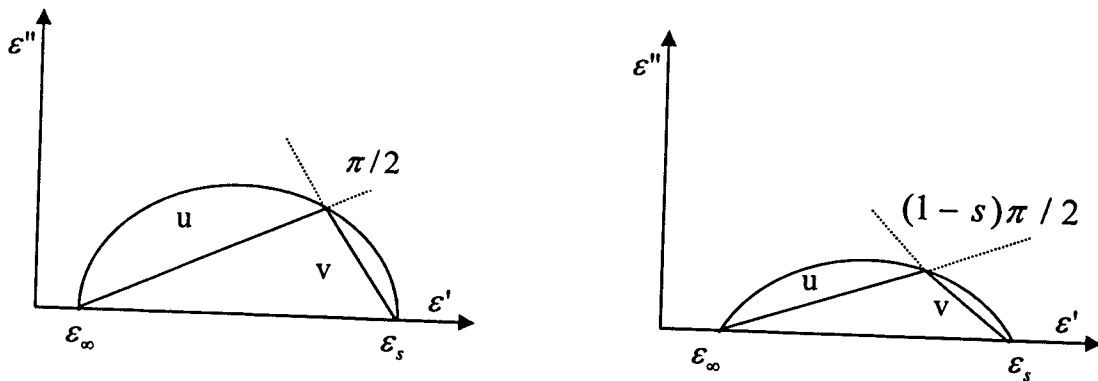


Figure8 : le diagramme de Cole et Cole.

Le premier cas, un demi cercle, représente le diagramme de Cole et Cole pour un temps de relaxation unique τ_o , tandis que le deuxième cas, un arc de cercle décalé vers les ε'' représente ce même diagramme dans le cas d'une distribution des temps de relaxation du système autour d'un temps moyen τ_o .

Nous avons vu que la permittivité complexe s'écrit :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1)$$

Dans le cas d'un temps de relaxation unique on a d'après la théorie de Debye [15].

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + j\omega\tau_o}$$

Ou encore $(\varepsilon^* - \varepsilon') (1 + j\omega\tau_o) = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$.

Si on définit les nombres complexes u et v par :

$$\begin{aligned} u &= \varepsilon^* - \varepsilon_\infty \\ v &= j\omega\tau_o(\varepsilon^* - \varepsilon_\infty) \end{aligned} \quad (29)$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} u + v &= \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \\ u(1 + \frac{v}{u}) &= \varepsilon_s - \varepsilon_\infty \end{aligned} \quad (30)$$

Dans le cas d'un demi-cercle, l'angle entre v et u est égal à $\pi/2$, tandis que dans le cas d'un arc de cercle, cet angle se réduit à $(1-s)\frac{\pi}{2}$ avec $s < 1$.

Posons $\left| \frac{v}{u} \right| = f(\omega\tau_o)$ (31)

La relation (10) devient :

- Pour un demi-cercle : $u \left[1 + e^{j\frac{\pi}{2}} f(\omega\tau_o) \right] = \epsilon_s - \epsilon_\infty$
- Pour un arc de cercle : $u \left[1 + e^{j(1-s)\pi/2} f(\omega\tau_o) \right] = \epsilon_s - \epsilon_\infty$

Cette dernière relation s'écrit encore :

$$u \left[1 + j^{(1-s)} f(\omega\tau_o) \right] = \epsilon_s - \epsilon_\infty$$

A partir de considérations générales, on peut s'attendre à ce que la dépendance de $f(\omega)$ soit de la forme $f(\omega\tau_o) = (\omega\tau_o)^{1-s}$ car la forme complexe ϵ^* résulte d'un champ appliqué de la forme $E = E_o e^{j\omega t}$. Or toute théorie dans laquelle ω apparaît comme le résultat d'opérations fonctionnelles sur ω que sur l'imaginaire j .

Cette linéarité étant admise, on en déduit :

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_o)^{1-s}} \quad (32)$$

La vérification de la dépendance en ω de $f(\omega\tau_o)$ est possible sur les données expérimentales. En effet à partir des équations (31) et (32), on a :

$$f(\omega\tau_o) = \left| \frac{v}{u} \right| = (\omega\tau_o)^{1-s}$$

Le lieu de $\ln \left| \frac{v}{u} \right|$ en fonction de $\ln f$ avec f la fréquence, doit donner une droite de pente (1-

s). A partir des équations (1) et (29), on peut connaître l'expression de $\left| \frac{v}{u} \right|$:

$$\ln \left| \frac{v}{u} \right| = \ln \left| \frac{v'}{u'} \right| = \ln \left(\frac{(\epsilon_s - \epsilon') + \epsilon''^2}{(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + \epsilon''^2} \right)^{1/2}$$

D'où on déduit :

$$\ln \left(\frac{(\epsilon_s - \epsilon') + \epsilon''^2}{(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + \epsilon''^2} \right)^{1/2} = (1-s) \ln f + cste \quad (33)$$

Courbe que nous pouvons tracer

Remarque : Quand la pente d'une telle courbe est indépendante de la température, on en déduit que la fonction de distribution des temps de relaxation τ_L est elle-même indépendante de la température.

La droite déterminée ci-dessus fournit un critère particulièrement précis de vérification de la loi donnée par l'équation (32). Et permet de connaître le paramètre s avec une bonne précision.

Les expressions (1) et (32), donnent pour $\sigma(\omega)$ haute fréquence la relation :

$$\sigma_{HF} = \omega \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cos(\frac{\pi s}{2})}{ch(1-s)x + \sin(\frac{\pi s}{2})}, \text{ dans laquelle } x = \ln(\omega\tau_o) \quad (34)$$



La vérification expérimentale de cette loi nécessite la connaissance de $\varepsilon_s, \varepsilon_\infty, s$ et $\tau_o, \varepsilon_\infty, \varepsilon_s$ sont déterminés sur le diagramme de Cole et Cole en arc de cercle, par extrapolation ; s est connu à partir du critère et de la figure de l'équation (33). τ_o est un paramètre de calcul qui peut aussi être évalué sur l'arc de cercle de Cole et Cole.

Conclusion : Ainsi la présence de fluctuation de potentiel introduit un paramètre s qui caractérise le désordre ($s=0$ pas de désordre, $s=1$ désordre complet).

- L'expression (34) montre que les courbes de variation de la conductivité σ en fonction de la fréquence tendent vers la limite ω^s pour des fréquences et des températures d'autant plus basse que le paramètre de désordre s est faible (toutes conditions : $\tau_o, \varepsilon_s, \varepsilon_\infty$ restant égales par ailleurs).
- Ces mêmes courbes tendent vers une saturation en fréquence d'autant plus marquée que le paramètre de désordre est faible.
- Ces courbes présentent toujours une variation en $\sigma\omega$ sur une gamme de fréquence d'autant plus grande que s est élevé.
- Ces courbes peuvent présenter à basse fréquence un comportement poche d'une loi en ω^2 (la pente basse fréquence tend vers $2(1-s)$, si s est voisin de 0 et σ_{dc} faible).

II.4 Application des mesures électriques

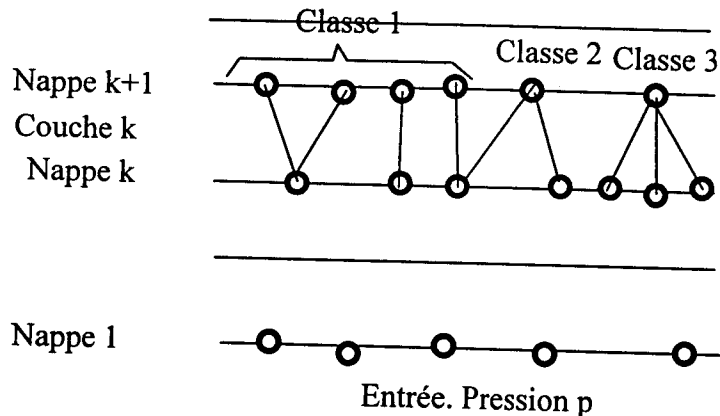
Nous pouvons citer l'exemple de C. Fauchard et de Y.-L. Beck du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées de Paris (LCPC) qui ont mis au point des techniques basées sur la mesure de la conductivité électrique et de la permittivité diélectrique pour des besoins géotechniques. Et plus exactement le contrôle de terrassements, le suivi de digues et de remblais, la sécheresse dans les sols etc. Il peut ainsi estimer l'humidité des sols. On peut aussi utiliser un guide d'onde pour déterminer la permittivité complexe de matériaux diélectriques. La technique consiste à mesurer l'admittance d'un guide d'onde ouvert rayonnant dans un échantillon plaqué contre une surface conductrice plane [16].



III. Propriétés de filtration

III.1 Percolation dans un milieu poreux

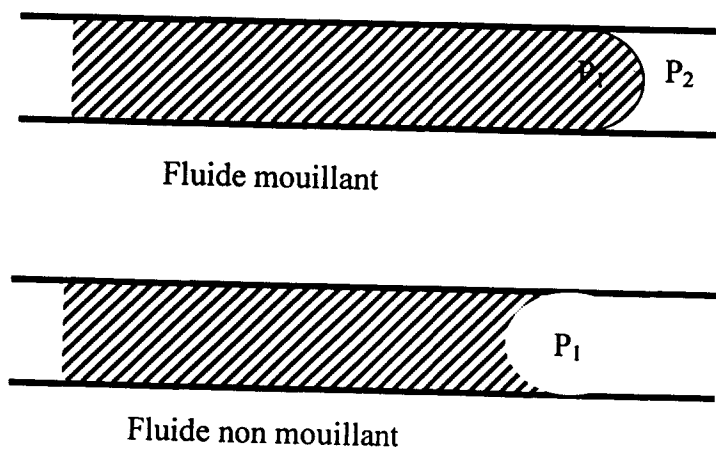
Une image géométrique [17] de l'architecture interne d'un milieu poreux peut être constituée comme suit :



Cette figure représente une succession de couches d'éléments de tubs capillaires connectés en des nœuds disposés n nappes successives. Une nappe de rang k constitue la limite entre les couches d'éléments capillaires adjacentes notées de rang k-1 et k.

La pénétration capillaire d'un fluide dans un milieu poreux pourra être considérée comme l'envahissement progressif des couches successives. En faisant l'hypothèse de l'impossibilité de retour vers l'arrière du fluide arrivé à la nappe k, le processus de pénétration pourra être décrit comme une itération. Du fait des interconnexions des éléments capillaires aux nœuds, la récurrence obtenue par composition des probabilités de passage d'une couche à la suivante est non linéaire.

On suppose que le milieu poreux est initialement quasi vide de fluide. Le fluide que l'on veut faire pénétrer peut être mouillant ou non mouillant pour les parois des pores :



La distinction sera faite par la position du ménisque ou surface de séparation entre le fluide en place (raréfié) et le fluide pénétrant.

Si le fluide est mouillant, le ménisque a sa concavité tournée vers l'extérieure. Si le fluide est non mouillant, la concavité de l'interface est tournée vers l'intérieure.

A la traversée du ménisque existe une discontinuité de pression appelée pression capillaire p_c et évaluée suivant la loi de Laplace :

$$p_c = A \left(\frac{1}{R'} + \frac{1}{R''} \right)$$

A est la tension interfaciale entre les deux fluides en présence. R' et R'' sont les rayons de courbures principaux.

La pression est plus forte du côté concave où se trouve le fluide non mouillant repéré par l'indice 1 : $p_1 = p_2 + p_c$

Avec l'image de tubes capillaires :

$$p_c = \frac{A \cos \theta}{D}$$

Pour assurer la pénétration du fluide non mouillant, il faut créer à l'entrée du tube une pression $p > p_c(D)$. A l'équilibre, pourront être envahis les tubes de diamètre $D > D_c$ tel

que $D_c = \frac{A \cos \theta}{p}$, p étant la pression imposée à l'amont (la pression étant considérée comme nulle ou de référence à l'aval des ménisques).

Cette remarque toute simple est le point de départ de l'élaboration des récurrences.

Etablissement de la récurrence pour un échantillon cylindrique

Soit t_k le nombre total d'éléments ou brins capillaires de la couche k . Soit n_k le nombre total de nœuds de la nappe k et n_{1k} , n_{2k} et n_{3k} les nombres de nœuds atteints respectivement par un, deux ou trois brins capillaires (nous pourrions faire intervenir des classes supplémentaires avec des liaisons encore plus nombreuses mais ceci alourdirait la présentation sans mieux représenter la réalité des interconnexions de pores).

Dans le cas d'un échantillon cylindrique homogène, nous considérerons que les nombres ci-dessus sont constants quel que soit k . Les valeurs t , n , n_1 , n_2 , n_3 vérifient évidemment les relations :

$$n = n_1 + n_2 + n_3,$$

$$t = n_1 + 2n_2 + 3n_3.$$

Nous allons déterminer la probabilité W_{k+1} de présence de fluide aux nœuds de la nappe $k+1$ à partir de la probabilité à la nappe k .

Pour qu'un nœud de rang $k+1$ soit touché par le fluide, il faut deux conditions :

- 1- qu'il soit atteint par au moins un brin conducteur à la pression p (c'est-à-dire de diamètre $D > D_c$) ;
- 2- que ce brin conducteur soit issu d'un nœud de la nappe k lui-même touché par le fluide (cet événement est par hypothèse de probabilité W_k).

Probabilité de rencontre d'un brin conducteur : Nous supposons que la population des éléments capillaires suit une distribution en nombre suivant le diamètre tel que :

$$\text{Prob}(D < D_c) = \int_0^{D_c} f(D) dD = F,$$

D'où $\text{Prob}(D > D_c) = \int_{D_c}^{\infty} f(D) dD = 1 - F = F'$, avec $f(D) = dF / dD$, densité de probabilité.

A p fixé, pression à l'équilibre capillaire dans le fluide injecté, la probabilité de rencontrer un brin conducteur est donc F' .

Calcul de la probabilité composée : Nous considérerons séparément les trois classes de nœuds de la nappe $k+1$ à une, deux ou trois liaisons.



Classe à une liaison : Si le nœud de départ est mouillé, le nœud d'arrivée le sera si le brin est conducteur. Donc le nombre de nœuds de la nappe $k+1$ atteints par le fluide est :

$$n_{1f} = n_1 \cdot F' W_k$$

Classe à deux liaisons : Pour un nœud de cette classe, différents cas sont possibles :

- o- les deux brins sont des conducteurs (événement de probabilité F'^2)
- o- un seul des deux brins est conducteur (événement de probabilité $2F'(1-F')$).

Composition avec la probabilité de présence de fluide aux nœuds de départ :

Cas d'un seul brin conducteur : L'espérance mathématique du nombre de nœuds de rang $k+1$ mouillée est : $n_2 \cdot 2F'(1-F')W_k$ est :

Cas de deux brins conducteurs : Il faut considérer les différents événements possibles :

- les deux nœuds de départ mouillés probabilité W_k^2 ,
- un seul des deux nœuds de départ mouillés probabilité $2W_k(1-W_k)$.

L'espérance mathématique du nombre de nœuds mouillés au rang $k+1$ atteint par deux brins conducteurs est donc :

$$n_2 F'^2 (2W_k - W_k^2)$$

Au total, pour la classe de nœuds à deux liaisons, l'espérance

$$\text{est : } n_{2f} = n_2 [2F'(1-F')W_k + F'^2 (2W_k - W_k^2)] = n_2 [1 - ((1-F'W_k)^2)]$$

Classe à trois liaisons : on généralise le calcul fait pour deux liaisons.

Cas d'un seul brin conducteur : L'espérance mathématique du nombre de nœuds de rang $k+1$ mouillés est : $n_3 3F'(1-F')^2 W_k$

Cas de deux brins conducteurs : Le nombre de situations est $C_3^2 F'^2 (1-F')$.

La probabilité de fluide au départ à la nappe k est comme déjà vu : $2W_k - W_k^2$

L'espérance mathématique est donc : $n_3 3F'^2 (1-F')(2W_k - W_k^2)$.

Cas de trois brins conducteurs (événement de probabilité F'^3).

Dans la nappe de départ on peut avoir un, deux ou trois nœuds mouillés événements de probabilité respectifs :

$$3W_k(1-W_k)^2 \qquad 3W_k^2(1-W_k) \qquad \text{et} \qquad W_k^3$$

Au total, l'espérance mathématique du nombre de nœuds mouillés de classe 3 de rang $k+1$ est :

$$\begin{aligned} n_{3f} &= n_3 [3F'(1-F')^2 W_k + 3F'^2 (1-F')(2W_k - W_k^2) + F'^3 (1 - (1-W_k)^3)] \\ &= n_3 [(F'(1-F'))^3 - (1-F + F'(1-W_k))^3] = n_3 (1 - (1-F'W_k)^3) \end{aligned}$$

(Nous avons montré la généralisation de cette relation au cas d'un nombre atteignant un nœud de la nappe $k+1$).

Probabilité résultante de présence de fluide dans la nappe $k+1$: $W_{k+1} = \frac{n_{1f} + n_{2f} + n_{3f}}{n}$

Soit avec $\alpha_1 = \frac{n_1}{n}$, $\alpha_2 = \frac{n_2}{n}$, $\alpha_3 = \frac{n_3}{n}$:

$$W_{k+1} = \alpha_1 F' W_k + \alpha_2 (2F' W_k - F^2 W_k^2) + \alpha_3 (1 - (1-F' W_k)^3)$$

Nous disposons de la récurrence non linéaire sur la probabilité de présence W_k .

Cette relation est évidemment valable pour les cas particuliers :

- réseau plan à maille carrée : $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$.
- réseau tridimensionnel à maille cubique : $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$, $\alpha_3 = 1$



Nous voyons ainsi que ce modèle itératif probabiliste présente une grande souplesse pour assurer par calage la représentation de résultats expérimentaux d'envahissement capillaire. Les paramètres ainsi obtenus peuvent constituer une caractérisation du milieu poreux. Les domaines d'application possible sont nombreux : infiltration de la pluie, récupération secondaire en gisement pétrolier, porosimétre de Purcell, déplacement pseudo-statique d'un fluide par un autre dans les réacteurs chimiques.

III.2 Description macroscopique des milieux poreux [18]

Nous appellerons milieu poreux ; un matériau dont la description à une échelle d'espace dit microscopique révèle d'une part une matrice solide et d'autre part un espace poreux connecté, c'est-à-dire possédant la propriété mathématique de connexité par arc.

Lorsqu'on aborde la description géométrique d'un milieu poreux, deux points de vue sont possibles.

- Le premier consiste à se placer à l'échelle d'espace microscopique ; c'est l'échelle à laquelle les deux phases solide et fluide constituent des domaines géométriques distincts dans un volume élémentaire de milieu poreux : un point géométrique se trouve, à un instant donné, dans une phase bien identifiée. Cette échelle est pertinente pour l'étude des interactions mécaniques, physiques ou chimiques entre les phases.
- Le second point de vue est dit macroscopique, il consiste à considérer le même volume élémentaire comme la superposition de deux particules matérielles (ou davantage si le fluide contient plusieurs composantes), indiscernables géométriquement (c'est-à-dire localisées au même point géométrique) et animés de cinématiques a priori distinctes. L'approche macroscopique conduit à une extension du modèle de milieu continu classique en décrivant le milieu poreux comme un milieu continu multiphasique, c'est-à-dire comme la superposition de plusieurs milieux continus (ou phases) : le premier de ces milieux est appelé squelette du milieu poreux, représente à l'échelle macroscopique le matériau solide qui constitue le réseau poreux, et les autres représentent les différentes composantes du fluide qui occupe l'espace poreux

En se plaçant à l'échelle macroscopique, on renonce à décrire de manière précise la géométrie du réseau poreux connecté (ou ce qui revient au même celle de la matrice solide constituant le squelette), qui relève de l'échelle microscopique, et on se limite à la donnée de la fraction volumique occupée par le fluide dans l'élément de volume $d\Omega$, appelée porosité (connectée) et notée φ^f ou plus simplement φ . La fraction volumique du solide dans $d\Omega$ est donc égale à $\varphi^s = 1 - \varphi$.

On observera que le concept de porosité est de nature eulérienne, au sens où il est défini sur la configuration actuelle de l'élément de volume (sans faire appel à une configuration particulière choisie comme référence).

Si l'on désigne par L la taille caractéristique du système macroscopique étudié, la modélisation macroscopique du milieu poreux repose sur l'hypothèse que la « taille » R du volume élémentaire est très inférieure à L . Cette condition préserve la possibilité d'utiliser les outils du calcul différentiel propres à la description continue de la matière à l'échelle macroscopique.

On admet par ailleurs qu'il est possible de définir un volume élémentaire « représentatif » du milieu poreux, c'est-à-dire de choisir un ordre de grandeur de R de telle sorte que l'étude à l'échelle microscopique des phénomènes physiques sur un volume d'étendue R fournisse des éléments pertinents pour construire une modélisation macroscopique des mêmes phénomènes.

Si d désigne la dimension caractéristique des pores, le caractère représentatif du volume élémentaire repose sur la condition $R \gg d$.

Les conditions précédentes sont résumées dans la condition de séparation d'échelle : $d \ll R \ll L$:

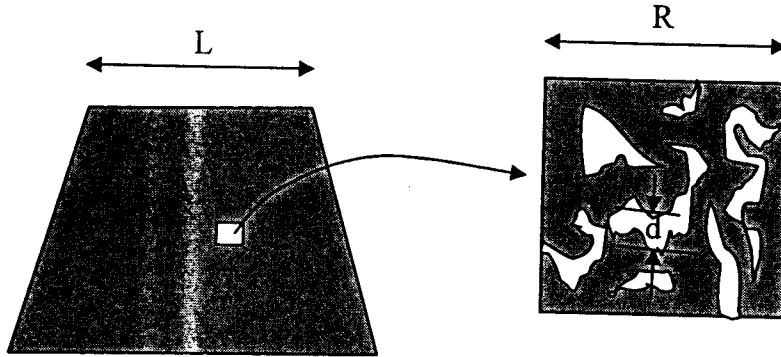


Figure 9 : Particule élémentaire de milieu poreux dans une structure macroscopique. Ses descriptions géométriques micro- et macroscopique.

Le raffinement de l'échelle d'espace conduit à considérer le volume élémentaire comme une structure hétérogène. A cette échelle, toute grandeur physique est définie par un champ de la variable z , alors que la même grandeur est décrite globalement par un unique scalaire ou tenseur fonction de x à l'échelle microscopique.

Il existe alors deux questions centrales :

- Le lien entre le champ de vitesses microscopiques défini sur une phase et le vecteur vitesse macroscopique relatif à cette phase.
- Le lien entre le champ de contrainte microscopique et les tenseurs des contraintes macroscopiques partielles et totales.

Dans le cas d'un fluide visqueux newtonien incompressible, de coefficient de viscosité de cisaillement μ^f . On se place dans l'hypothèse où la phase solide est rigide et immobile. Le champ de contrainte dans la phase fluide à l'échelle microscopique s'écrit :

$$\underline{\underline{\tau}} = -p(z)\underline{\underline{1}} + 2\mu^f \underline{\underline{d}}(z) \quad \text{avec} \quad d_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial z_j} + \frac{\partial v_j}{\partial z_i} \right),$$

Où $\underline{\underline{d}}(z)$ est le tenseur taux de déformation au point z de la phase fluide, défini comme la partie symétrique du gradient du champ de vitesse $v(z)$. On recherche la structure de la contrainte partielle $\underline{\underline{\sigma}}^f$ associée.

On arrive au résultat suivant après moyennisation sur le volume :

$$\langle \underline{\underline{d}} \rangle_f = \varphi \underline{\underline{D}}(V^f) \quad \text{avec} \quad \underline{\underline{D}}(V^f) = \frac{1}{2} \left(\underline{\underline{grad}} V^f + {}^t \underline{\underline{grad}} V^f \right)$$

Où $\varphi(x,t)$ est la fraction volumique du fluide au point macroscopique x .

Ainsi cette expression suggère que la moyenne intrinsèque du taux de déformation microscopique est égale au tenseur taux de déformation associé au champ de vitesse macroscopique V^f .

On montre aussi que l'équation d'équilibre de la phase fluide, peut être obtenue dans le cas

où $\gamma^f = 0$, sachant que $\gamma^f = \frac{d^f}{dt}(V^f)$, où f représente la composante majoritaire du fluide et

V^f la vitesse des particules de cette composante du fluide, et en supposant la porosité φ homogène, on obtient :

$\varphi(-\text{grad}P + \mu^f \Delta V^f + \rho^f F^f) - a = 0$, où les opérateurs différentiels Δ et grad sont relatifs à la variable d'espace macroscopique x , et a est une force volumique ; sachant que la particule de fluide occupant $d\Omega_i$ exerce sur la particule de squelette coïncidant dans $d\Omega_j$ la force élémentaire $a d\Omega_i$.

Ce résultat donne une indication sur la structure de la force d'interaction a introduite dans la modélisation macroscopique.

III.3 Approche phénoménologique de la loi de Darcy

Dans un fluide incompressible de masse volumique ρ^f en équilibre hydrostatique sous l'action du champ de pesanteur $g = -g\varepsilon_2$, la charge hydraulique H , déduite de la pression P du fluide par :

$$H = P / \rho^f g + x_2,$$

est une constante. Cette grandeur joue un rôle fondamental dans la formulation de la loi de conduction de la masse fluide à l'intérieur d'un milieu poreux.

Remarque : On notera que l'usage en mécanique des sols est d'appeler charge hydraulique la quantité $H / \rho^f g$. En mécanique des fluides, le même terme désigne $P / \rho^f + gx_2 + V^2 / 2$.

Darcy eut l'idée d'étudier un écoulement unidirectionnel à travers une éprouvette de sable de forme cylindrique de section S et de hauteur L , sous l'action d'une différence de charge imposée entre les faces supérieure et inférieure de celle-ci. Cette différence de charge ΔH peut être obtenue à l'aide d'un dispositif semblable à celui de la figure ci-dessus :

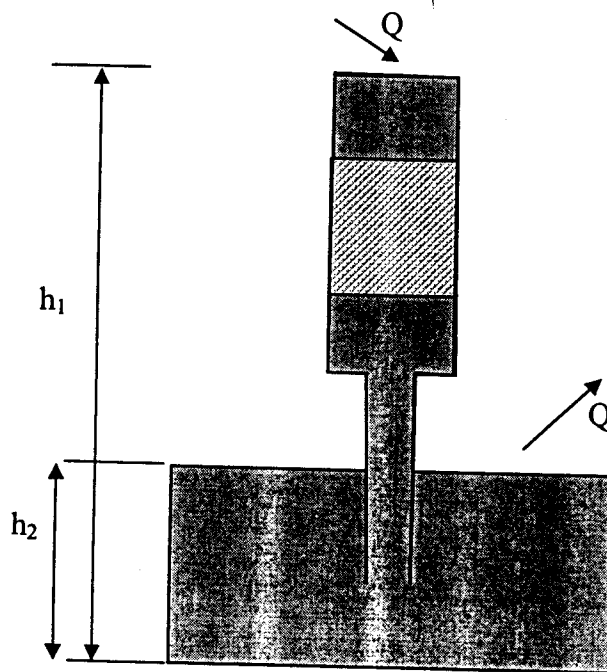


Figure 10 : dispositif expérimental pour l'étude de l'écoulement

Par exemple, si les réservoirs supérieur et inférieur sont soumis à la même pression (qui peut être la pression atmosphérique), ΔH est égal à $\rho^f g(h_1 - h_2)$, où $h_1 - h_2$ représente la

différence entre les niveaux de l'eau dans les deux réservoirs, maintenue constante durant l'expérience.

Darcy observa alors que le débit Q traversant l'éprouvette était proportionnel au rapport $\Delta H / L$:

$$\frac{Q}{S} = K \Delta H / L,$$

Où le coefficient de proportionnalité K porte le nom de perméabilité. Si, dans l'expérience considérée, l'on fait l'hypothèse que le vecteur courant de masse fluide est uniforme dans chaque section droite de l'éprouvette, la relation ci-dessus s'écrit encore :

$$\frac{|w|}{\rho^f} = K \Delta H / L$$

Où w est le débit de masse, ρ^f la masse volumique.

Ce résultat expérimental suggère une première tentative d'écriture sous forme vectorielle de la loi de conduction :

$$w / \rho^f = K(-gradH) = K(-gradP + \rho^f g).$$

Le groupement $w / \rho^f = \varphi V'$, noté Q dans la suite est appelé vitesse de filtration. La relation ci-dessus exprime que celle-ci est localement proportionnelle au gradient de la charge et qu'elle est orientée dans le sens opposé à ce dernier. La validité de cette dernière est cependant restreinte au cas particulier d'un milieu poreux isotrope sur le plan hydraulique. En effet, il est clair qu'une éventuelle anisotropie de celle-ci se répercutera sur la perméabilité elle-même. La linéarité de la relation entre w et $gradH$ est alors conservée mais ces vecteurs ne sont plus colinéaires. On généralisera en introduisant à la place du scalaire K un tenseur de perméabilité \underline{K} . La loi de Darcy prend alors la forme suivante :

$$Q = \underline{K} \cdot (-gradP + \rho^f g),$$

Dont la validité est confirmée expérimentalement pour une vaste classe d'écoulements.



Chapitre III :
Etude expérimentale

Chapitre III :

Etude expérimentale

I. Introduction :

L'argile faisant l'objet de notre travail est connue sous le nom de "marne". Elle provient de la montagne Rmilia, située au sud du village de chlaïda, et se trouve à une profondeur 23m.

Elle désigne généralement une roche sédimentaire comportant essentiellement du calcaire et de l'argile. Dans leur état naturel, il existe différentes variétés : argiles marneuses, marne argileuse, marne, marne calcaire et calcaire marneux. Depuis l'âge de fer on extrait la marne sous forme de blocs de pierre à destination de la construction. On retrouve ce matériau abondant, facile à extraire et à façonner dans nombre de bâtiments anciens modestes ou prestigieux. Avec l'épuisement des carrières en marne de qualité, la faible dureté du matériau et sa mauvaise résistance conduira cependant à un abandon progressif de cet usage. Apparu il y a peu le phénomène de pluies acides constitue un redoutable ennemi des bâtiments construits en matériaux marneux. Les derniers gisements de marnes de qualité sont donc réservés à la restauration. Au XIX^e siècle on industrialisa la production de chaux. La marne avec sa composition calcaire élevée et son abondance était un ingrédient idéal pour les usages qui ne requéraient pas en final une chaux d'un haut niveau de pureté, l'élaboration de mortier par exemple. Le ciment Portland d'aujourd'hui utilise toujours la marne comme ingrédient principal. Elle peut être utilisée pure, traitée et/ou mélangée avec différents matériaux (riz, excréments animaux, etc.)

Partie I

Etude des propriétés électriques de la marne pure

Dans cette partie, l'étude portera sur : certaines propriétés physico-chimique, mécanique et électrique de la marne pure et crue. Afin de pouvoir évaluer le pouvoir d'absorption de l'eau, par la marne, nous avons tout d'abord procédé à une déshydratation de cette dernière.

I. La déshydratation de la marne

A l'aide d'une chaufferette nous élevons la température de l'argile jusqu'à 100°C, après avoir au préalable concassé cette dernière avec une granulométrie qui est inférieure à 1/10 mm.

Le protocole utilisé est le suivant :

Nous prenons une quantité d'argile $m_i = 26.2$ g, elle est séchée, à 100°C, pendant 10 minutes. La masse final est alors $m_f = 25.9$ g.

Donc $\Delta m = |m_f - m_i| = 0.3$ g.

Ainsi Δm : représente la quantité d'eau disparue de notre échantillon.

II. Mesure de la densité d'eau

Afin de pouvoir évaluer la quantité d'eau que nous mélangeons à notre échantillon, nous avons au préalable procédé à la mesure de la densité de l'eau courante utilisée.

A l'aide d'une fiole jaugée de volume $V_{fiole} = 25$ ml, à température ambiante 21°C , nous avons obtenu les résultats suivants :

La masse d'eau dans la fiole est $m_{eau} = 24.845$ g.

Donc la densité d'eau :

$$\rho_{eau} = \frac{m_{eau}}{V_{fiole}} = \frac{24.845}{25}$$

$$\rho_{eau} = 0.9938 \text{ g/cm}^3$$

Calcul de l'erreur :

$$\rho_{eau} = \frac{m_{eau}}{V_{fiole}}$$

$$\log \rho = \log m - \log V$$

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{dm}{m} - \frac{dV}{V}$$

$$\text{Donc: } \frac{\Delta\rho}{\rho} = \left(\frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V} \right)$$

$$\Delta\rho = \rho \left(\frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V} \right)$$

$$\text{A.N: } \Delta\rho = 0.9938 * \left(\frac{0.001}{24.845} + \frac{0.04}{25} \right)$$

$$\rho_{eau} = 0.9938 \pm 0.0016 \text{ g/cm}^3$$

L'argile pouvant présenter différent aspect solide (compact, grain), nous avons alors utilisé différentes méthodes d'évaluation de la densité.

III. Mesure de la densité de la marne déshydratée :

III.1. Méthode I :

L'argile, en grain, est compactée dans une fiole jaugée à 25 ml.

$V_{fiole} = 25$ ml.

La masse de la marne dans la fiole est :

$$m_{marne} = 36.003 \text{ g}$$

Donc la densité de la marne est :

$$\rho_{\text{mame}} = \frac{m_{\text{mame}}}{V_{\text{fiolle}}} = \frac{36.003}{25}$$

$$\rho_{\text{mame}} = 1.4400 \text{ g/cm}^3$$

Calcul de l'erreur :

$$\rho_{\text{mame}} = \frac{m_{\text{mame}}}{V_{\text{fiolle}}}$$

$$\text{Log } \rho = \text{Log } m - \text{Log } V$$

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{dm}{m} - \frac{dV}{V}$$

$$\text{Donc: } \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V}$$

$$\Delta\rho = \rho \left(\frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V} \right)$$

$$\text{A.N: } \Delta\rho = 1.44 * \left(\frac{0.001}{36.003} + \frac{0.04}{25} \right)$$

$$\rho_{\text{mame}} = (1.4400 \pm 0.0023) \text{ g/cm}^3$$

III.2. Méthode II:

Nous versons de l'huile (liquide synthétique pour freins et embrayage) dans un tube gradué jusqu'au niveau $V_i = 50 \text{ ml}$.

Nous avons taillé, sous forme d'un parallélépipède, et poli grossièrement les faces d'un bloc d'argile, afin d'y supprimer les aspérités. Le bloc d'argile est immergé dans l'huile. Nous déduisons alors par simple lecture le volume du bloc d'argile, sachant que le volume final est : $V_f = 65 \text{ ml}$.

La masse du bloc étant de :

$$m_{\text{paral}} = 32.26 \text{ g}$$

La densité se détermine alors par :

$$\rho_{\text{mame}} = \frac{m_{\text{paral}}}{V_f - V_i} = \frac{32.26}{65 - 50}$$

$$\rho_{\text{mame}} = 2.1500 \text{ g/cm}^3$$

Calcul de l'erreur :

$$\rho_{\text{marne}} = \frac{m_{\text{marne}}}{V_{\text{tube}}}$$

$$\log \rho = \log m - \log (V_f - V_i)$$

$$\frac{d\rho}{\rho} = \frac{dm}{m} - \frac{d(V_f - V_i)}{V_f - V_i}$$

$$\text{Donc: } \frac{\Delta\rho}{\rho} = \frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V}$$

$$\Delta\rho = \rho \left(\frac{\Delta m}{m} + \frac{\Delta V}{V} \right)$$

$$\text{A.N: } \Delta\rho = 2.15 * \left(\frac{0.001}{36.26} + \frac{0.1}{15} \right)$$

$$\rho_{\text{marne}} = (2.1500 \pm 0.014) \text{ g/cm}^3$$

Nous remarquons que les deux méthodes ne donnent pas les mêmes valeurs. Et compte tenu de notre calcul d'incertitude nous ne pouvons attribuer ceci aux erreurs. Cette différence s'explique par le fait que lorsque nous utilisons de la marne en grain et que nous procédons au remplissage d'un récipient, il se forme tout d'abord des voûtes dans le volume qui ont tendance à faire augmenter le volume globale de l'échantillon. En faisant vibrer le récipient nous pouvons « casser » ces voûtes et ainsi permettre un meilleur remplissage du récipient. Mais il existe une limite supérieure au-dessous de laquelle nous ne pouvons continuer à remplir le volume et qui est fixée par la forme des grains et leurs tailles. Néanmoins pour éventuellement procéder à des comparaisons nous allons retenir la valeur relative à la deuxième méthode ($\rho_{\text{marne}} = (2.1500 \pm 0.014) \text{ g/cm}^3$).

IV. Mesure de retrait en fonction du taux d'humidité :

Nous avons procédé à 4 mélanges (marne+eau), correspondant à différents taux d'humidité :

1. Mélange I : 20g de marne +55% d'eau en masse.

Le mélange obtenu est une pâte brillante et collante avec un taux d'humidité.

2. Mélange II : 20g marne + 50% eau en masse.

Le mélange obtenu est une pâte peu collante et moins brillante que la première.

3. Mélange III : 20g marne + 45% eau en masse.

Le mélange obtenu est une pâte presque brillante et plastique

4. Mélange IV : 20g marne+ 40% eau en masse.

Le mélange obtenu est une pâte pas brillante, sèche en surface et plastique.

Les différentes pâtes correspondants à différents mélanges sont introduites des moules parallélépipédiques, par séries de 3, de dimensions :

La longueur : $L = (2.15 \pm 0.08)$ cm

La largeur : $l = (1.39 \pm 0.01)$ cm

La profondeur : $e = (1.46 \pm 0.01)$ cm

Soit le volume : $V = (4.36 \pm 0.2)$ cm³

Les échantillons sont laissés sécher, puis nous mesurons les nouvelles dimensions après le retrait.

| dimension mélange | L (cm) | l (cm) | e (cm) | V (cm) | $\frac{\Delta V}{V}$ |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|------------|----------------------|
| Marne+55% | 1.783±0.023 | 1.206±0.014 | 1.216±0.034 | 2.61±0.09 | 0.4 |
| Marne+50% | 1.823±0.029 | 1.21±0.02 | 1.286±0.014 | 2.83±0.09 | 0.35 |
| Marne+45% | 1.830±0.005 | 1.21±0.02 | 1.303±0.007 | 2.88±0.06 | 0.34 |
| Marne+40% | 1.850±0.005 | 1.246±0.024 | 1.303±0.07 | 3.00±0.045 | 0.31 |

Tableau I-1 : Valeurs des dimensions des échantillons après retrait et pour chaque quantité d'eau.

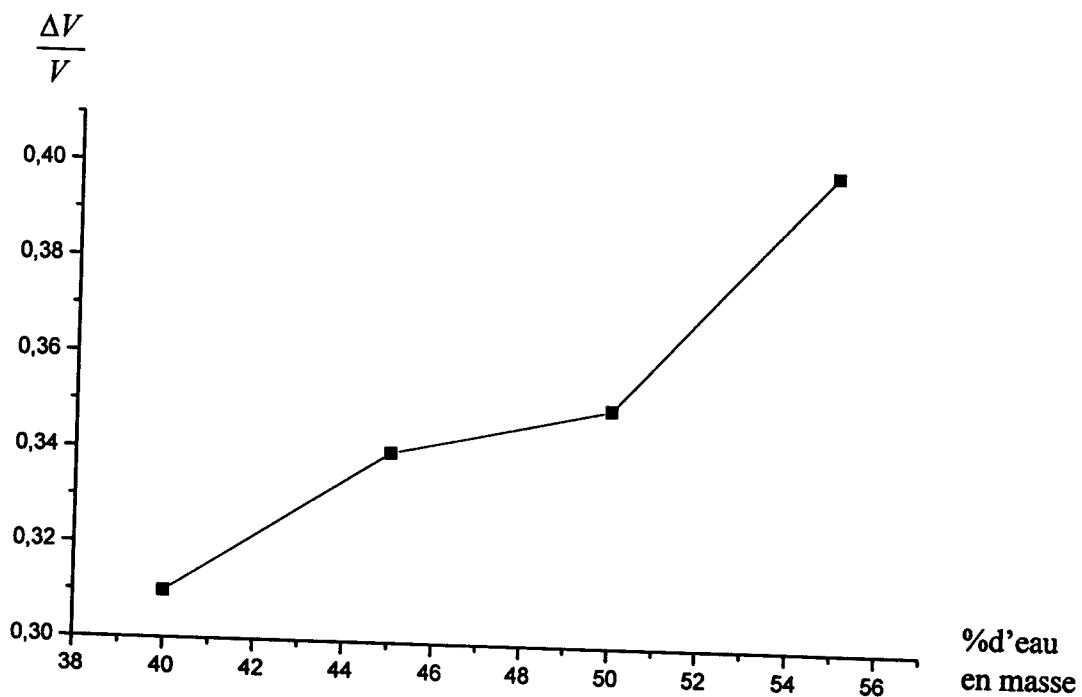


Figure I-1 : le retrait relatif d'un cube de la marne en fonction du taux d'humidité.

D'après cette courbe on remarque que lorsque le taux d'humidité augmente le retrait relatif augmente aussi.

V. Mesure la conductivité électrique de la marne :

Dans cette expérience, nous avons réalisé le montage ci-dessous qui est constitué par : un générateur de tension de marque référence AFX 3333C et pouvant aller jusqu'à 30V, un ampèremètre de marque ITT Metrix référence MX 202 B, un voltmètre de marque Mastech référence M 890 C⁺ et la cellule porte échantillon.

L'échantillon est le mélange de 15g de marne avec différent taux d'humidité (60%,55%, 50% et 45% d'eau en masse).

La cellule porte échantillon est constituée d'un tube cylindrique de dimension :

- Longueur tube : 6.44cm
- Diamètre extérieur : 0.52cm
- Diamètre intérieur : 0.22cm

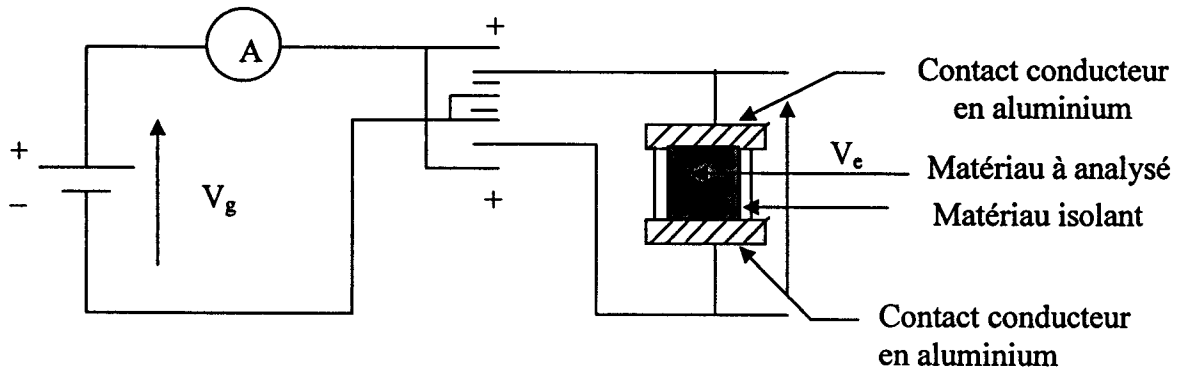


Figure I-2 : montage permet de mesurer la conductivité électrique.

Les mesures obtenues sont représentées sur les graphes suivants :
 Les courbes $J=f(\xi)$ ou J est la densité de courant et ξ le champ électrique.

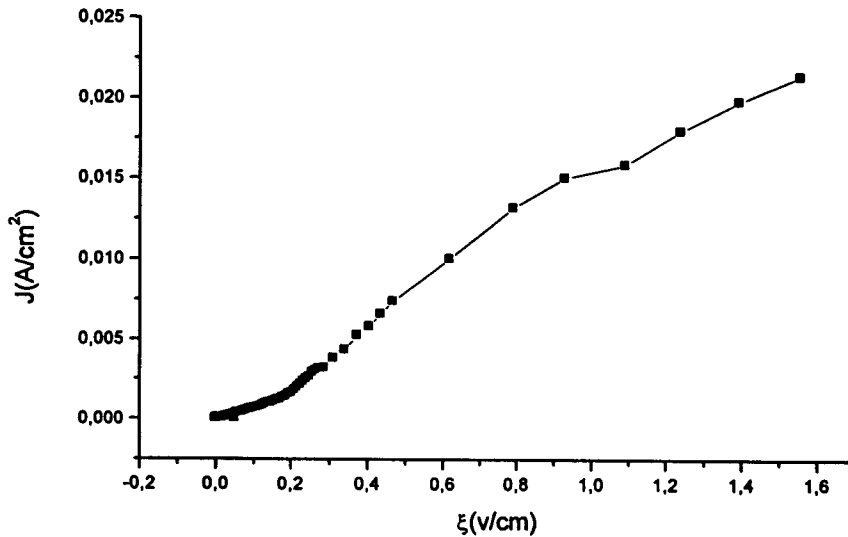


Figure I-3: caractéristique $J - \xi$ (60% d'eau en masse)



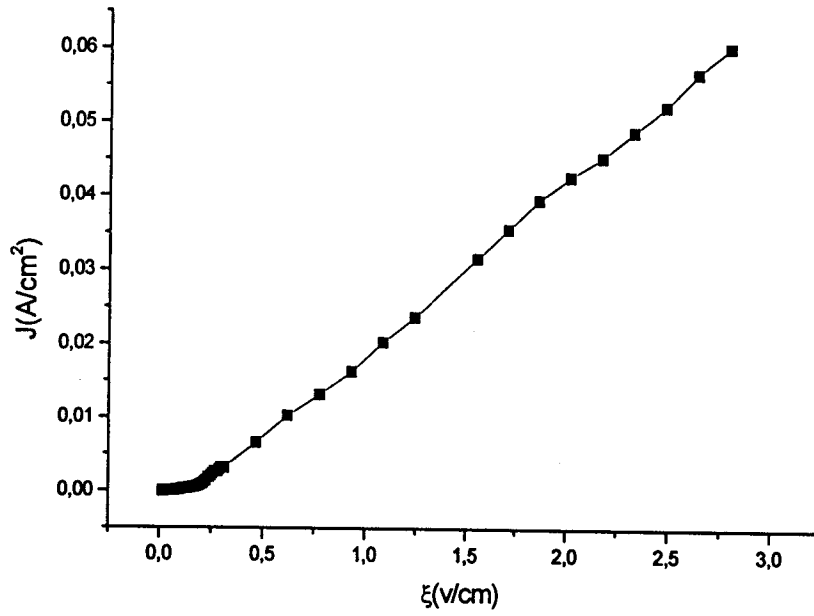


Figure I-4: caractéristique $J - \xi$ (55% d'eau en masse)

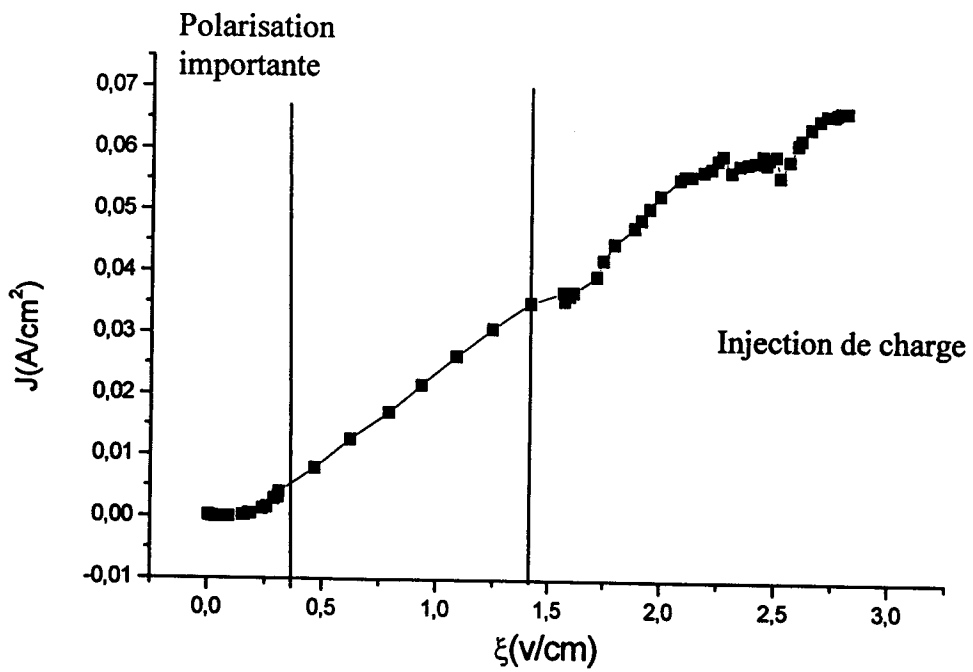


Figure I-5 : caractéristique $J - \xi$ (50% d'eau en masse)



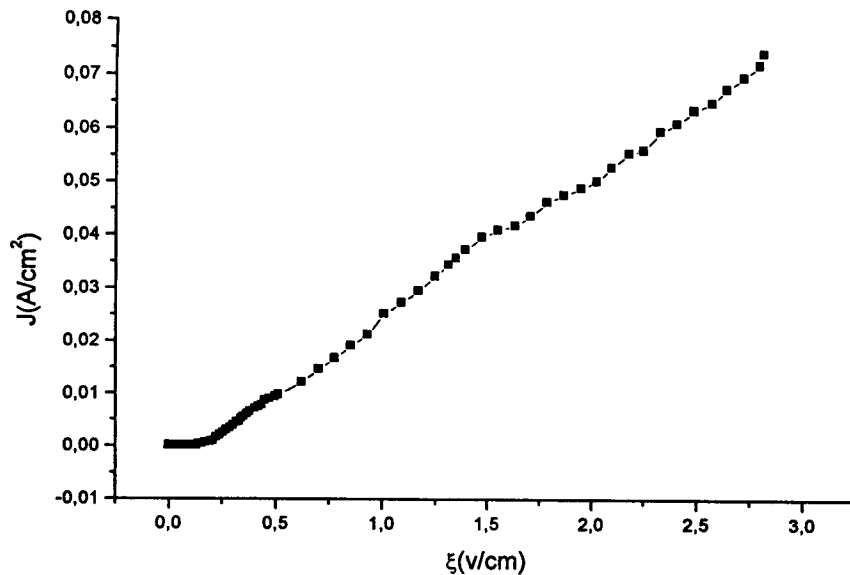


Figure I-6 : caractéristique $J - \xi$ (45% d'eau en masse)

VI. Mesure de la constante diélectrique

Dans cette expérience, nous avons réalisé le montage ci-dessous constitué de : un générateur de fréquence de marque C&C référence FG 202C et pouvant aller jusqu'à 1 GHz, un oscilloscope de marque HAMAG référence HM 203-5 double voie et pouvant monter jusqu'à 20 MHz, des résistances variables à plot couvrant la gamme 1 Ω et 1K Ω et d'une tolérance et enfin une résistance au carbone ¼ watt de 1 M Ω et d'une tolérance de 5% et la cellule porte échantillon constituée d'un cylindre avec un piston et deux électrodes de chaque côté avec un anneau de garde et dans laquelle nous pouvons introduire le mélange marne+eau.

L'échantillon est obtenu par mélange de 8g de marne avec différentes quantités d'eau (60%,55%, 50% et 45%) en masse.

Les dimensions de la cellule sont :

La longueur de cylindre : 5.4mm

Le diamètre : 18.88mm

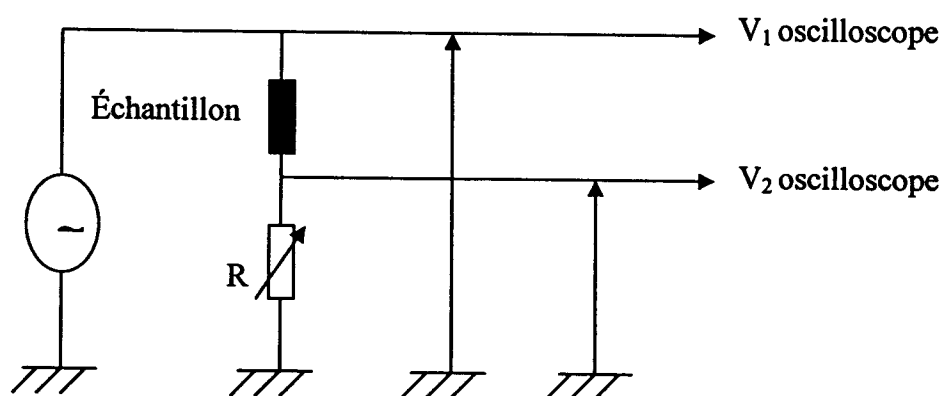


Figure I-7 : montage permettant de mesurer la constante diélectrique.

La cellule vide a la caractéristique suivante, en fonction de la fréquence :

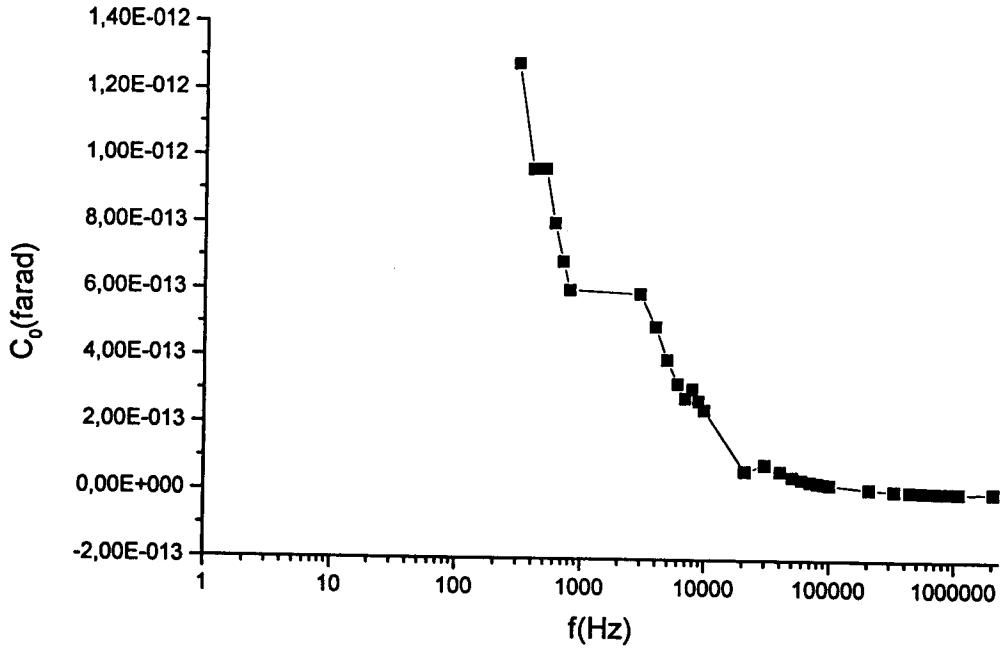


Figure I-8 : La capacité C₀ de la cellule vide en fonction de fréquence (échelle semilogarithmique)

Et les graphes suivants pour les cellules avec des échantillons :

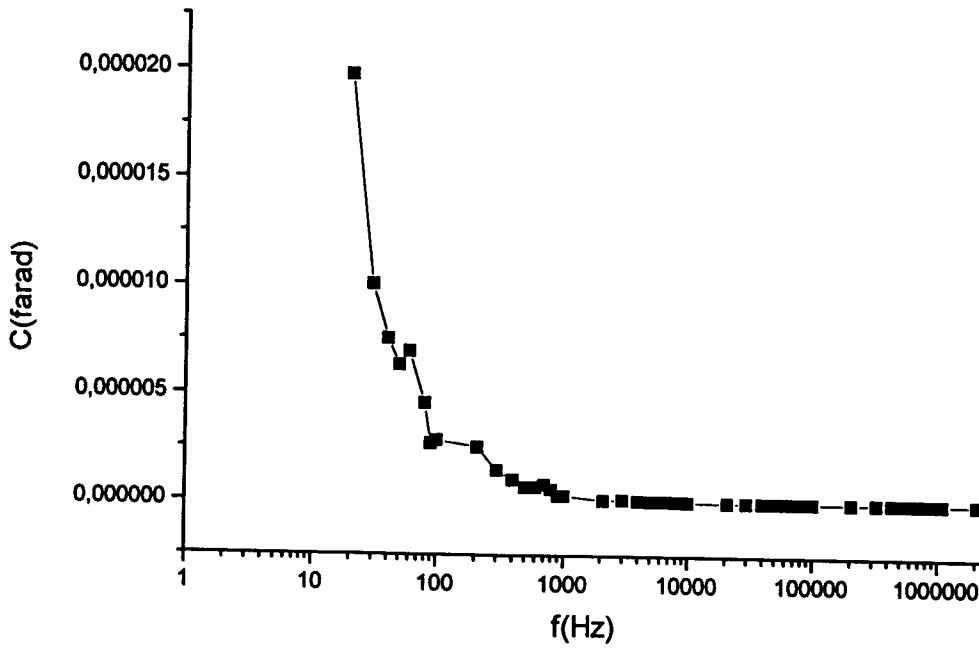


Figure I-9 : La capacité C de la cellule avec échantillon en fonction de fréquence (échelle semilogarithmique). La masse en eau est de 45%.

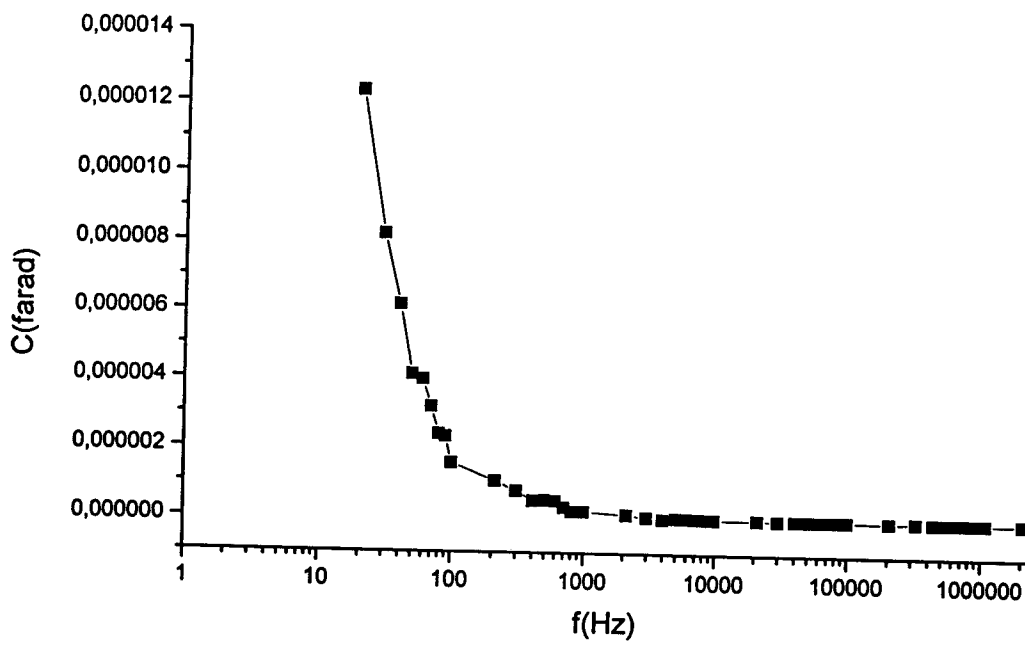


Figure I-10 : La capacité C de la cellule avec échantillon en fonction de fréquence (échelle semilogarithmique). La masse en eau est de 50%.

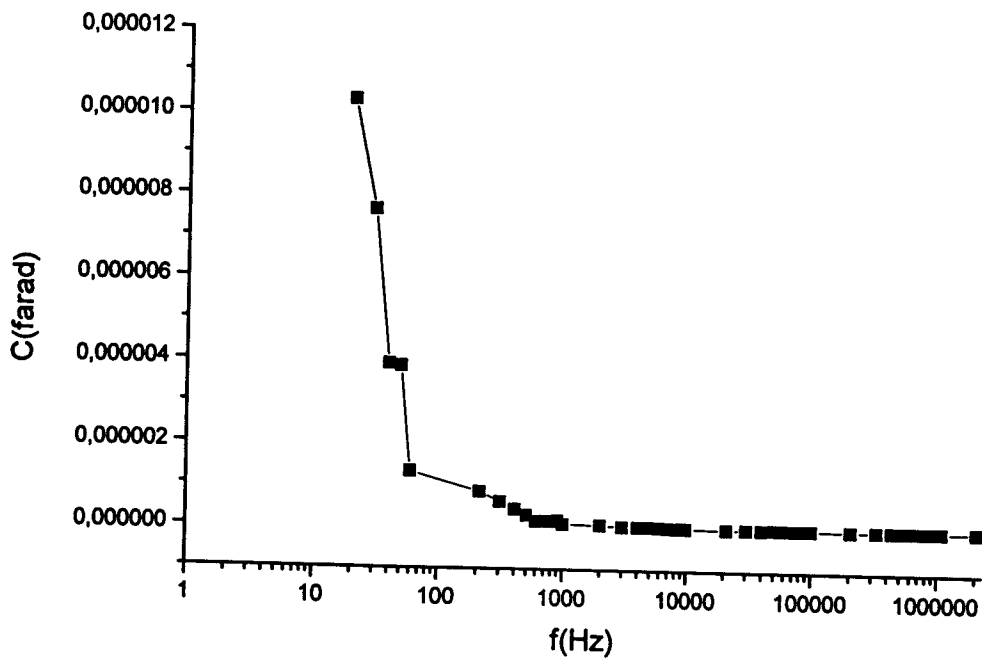


Figure I-11 : La capacité C de la cellule avec échantillon en fonction de fréquence (échelle semilogarithmique). La masse en eau est de 55%.

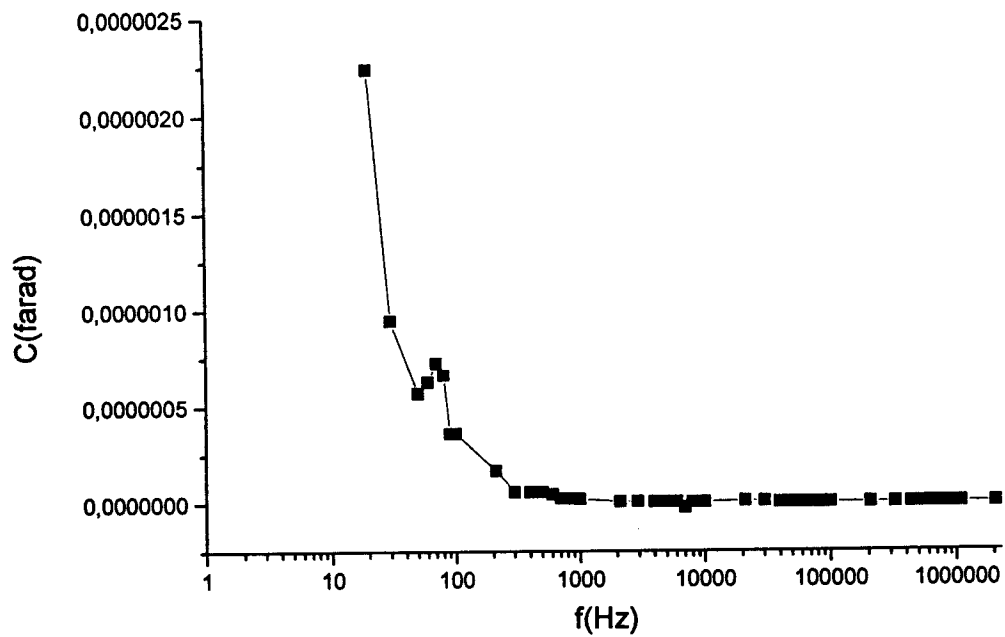


Figure I-12 : La capacité C de la cellule avec échantillon en fonction de fréquence (échelle semilogarithmique). La masse en eau est de 60%.

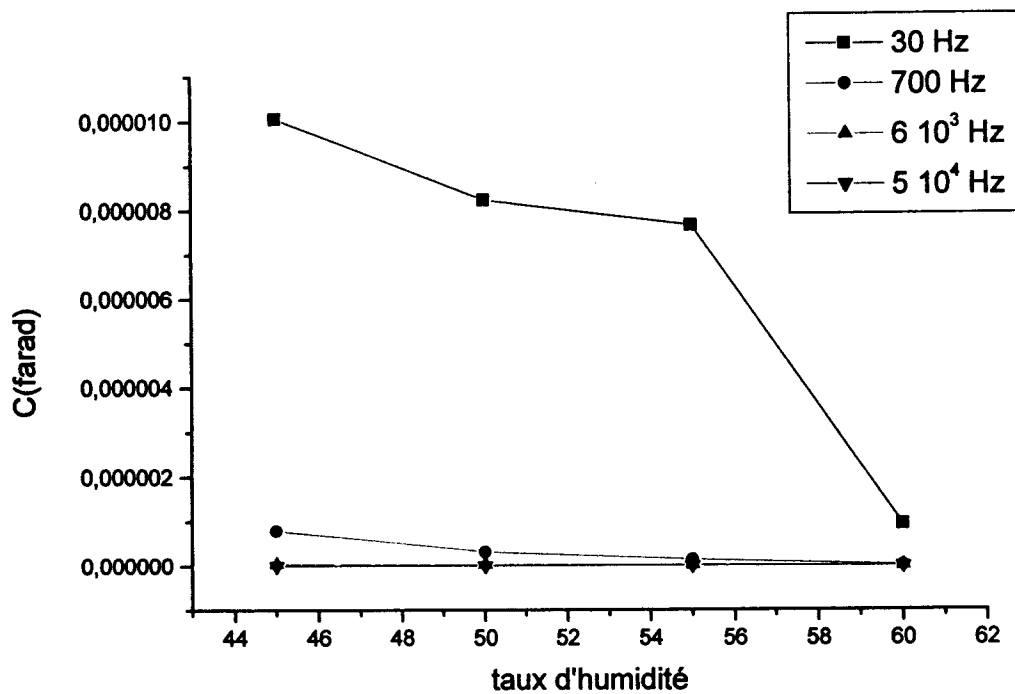


Figure I-13 : La capacité C de la cellule avec échantillon en fonction du taux d'humidité pour différentes fréquences.

Nous pouvons voir qu'il est alors possible d'évaluer la teneur en eau d'un échantillon en choisissant, par exemple, une fréquence de 1 KHz.

Partie II

II. Mesure de retrait

Pour chaque mélange (marne + carbone + eau), nous moulons quatre pièces sous forme de disque.

Après séchage les échantillons sont frittés à une température 1000°C pendant 3 heures.

Après la cuisson des échantillons, nous mesurons le retrait de chaque série de pièces. La courbe ci-dessous représente les résultats obtenus :

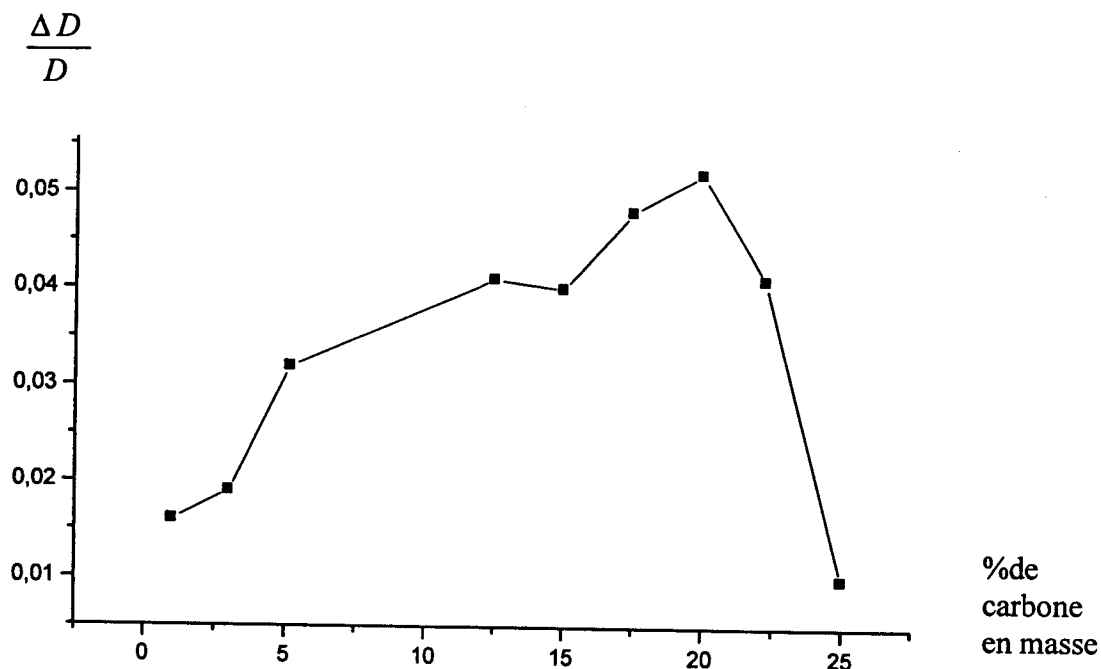
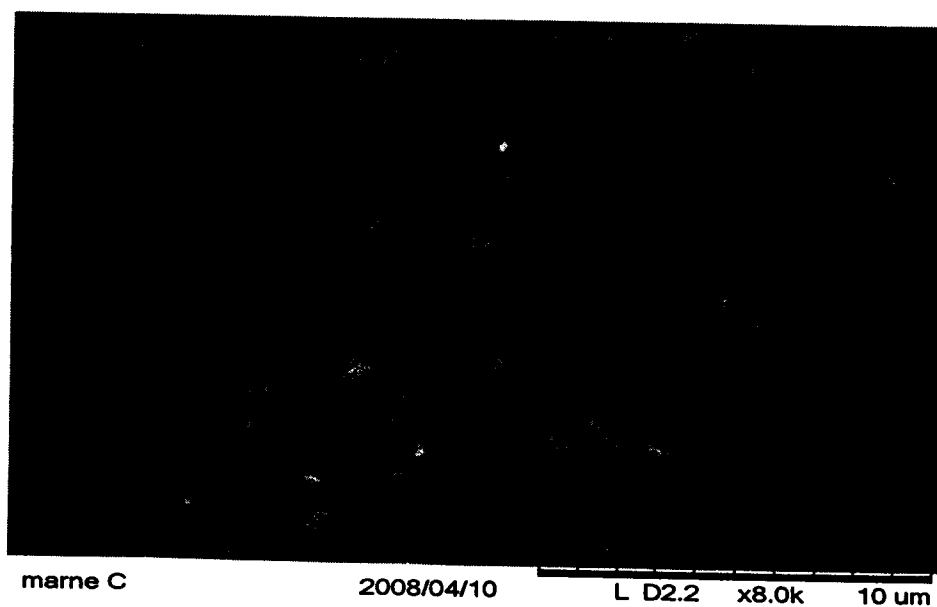


Figure II-1 : Le retrait relatif sur le diamètre des échantillons carbonés et frittés, rapporté au diamètre des échantillons de marne pure frittée.

Après le frittage, les échantillons obtenus sont constitués de la marne et le carbone devient des pores comme nous avons vu dans la figure suivante qui a été observée dans le microscope électronique.



- Nous avons réalisé une étude des caractéristiques diélectriques de nos échantillons en exploitant le montage déjà décrit dans la partie I.

Les résultats obtenus sont reproduits sur les courbes ci-dessous.

Les courbes $C=f(f)$ et $G=f(f)$ ou

C : la capacité électrique.

G : la conductance.

f : la fréquence.

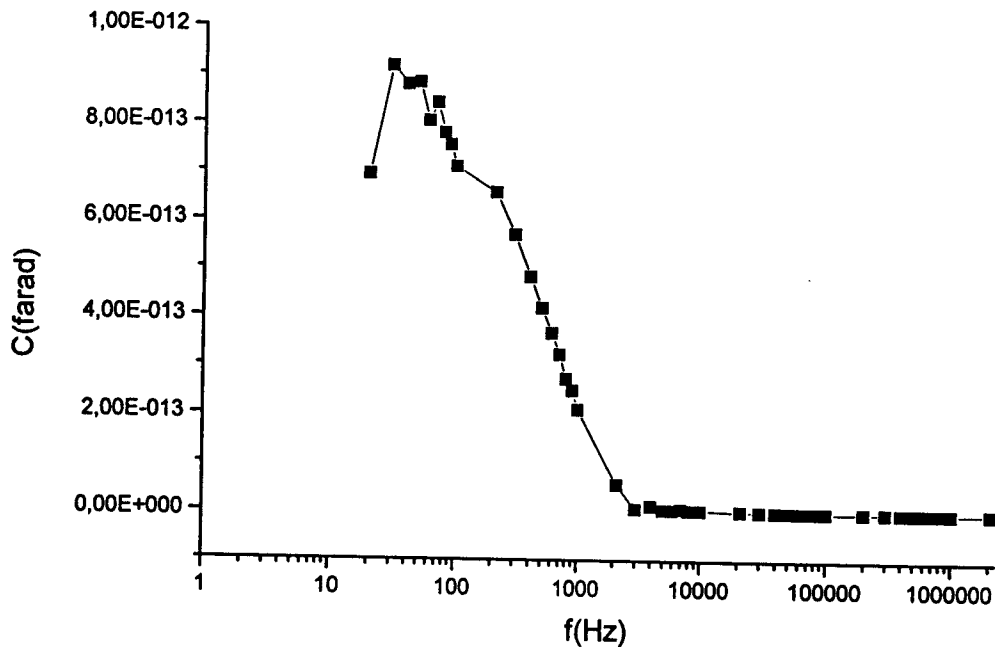


Figure II-2 : La capacité C de la cellule avec échantillon de marne fritté et sans carbone en fonction de la fréquence (échelle semilogarithmique).

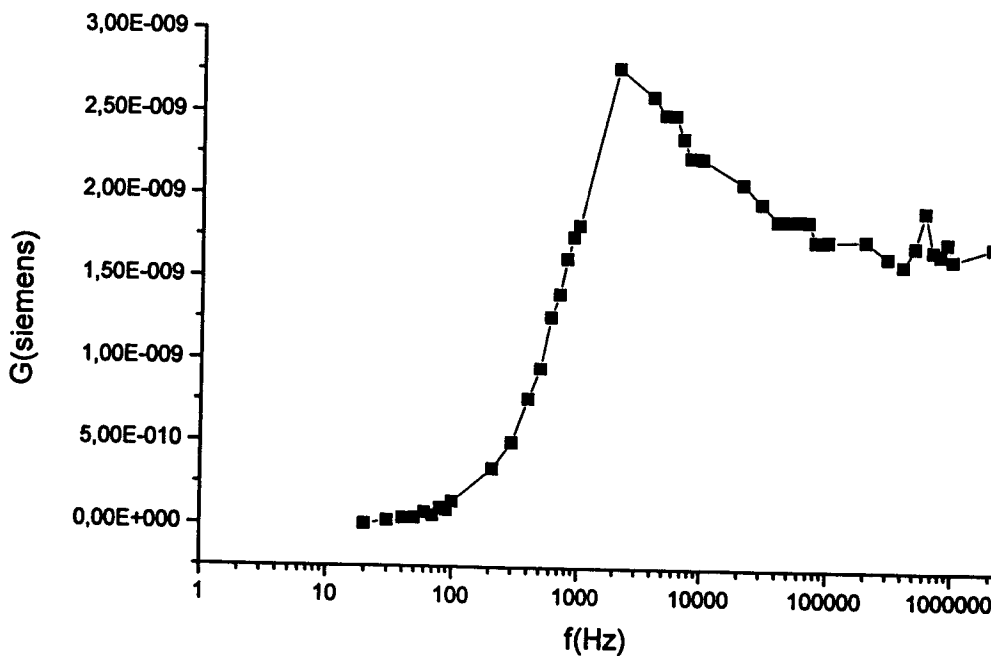


Figure II-3 : La conductance G de la cellule avec échantillon de marne fritté et sans carbone en fonction de la fréquence (échelle semilogarithmique).

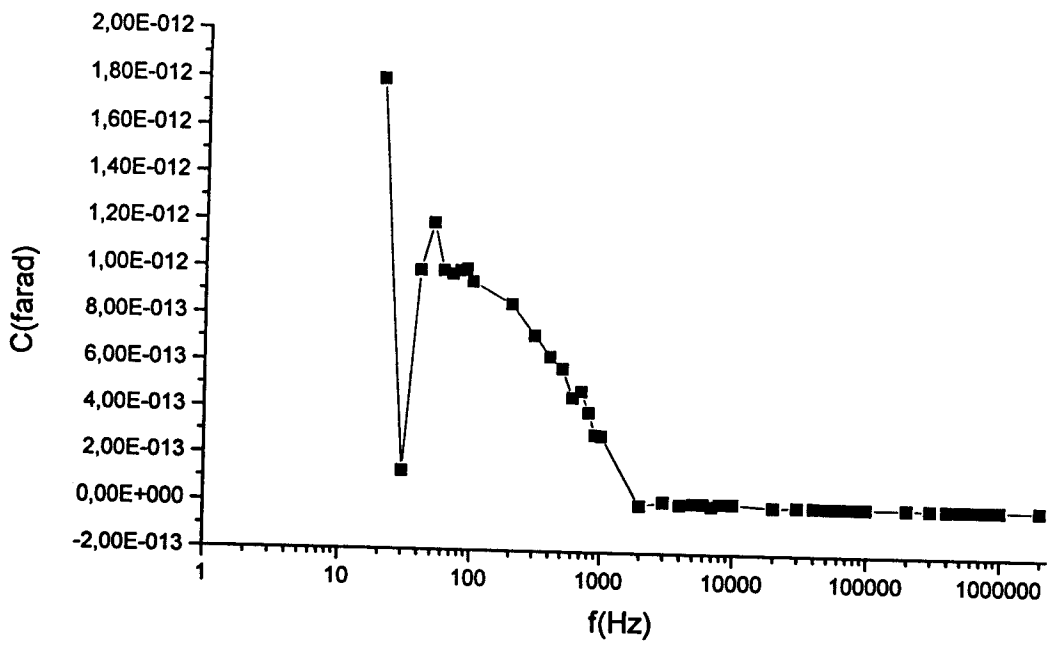


Figure II-4 : La capacité C en fonction de la fréquence pour la cellule avec un échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 1%. (échelle semilogarithmique).

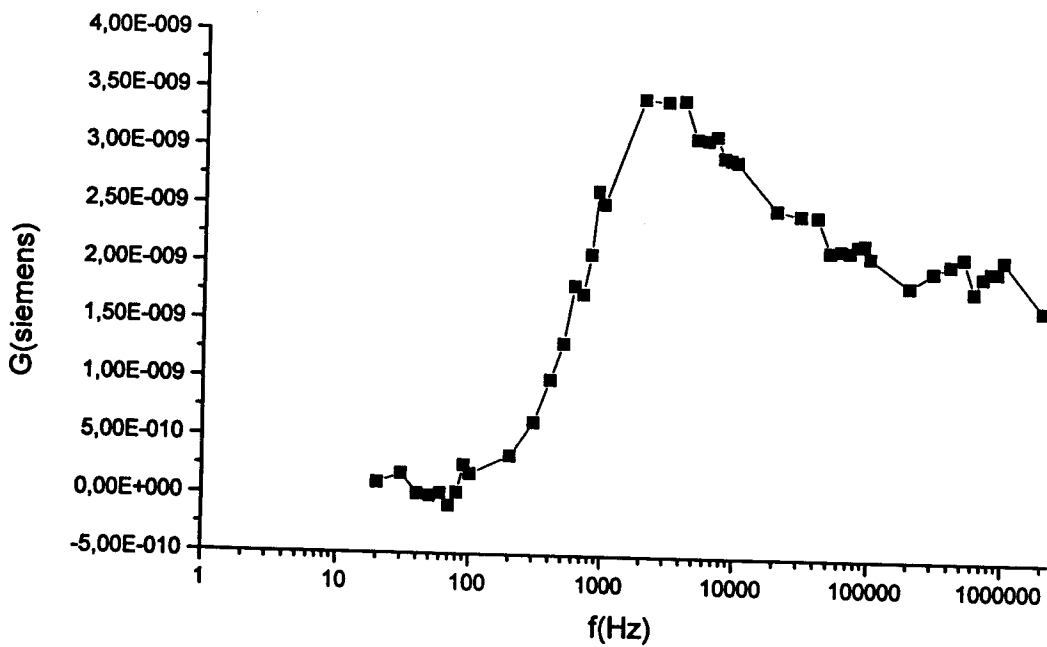


Figure II-5 : La conductance G en fonction de la fréquence pour la cellule avec échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 1%. (échelle semilogarithmique).

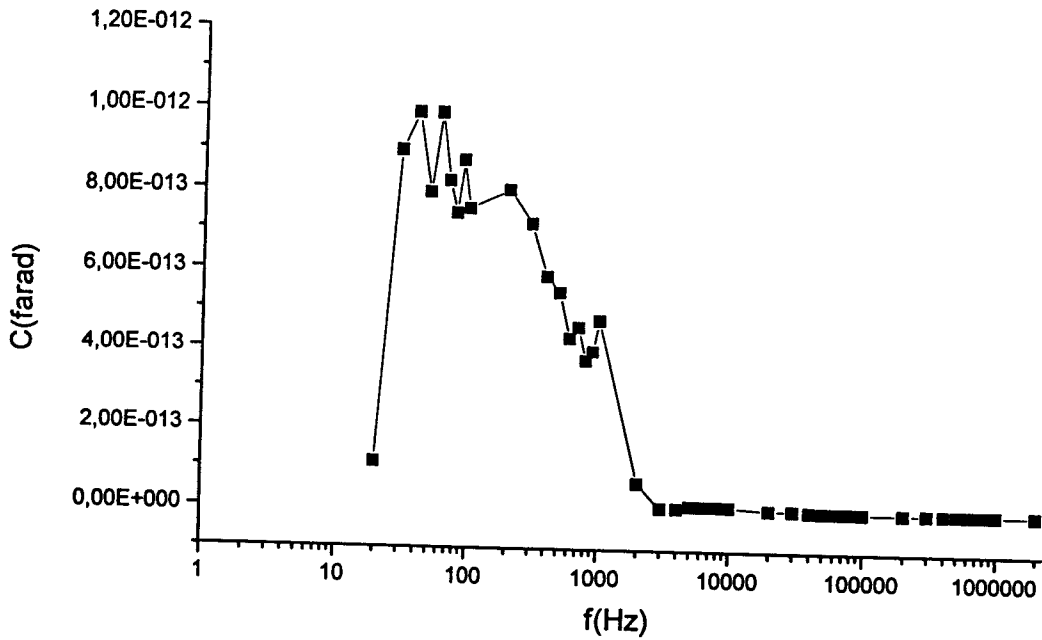


Figure II-6: La capacité C en fonction de la fréquence pour la cellule avec un échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 3%. (échelle semilogarithmique).

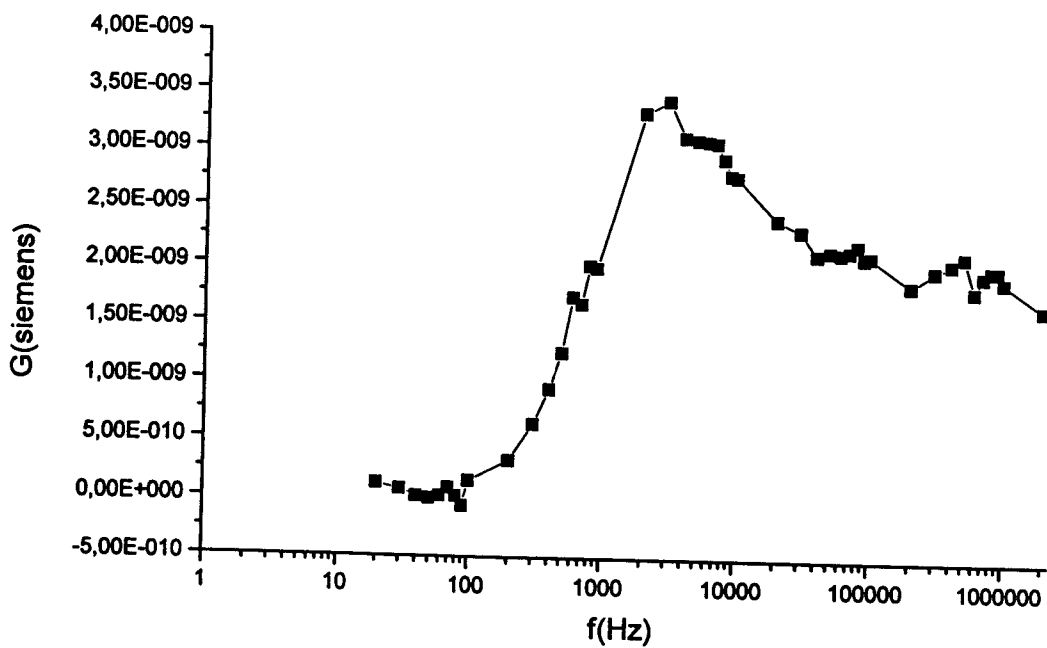


Figure II-7: La conductance G en fonction de la fréquence pour la cellule avec échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 3%. (échelle semilogarithmique).

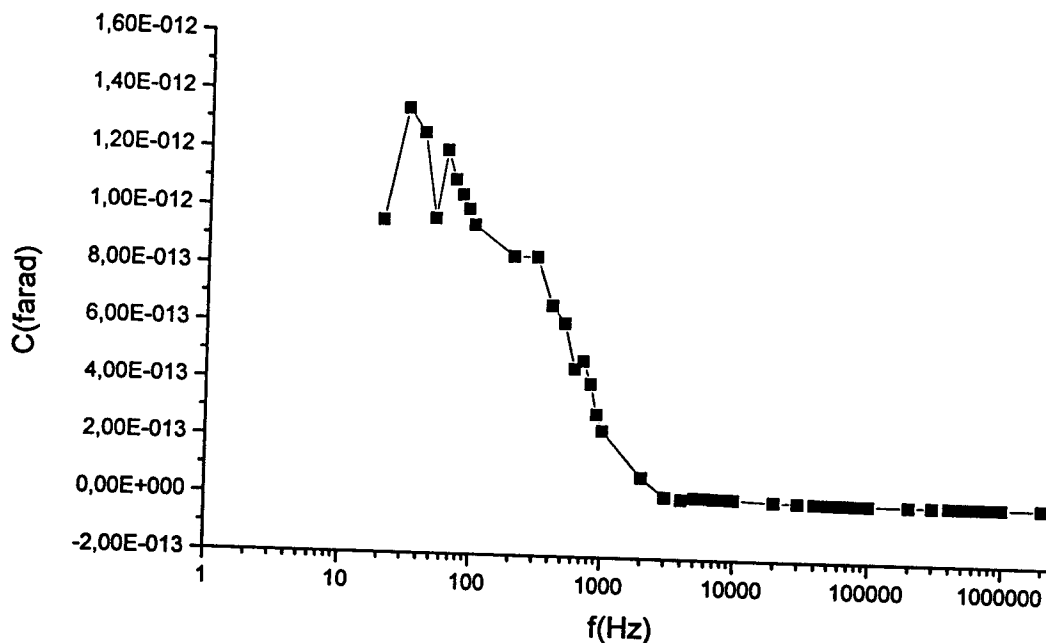


Figure II-8: La capacité C en fonction de la fréquence pour la cellule avec un échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 5,16%. (échelle semilogarithmique).

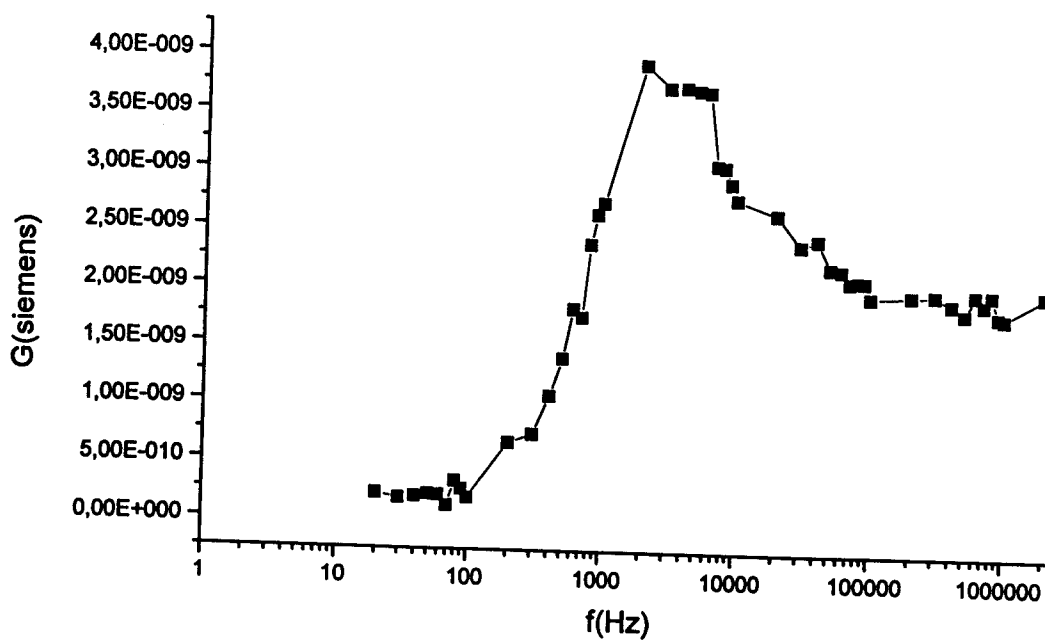


Figure II-9: La conductance G en fonction de la fréquence pour la cellule avec échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 5,16%. (échelle semilogarithmique).



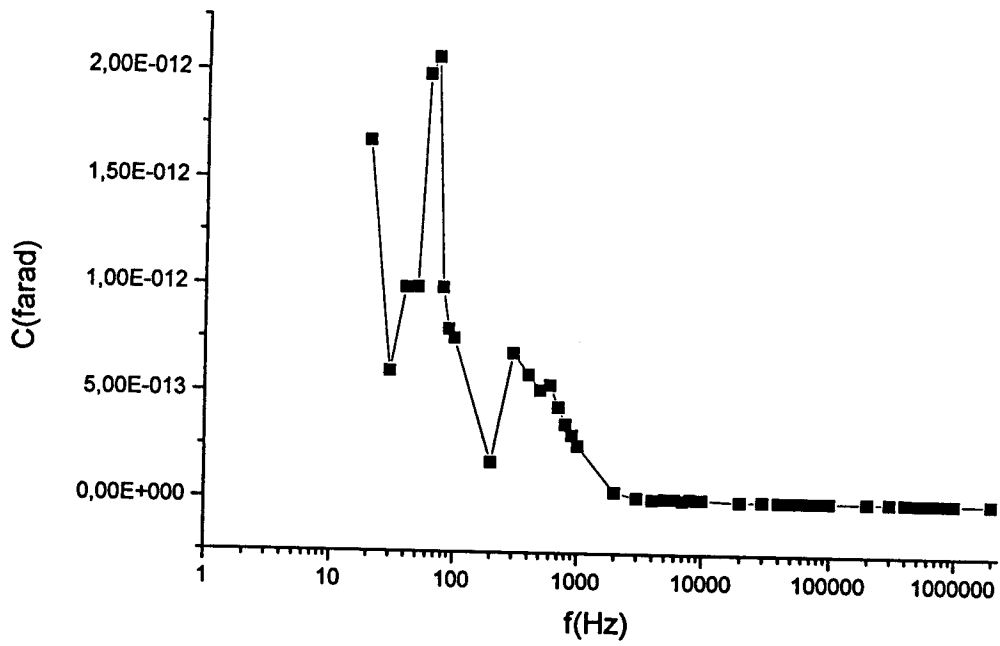


Figure II-10 : La capacité C en fonction de la fréquence pour la cellule avec un échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 12,5%. (échelle semilogarithmique).

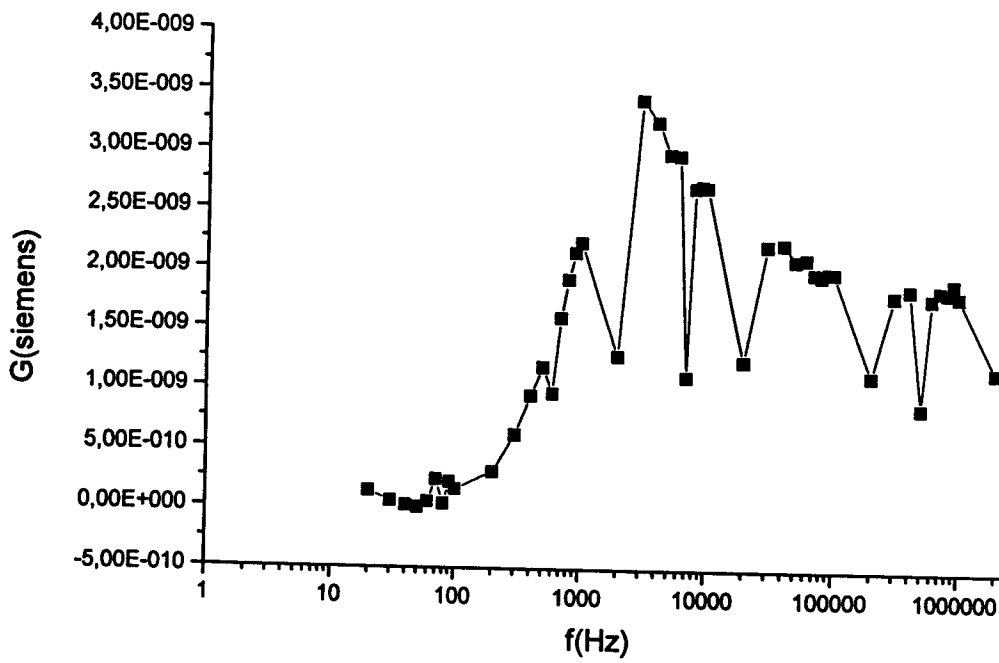


Figure II-11 : La conductance G en fonction de la fréquence pour la cellule avec échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 12,5%. (échelle semilogarithmique).

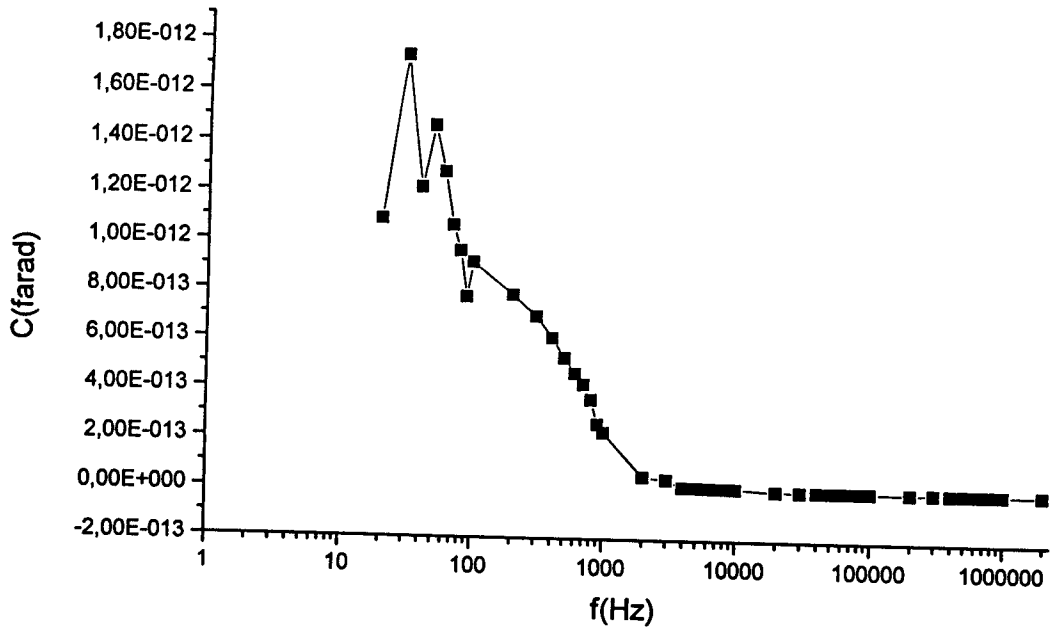


Figure II-12 : La capacité C en fonction de la fréquence pour la cellule avec un échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 15%. (échelle semilogarithmique).

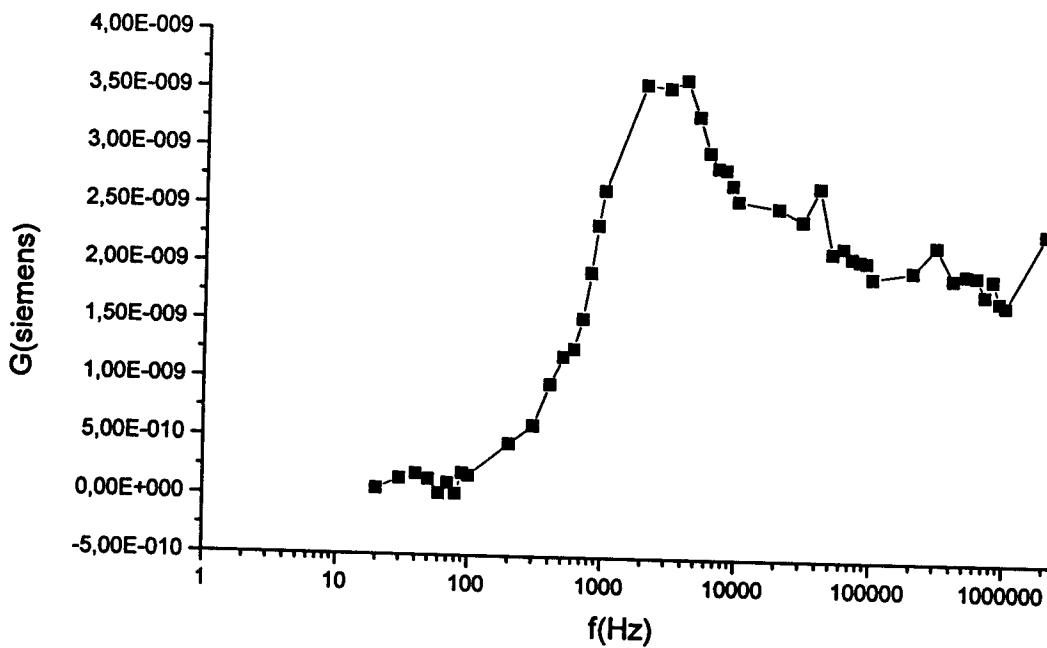


Figure II-13: La conductance G en fonction de la fréquence pour la cellule avec échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 15%. (échelle semilogarithmique).



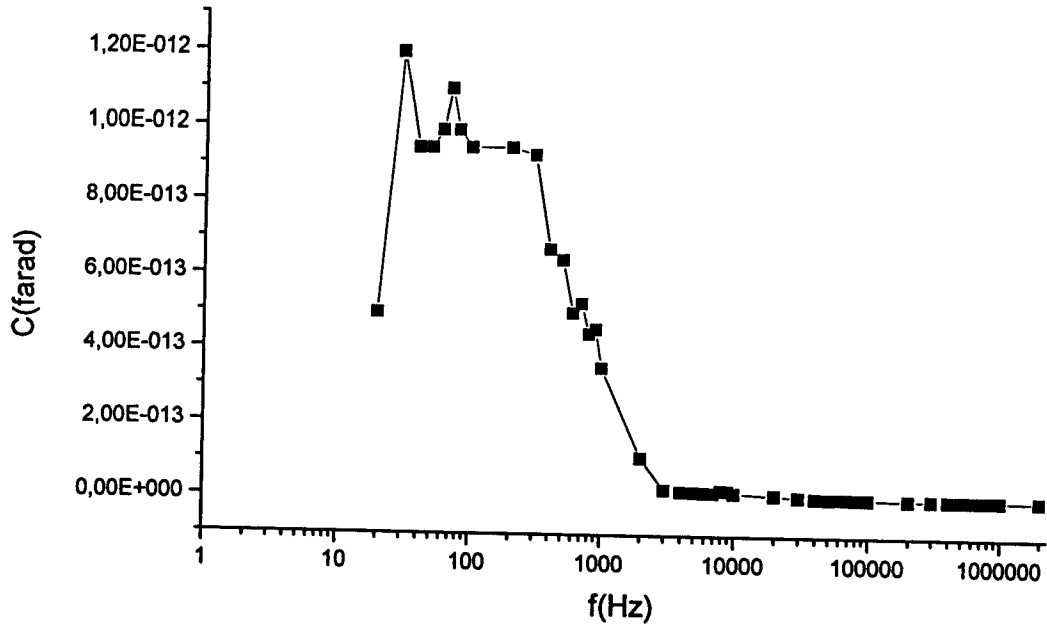


Figure II-14: La capacité C en fonction de la fréquence pour la cellule avec un échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 17,5 %. (échelle semilogarithmique).

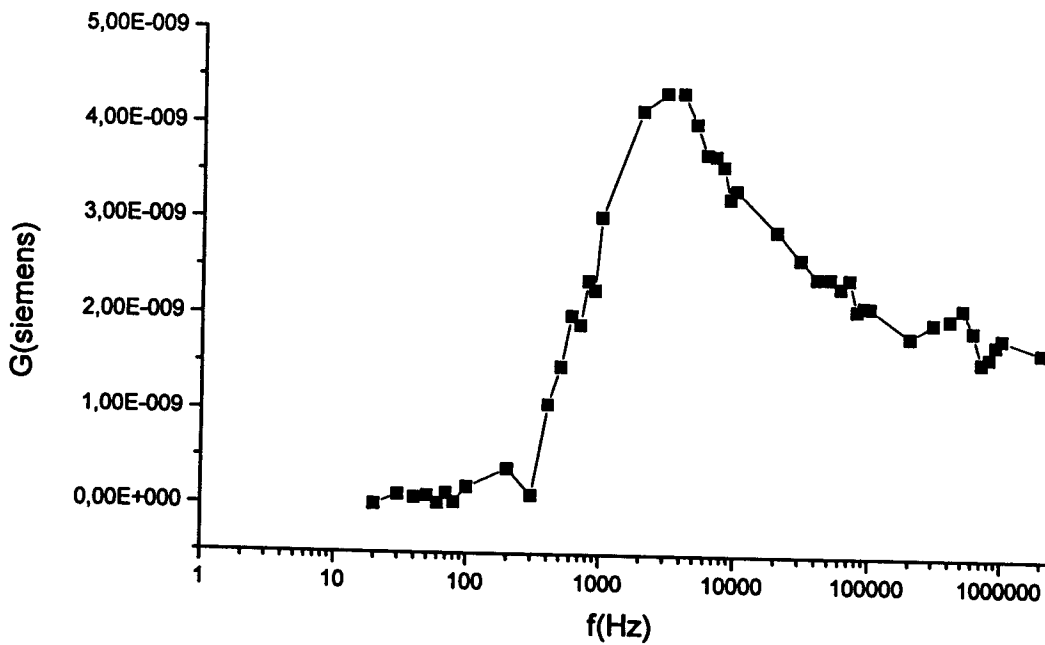


Figure II-15: La conductance G en fonction de la fréquence pour la cellule avec échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 17,5%. (échelle semilogarithmique).



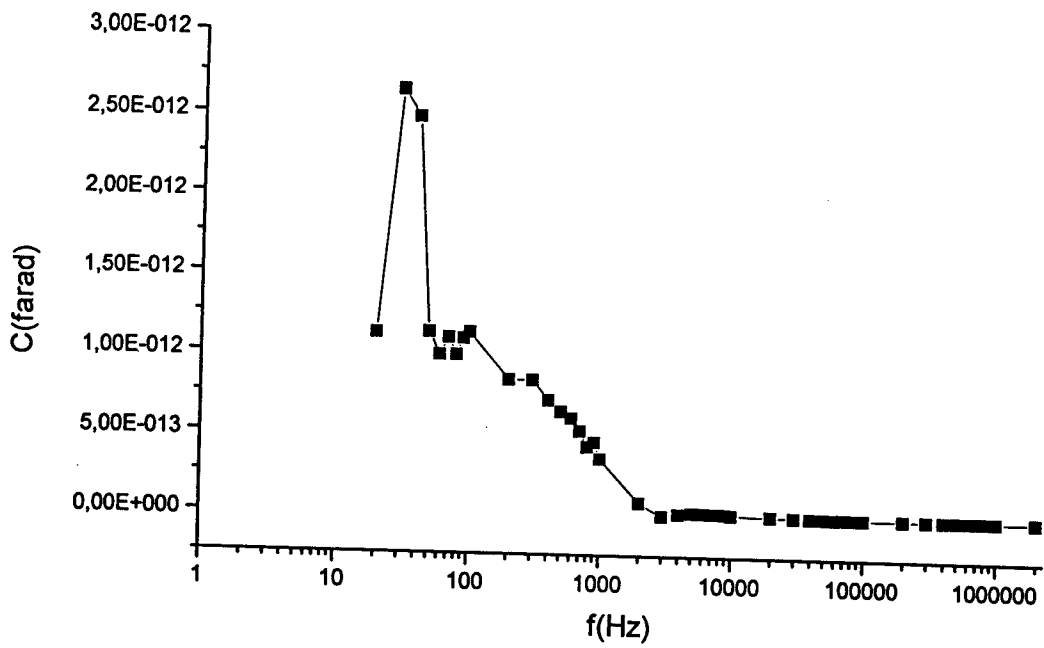


Figure II-16 : La capacité C en fonction de la fréquence pour la cellule avec un échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 20%. (échelle semilogarithmique).

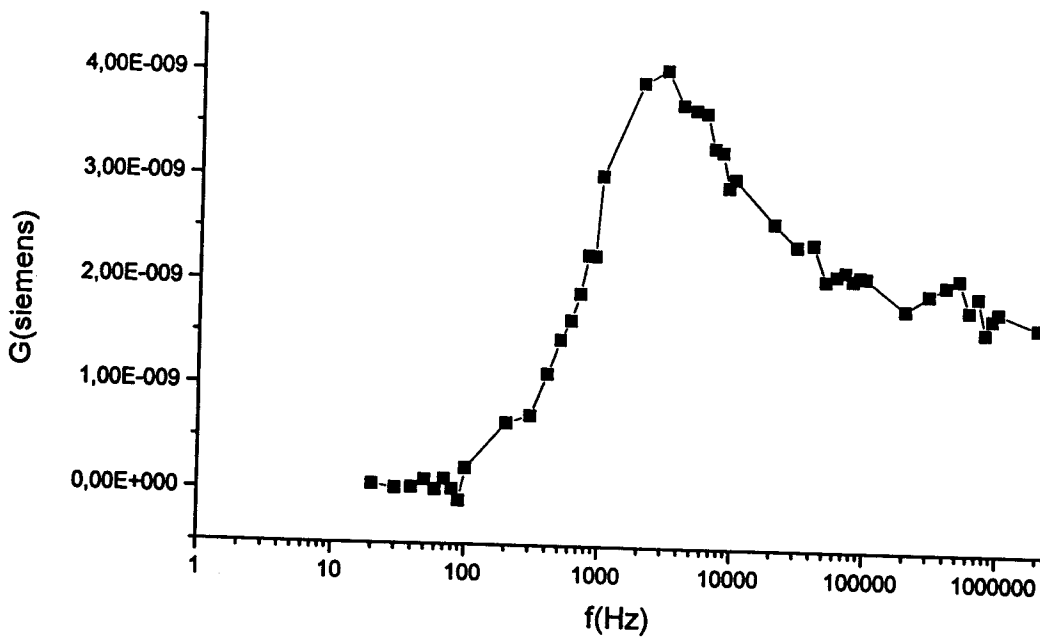


Figure II-17 : La conductance G en fonction de la fréquence pour la cellule avec échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 20%. (échelle semilogarithmique).

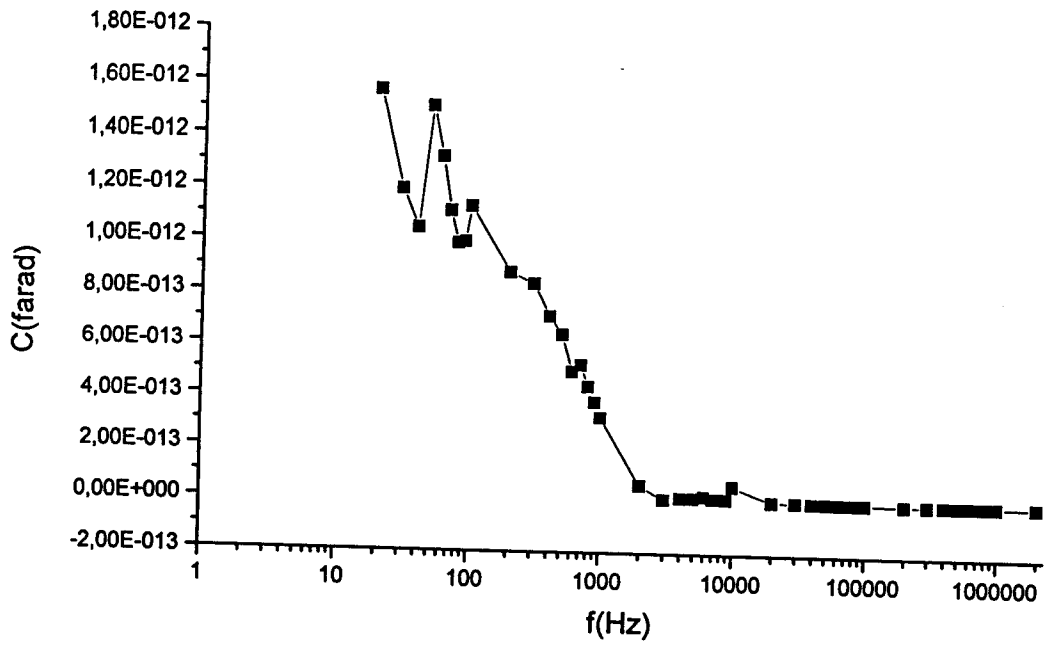


Figure II-18 : La capacité C en fonction de la fréquence pour la cellule avec un échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 22,25%. (échelle semilogarithmique).

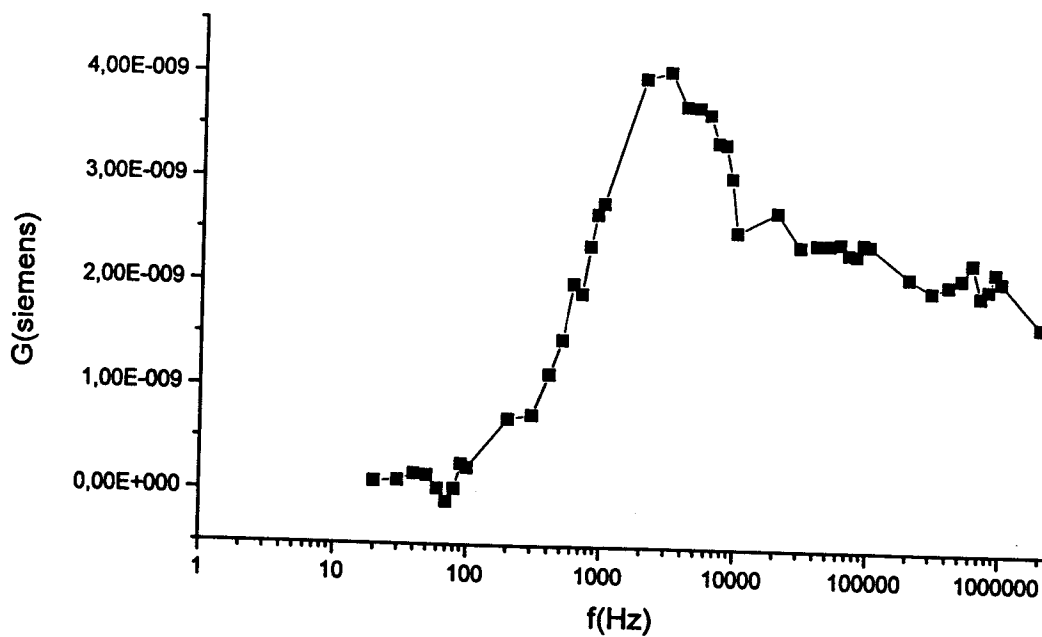


Figure II-19 : La conductance G en fonction de la fréquence pour la cellule avec échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 22,25%. (échelle semilogarithmique).

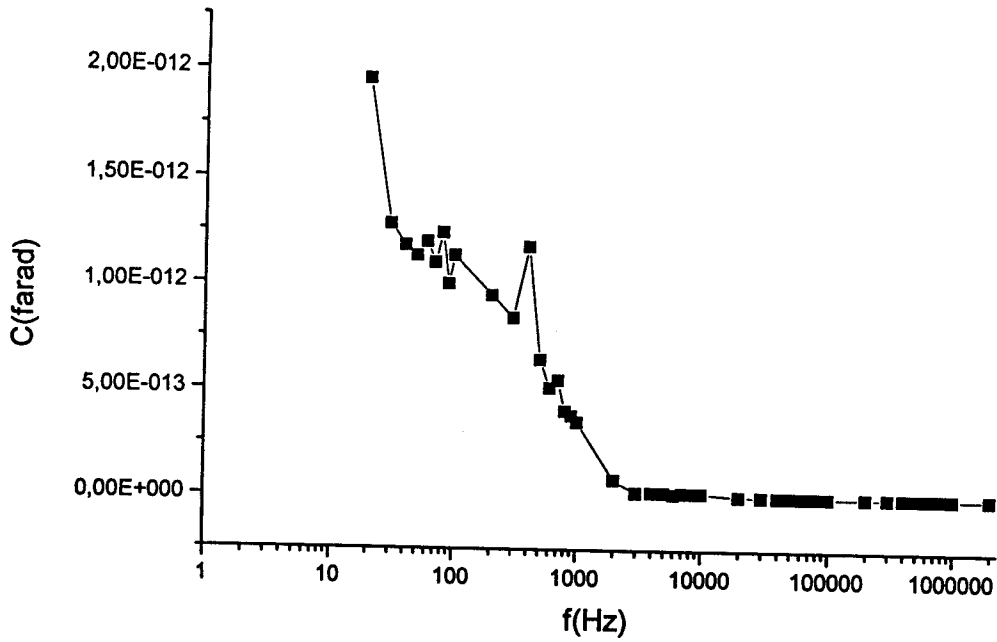


Figure II-20 : La capacité C en fonction de la fréquence pour la cellule avec un échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 25%. (échelle semilogarithmique).

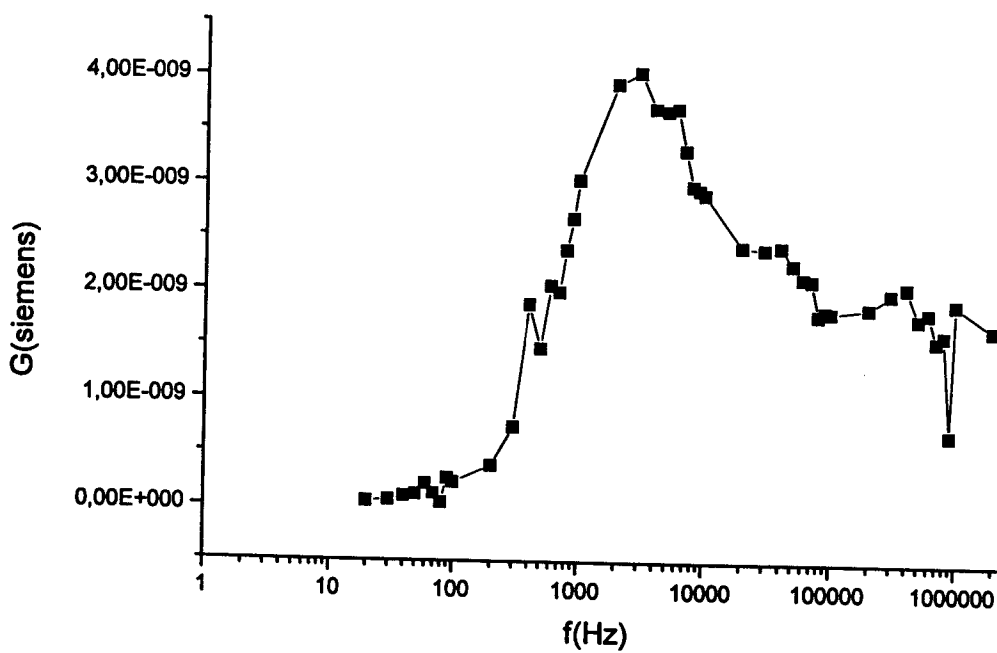


Figure II-21 : La conductance G en fonction de la fréquence pour la cellule avec échantillon de marne fritté et avec un taux de carbone initial de 25%. (échelle semilogarithmique).



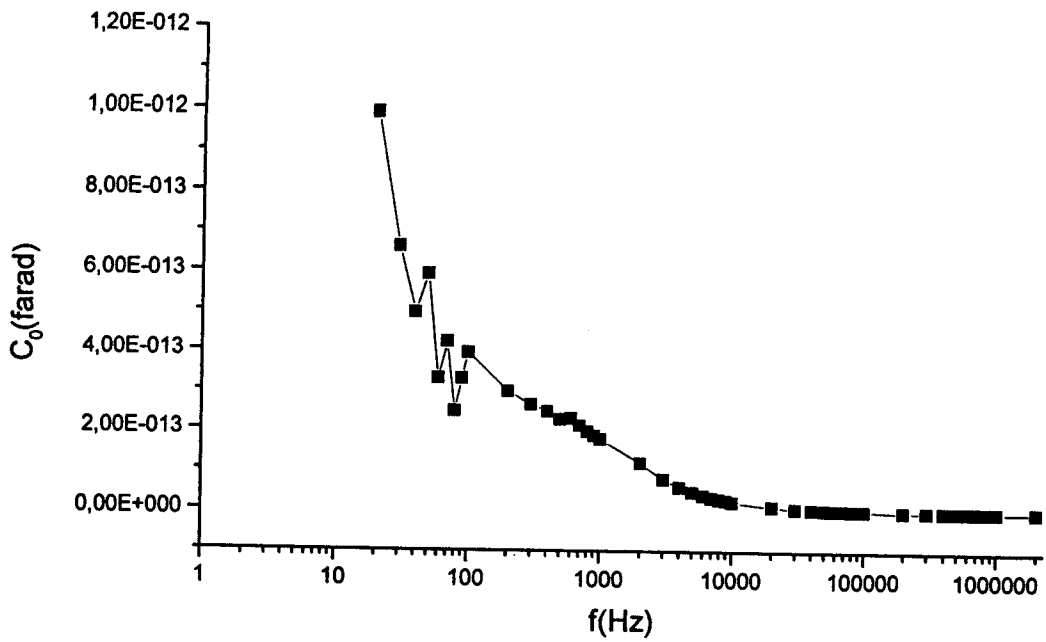


Figure II-22 : La capacité C₀ en fonction de la fréquence pour la cellule vide (échelle semilogarithmique).

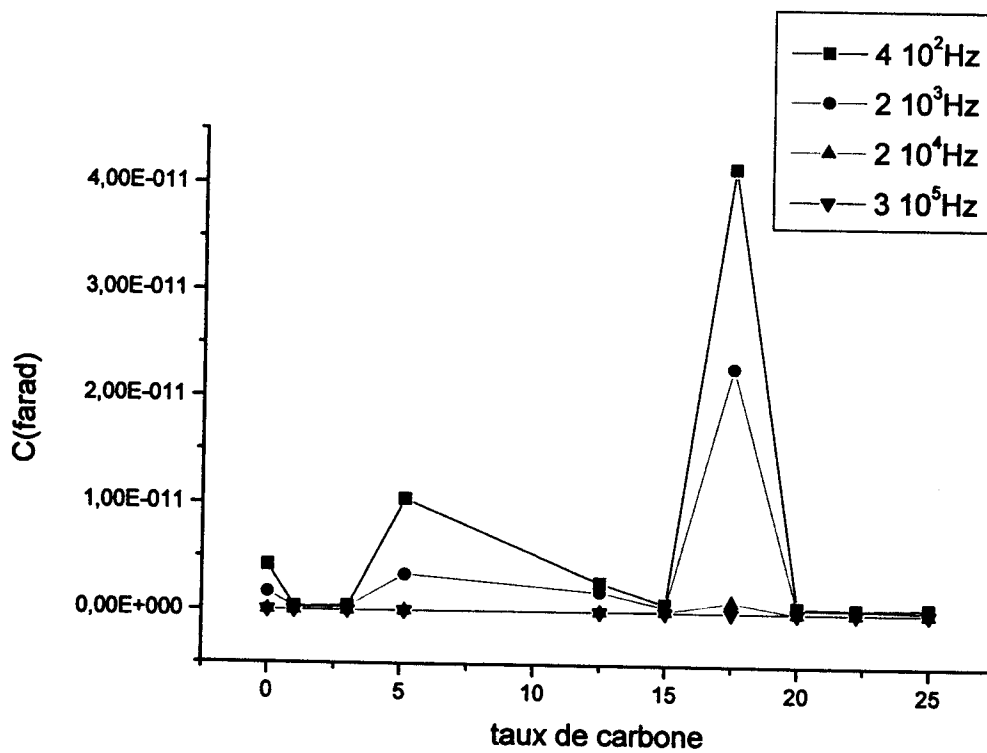


Figure II-23: La capacité C en fonction de taux de carbone initial pour différentes fréquences.

III. Mesure du constant diélectrique :

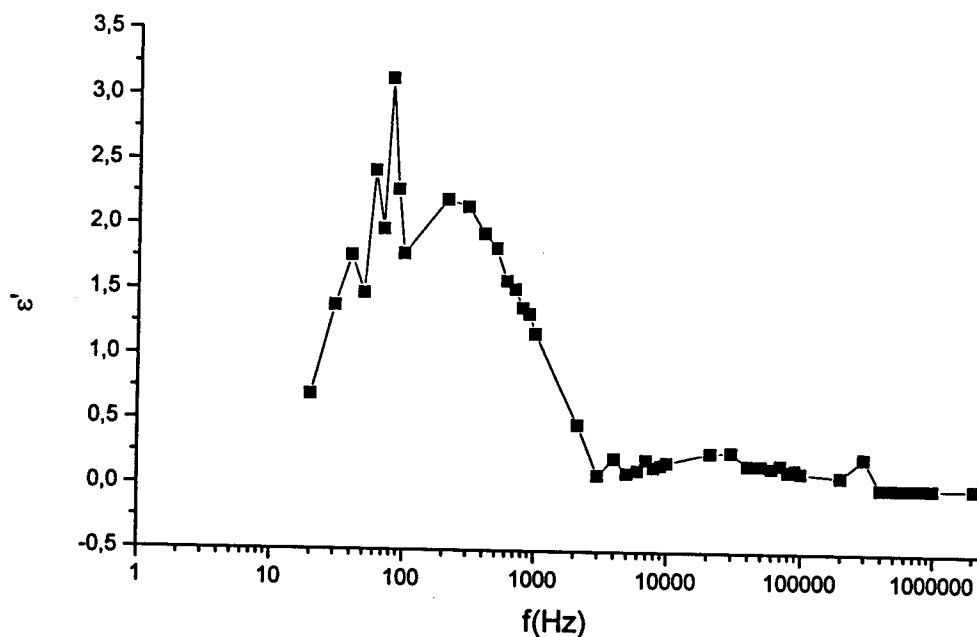


Figure II-24 : $\mathcal{A}_\epsilon(\epsilon)$ en fonction de la fréquence pour la cellule vide (échelle semilogarithmique).

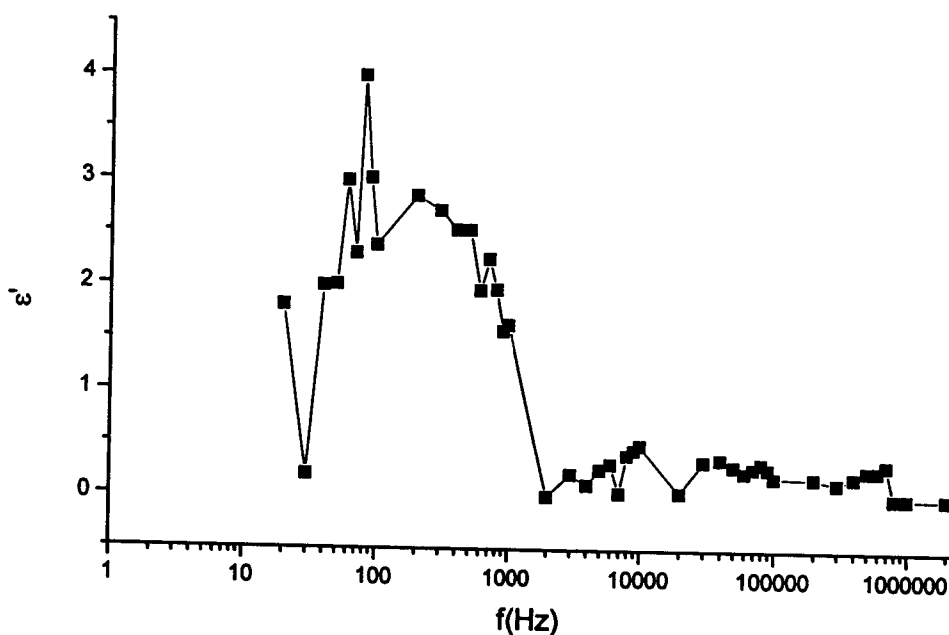


Figure II-25: $\mathcal{A}_\epsilon(\epsilon)$ en fonction de la fréquence pour la cellule avec marne fritté (échelle semilogarithmique).



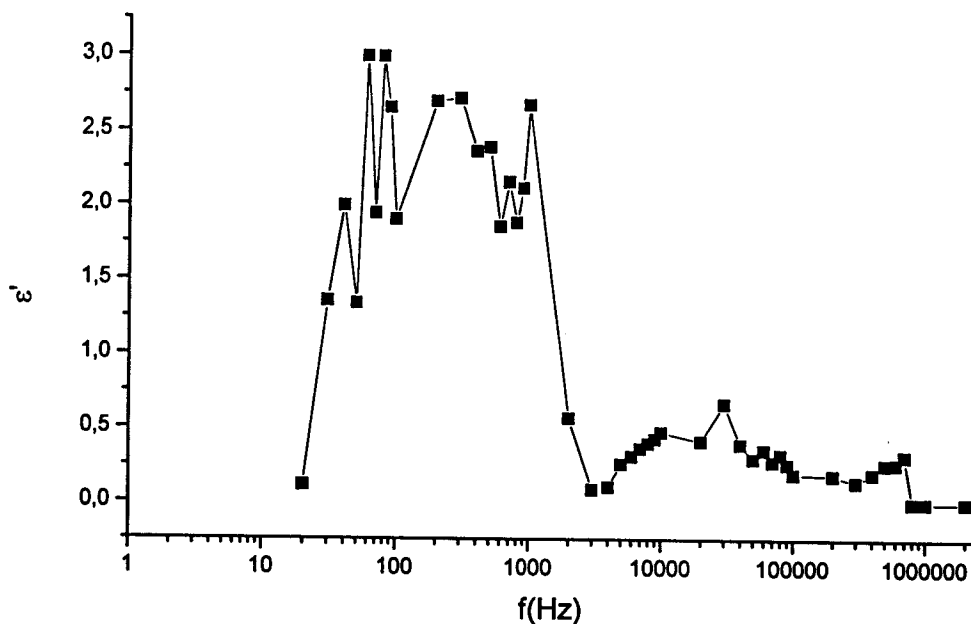


Figure II-26 : $\mathcal{R}_s(\epsilon)$ en fonction de la fréquence pour la cellule avec marne fritté et taux de carbone initial de 3% (échelle semilogarithmique).

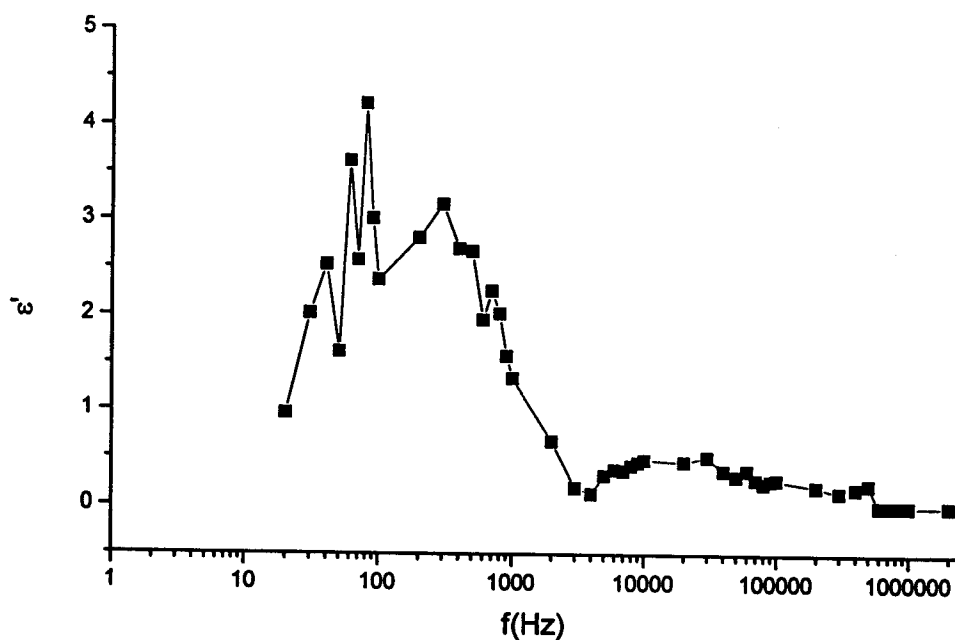


Figure II-27 : $\mathcal{R}_s(\epsilon)$ en fonction de la fréquence pour la cellule avec marne fritté et taux de carbone initial de 5,16% (échelle semilogarithmique).

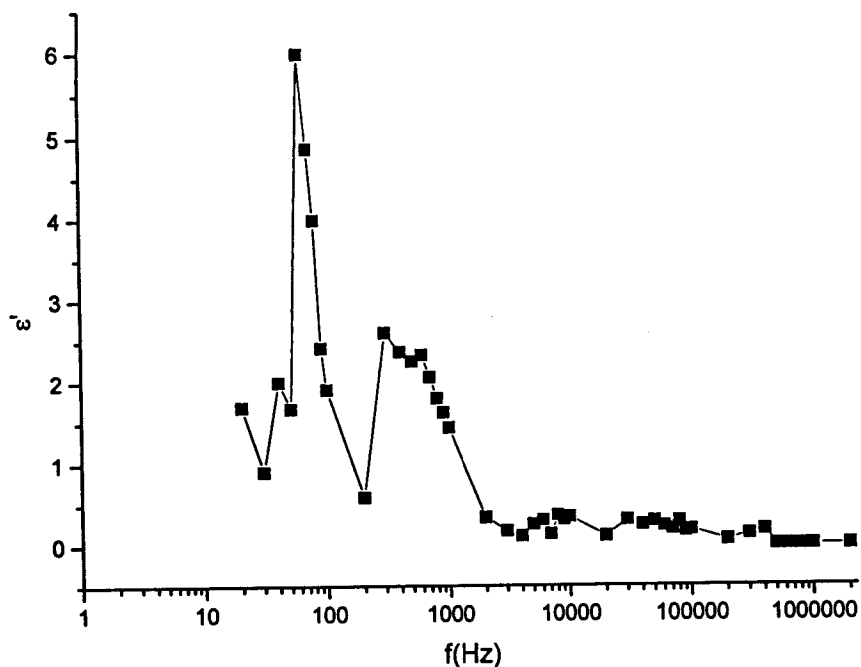


Figure II-28 : $\epsilon''(\epsilon)$ en fonction de la fréquence pour la cellule avec marne fritté et taux de carbone initial de 12,5% (échelle semilogarithmique).

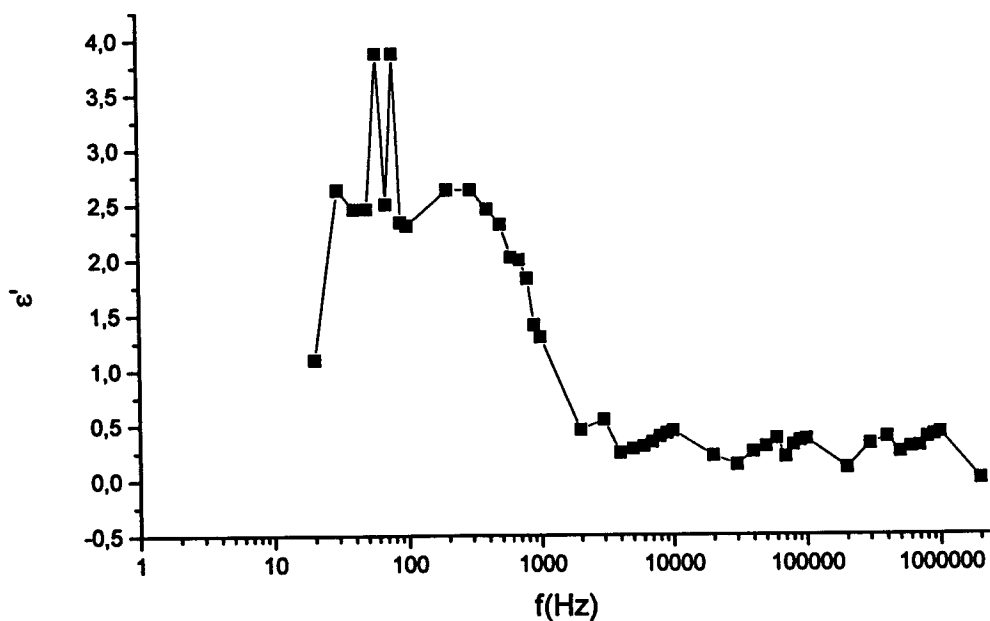


Figure II-29 : $\epsilon''(\epsilon)$ en fonction de la fréquence pour la cellule avec marne fritté et taux de carbone initial de 15% (échelle semilogarithmique).



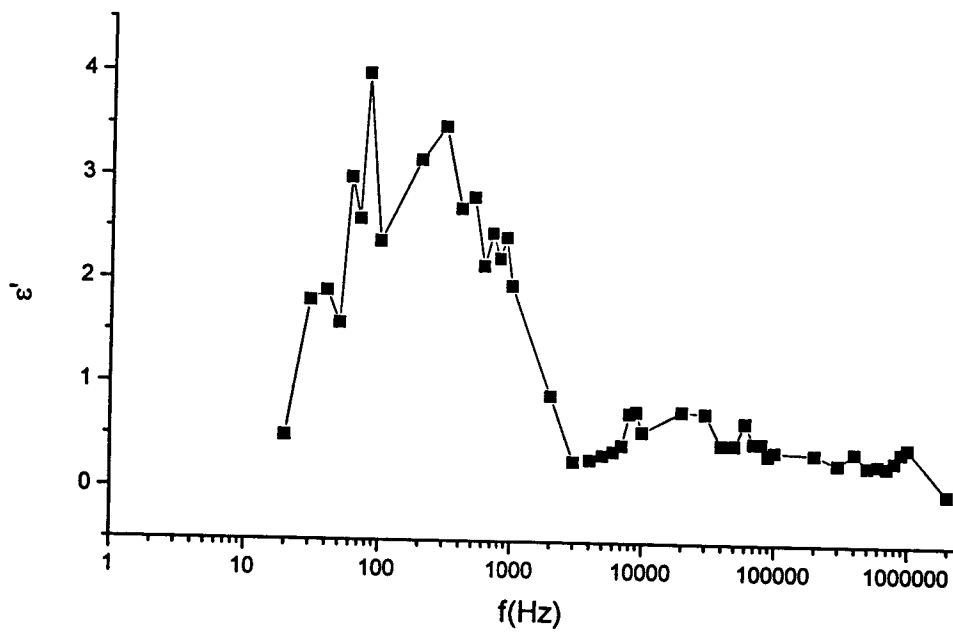


Figure II-30 : $Z''(\epsilon)$ en fonction de la fréquence pour la cellule avec marne fritté et taux de carbone initial de 17,5% (échelle semilogarithmique).

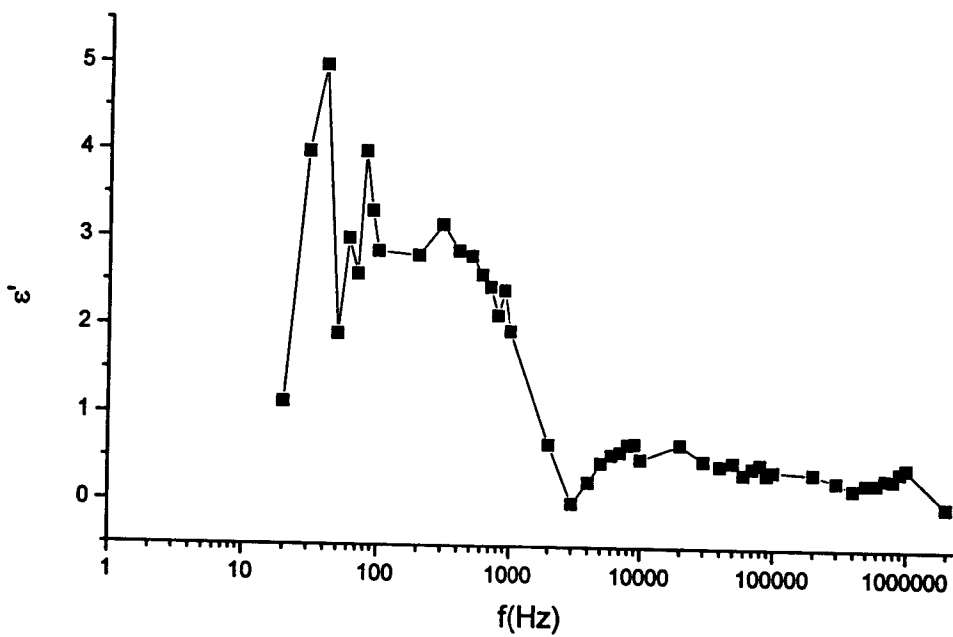


Figure II-31 : $Z''(\epsilon)$ en fonction de la fréquence pour la cellule avec marne fritté et taux de carbone initial de 20% (échelle semilogarithmique).

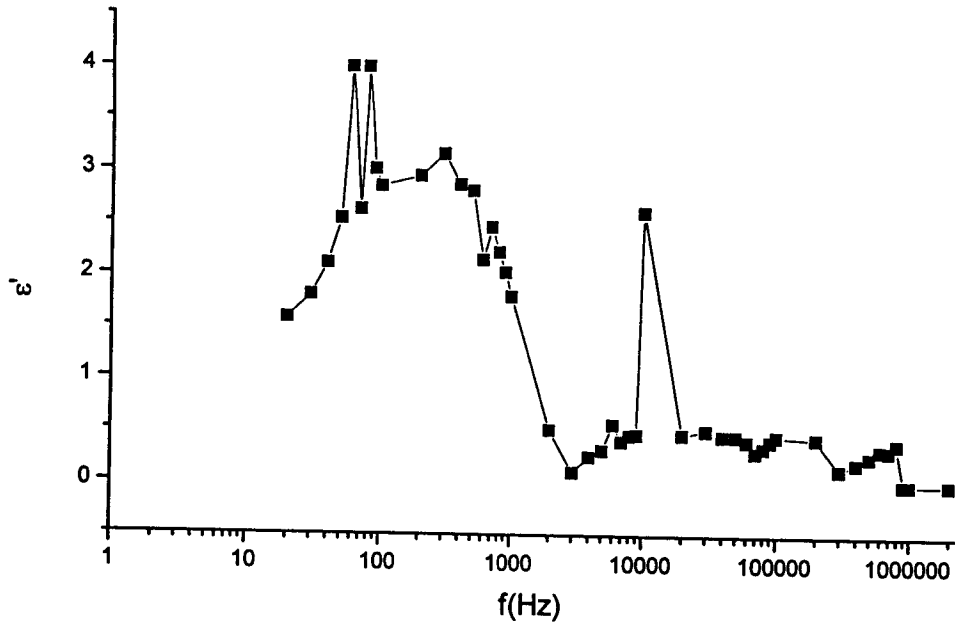


Figure II-32 : $\epsilon''(f)$ en fonction de la fréquence pour la cellule avec marne fritté et taux de carbone initial de 22,5% (échelle semilogarithmique).

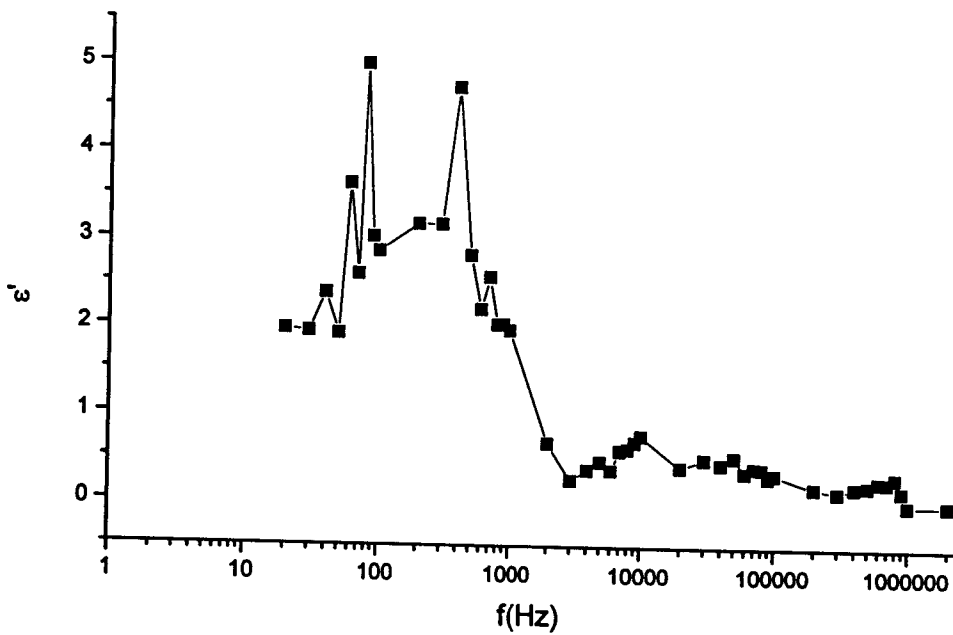


Figure II-33 : $\epsilon''(f)$ en fonction de la fréquence pour la cellule avec marne fritté et taux de carbone initial de 25% (échelle semilogarithmique).



IV. Les diagrammes de Cole et Cole:

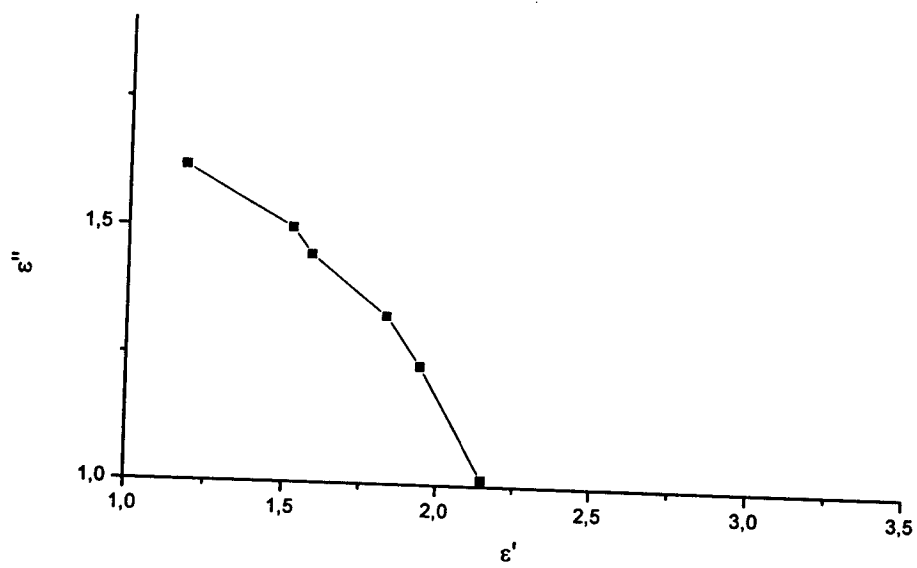


Figure II-34 : Le diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon de marne fritté sans carbone

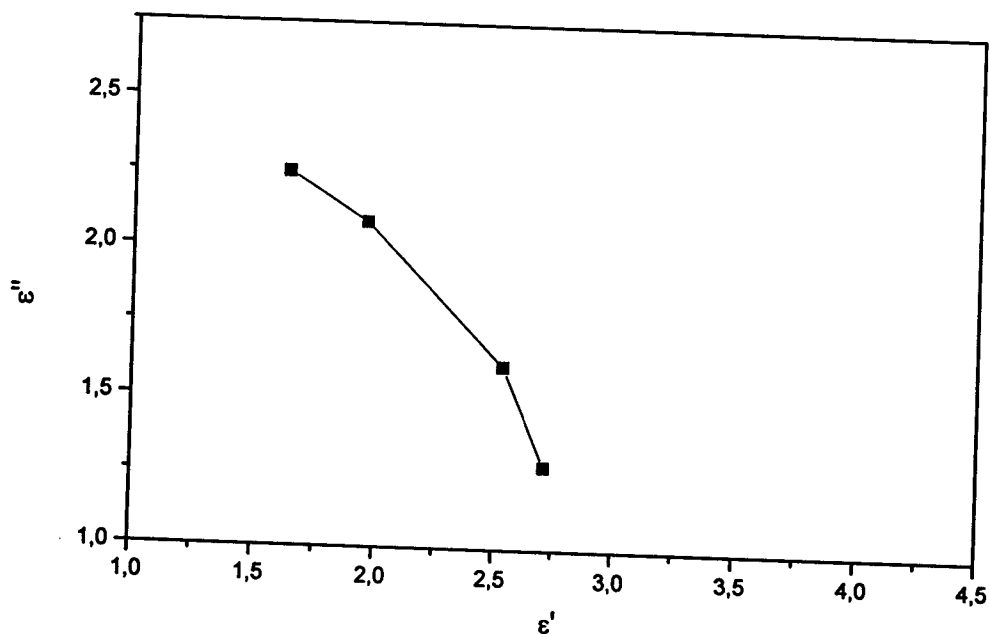


Figure II-35: Le diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon de marne fritté et taux de carbone initial de 1%.



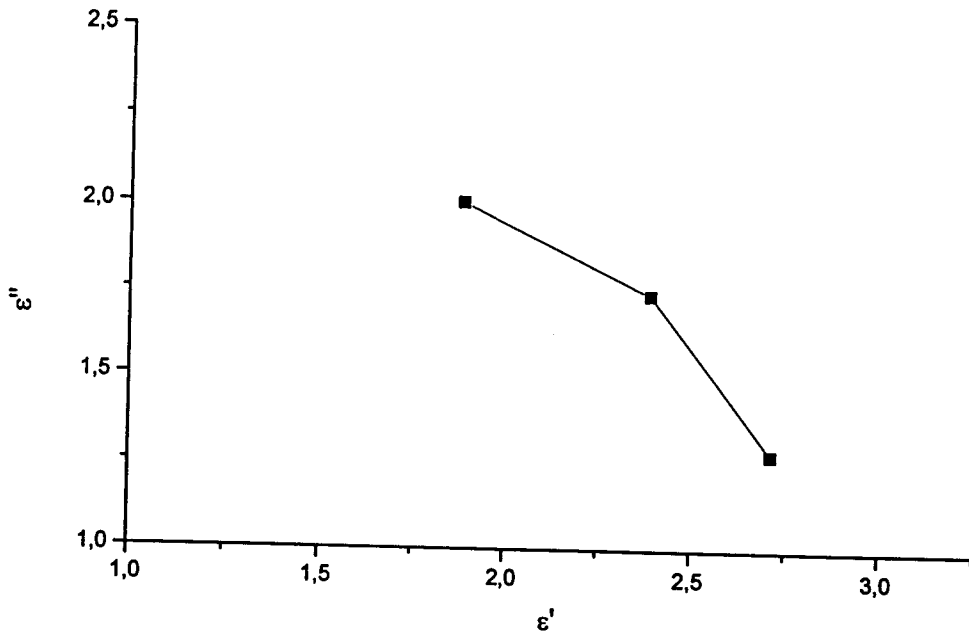


Figure II-36 : Le diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon de marne fritté et taux de carbone initial de 3%.

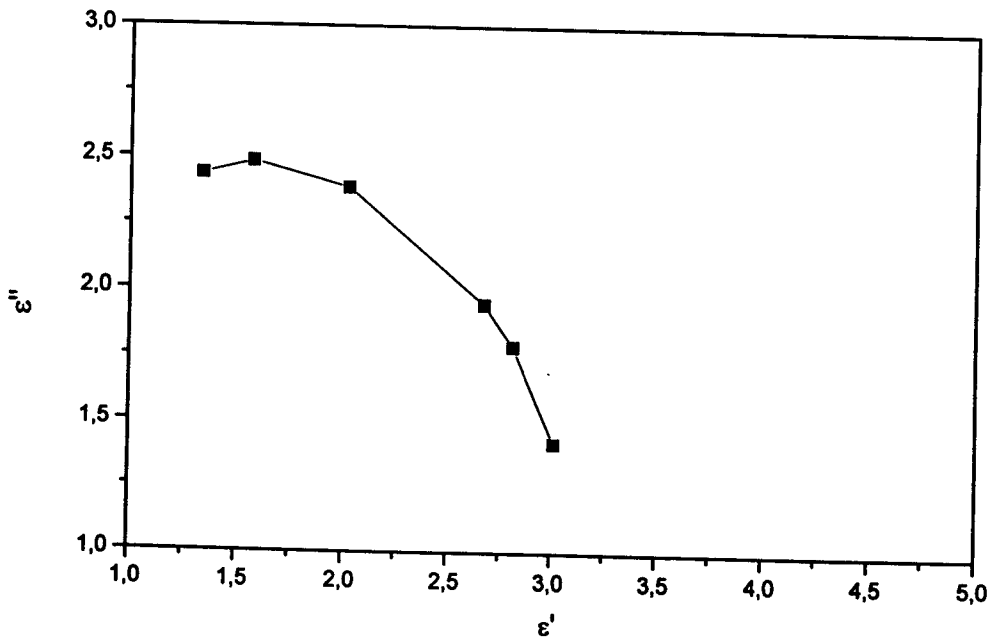


Figure II-37 : Le diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon de marne fritté et taux de carbone initial de 5,16%.



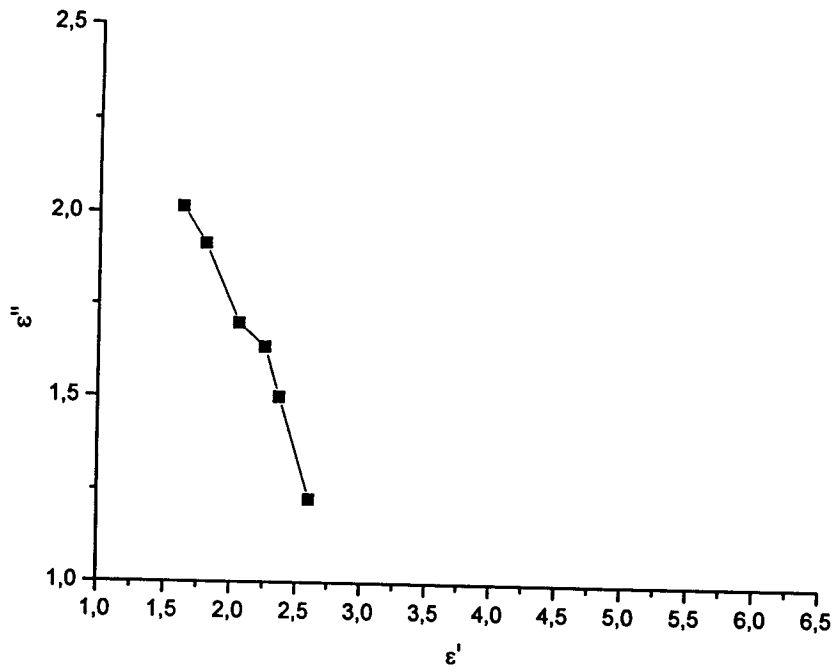


Figure II-38: Le diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon de marne fritté et taux de carbone initial de 12,5%.

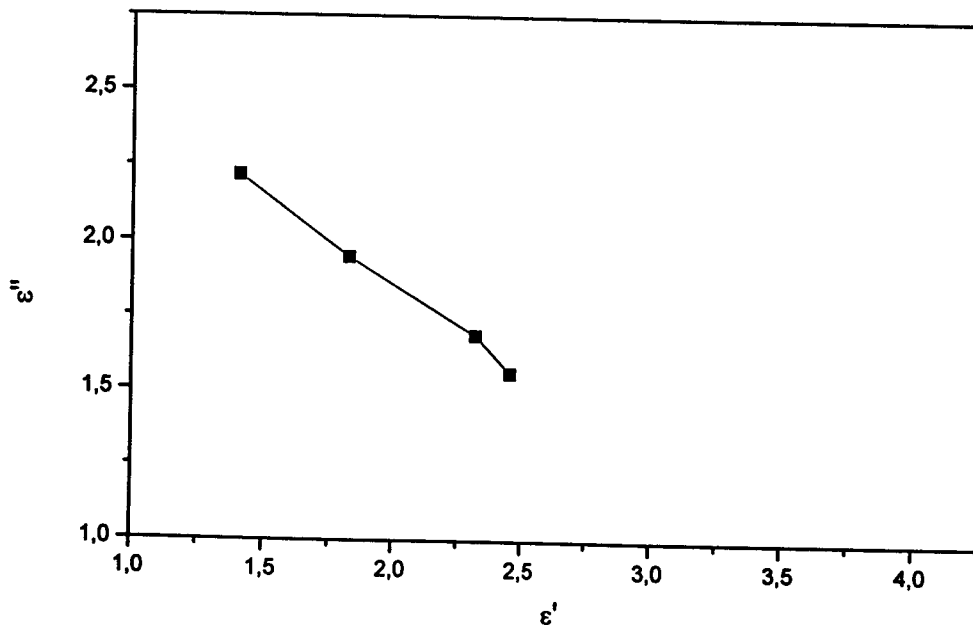


Figure II-39: Le diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon de marne fritté et taux de carbone initial de 15%.



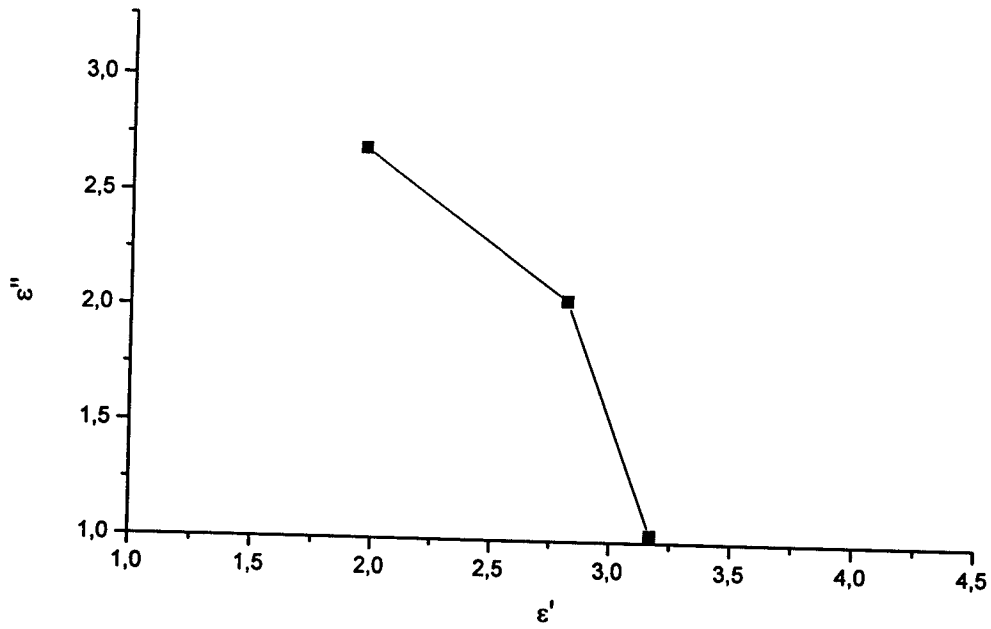


Figure II-40 : Le diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon de marne fritté et taux de carbone initial de 17,5%.

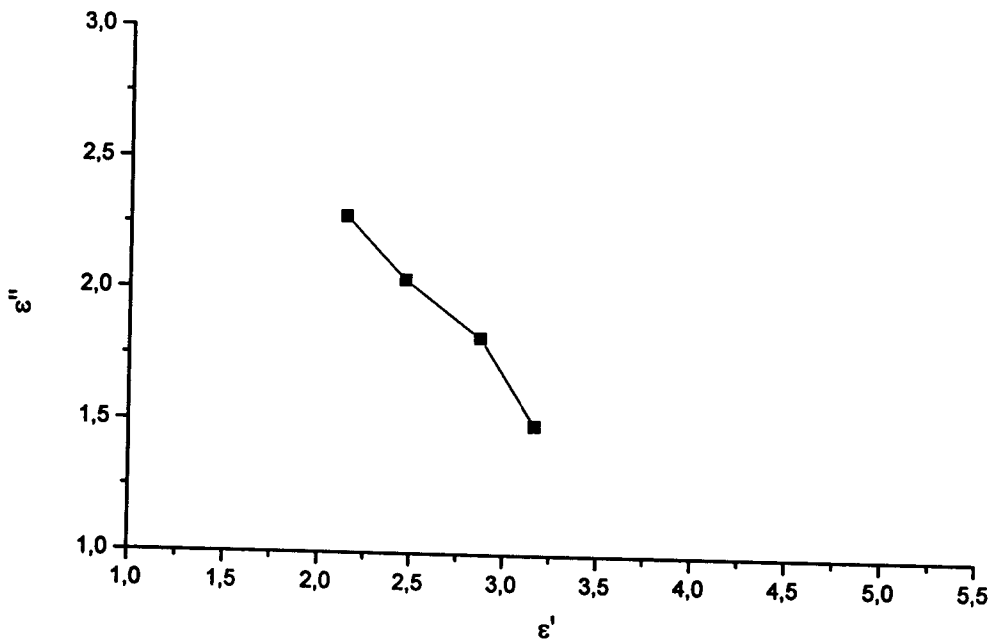


Figure II-41 : Le diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon de marne fritté et taux de carbone initial de 20%.



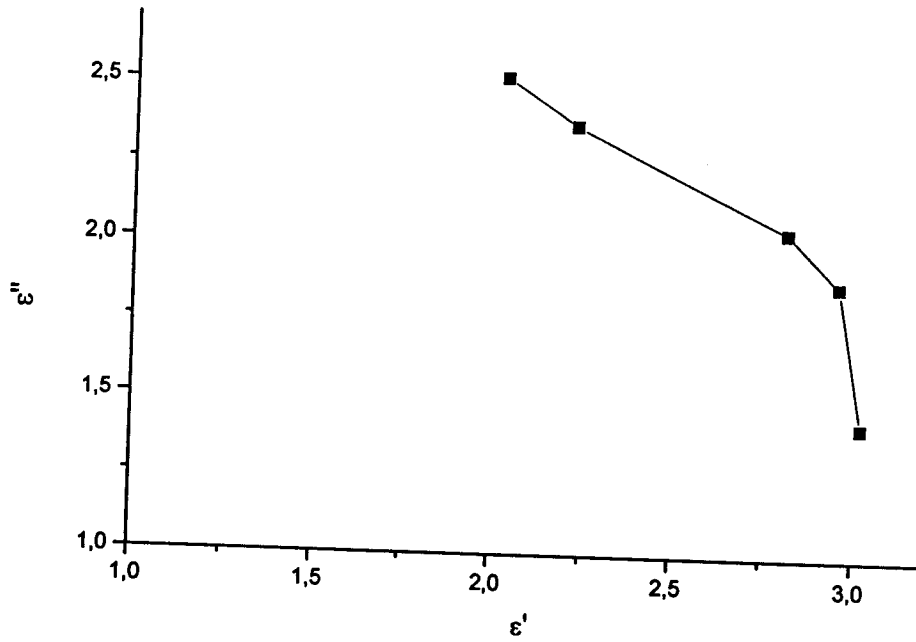


Figure II-42 : Le diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon de marne fritté et taux de carbone initial de 22,25%.

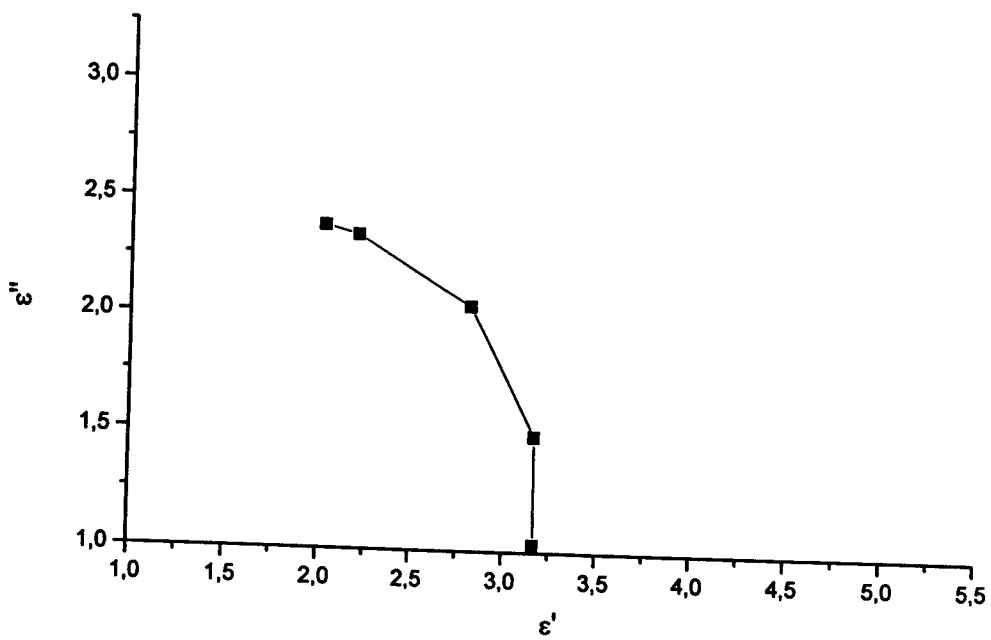


Figure II-43 : Le diagramme de Cole et Cole pour l'échantillon de marne fritté et taux de carbone initial de 25%.



V. Les pertes diélectriques dans les échantillons

Les résultats obtenus sont reproduits sur les courbes ci-dessous.

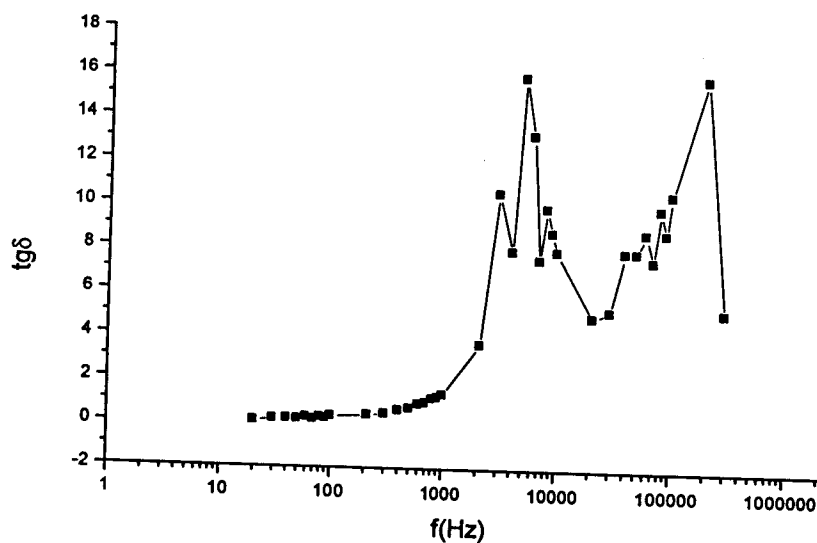


Figure II-44 : Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence d'une marne pure frittée en échelle semilogarithmique.

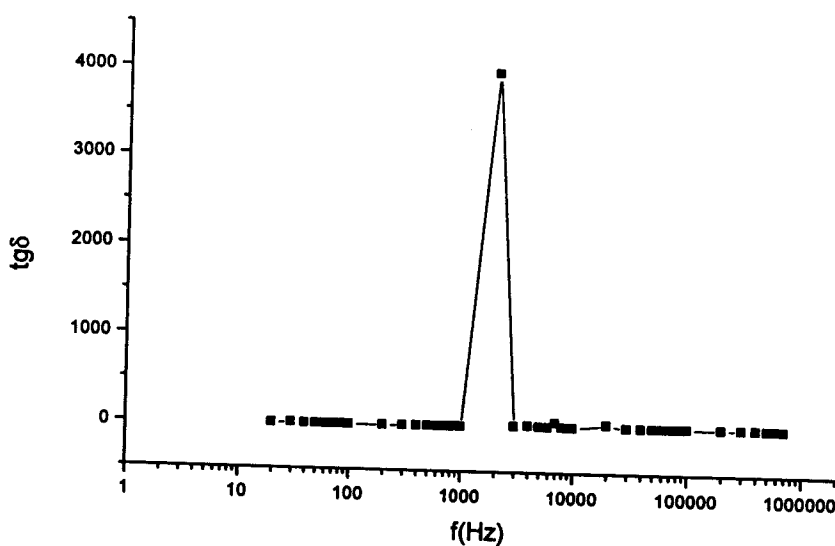


Figure II-45 : Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence d'une marne frittée avec un taux de carbone initial de 1% en échelle semilogarithmique.



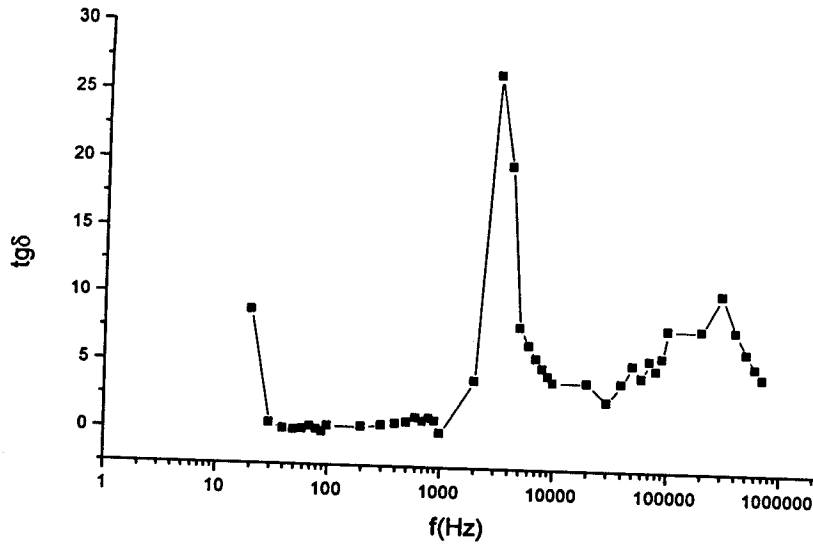


Figure II-46 : Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence d'une marne frittée avec un taux de carbone initial de 3% en échelle semilogarithmique.

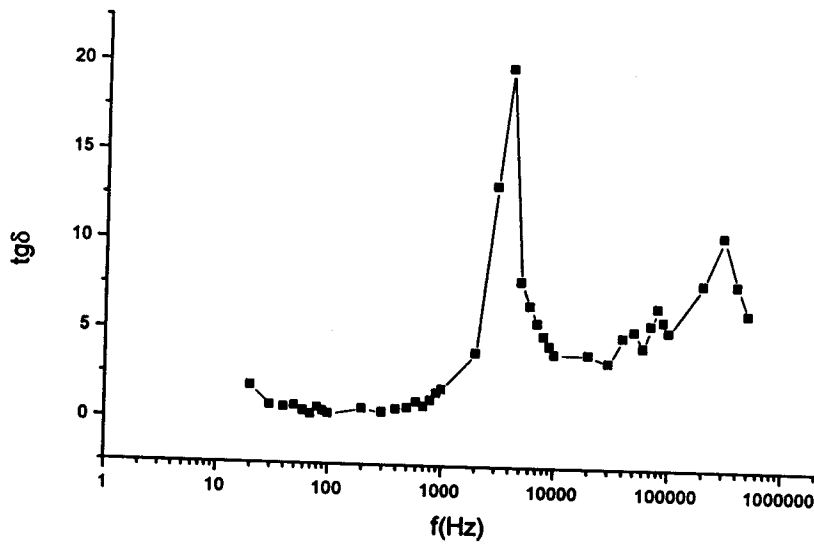


Figure II-47: Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence d'une marne frittée avec un taux de carbone initial de 5,16% en échelle semilogarithmique.



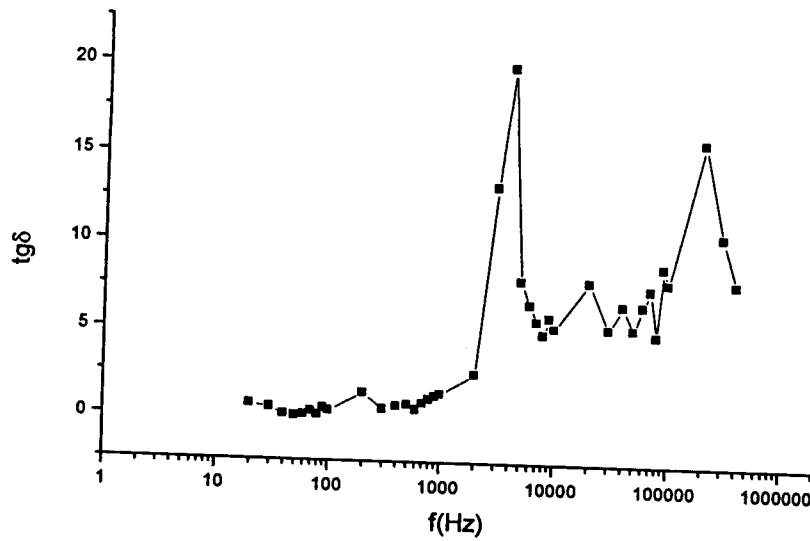


Figure II-47 : Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence d'une marne frittée avec un taux de carbone initial de 12,5% en échelle semilogarithmique.

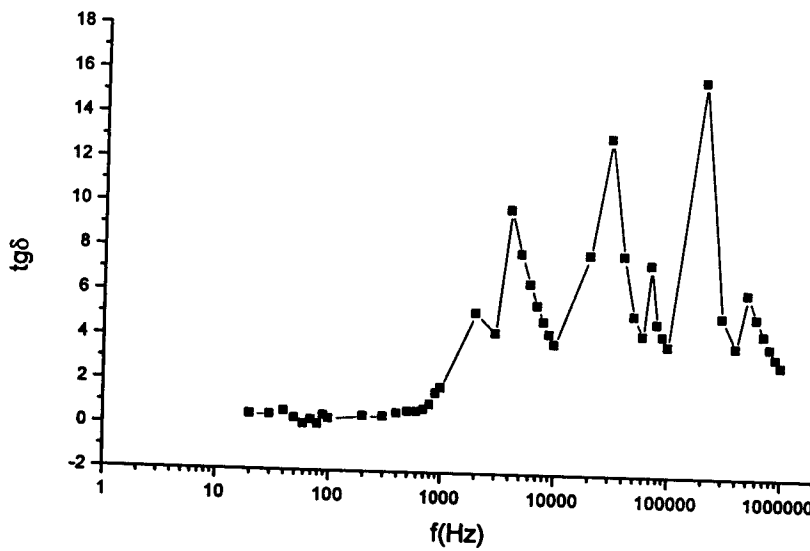


Figure II-48 : Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence d'une marne frittée avec un taux de carbone initial de 15% en échelle semilogarithmique.



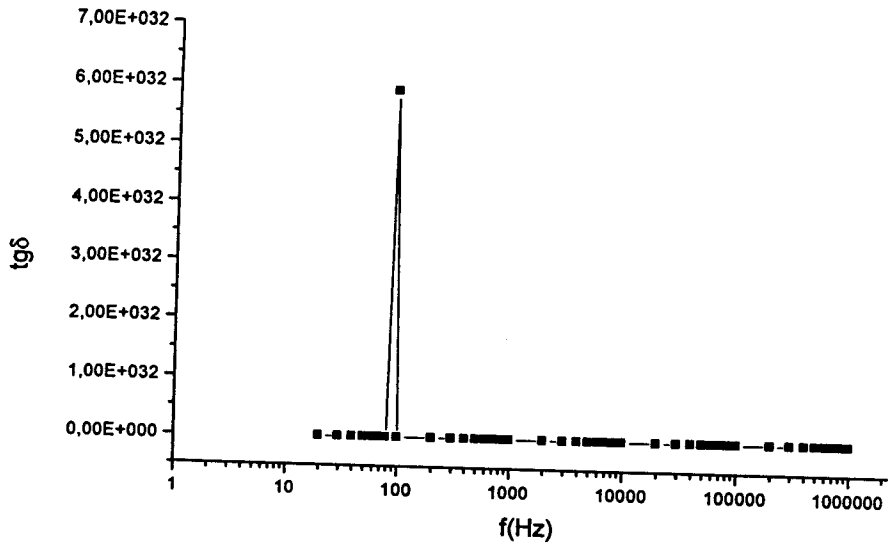


Figure II-49 : Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence d'une marne frittée avec un taux de carbone initial de 17,5% en échelle semilogarithmique.

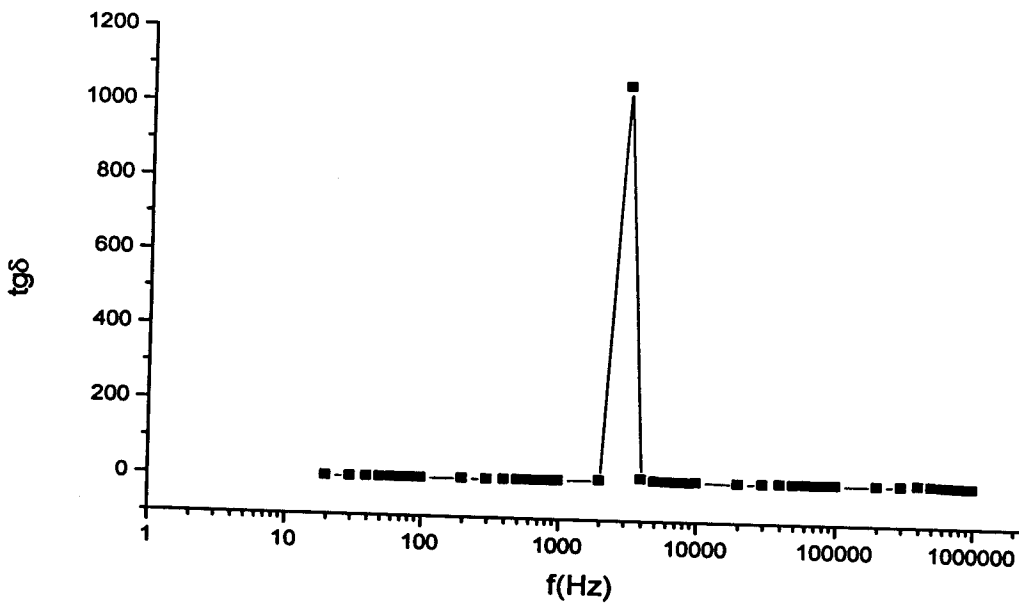


Figure II-50 : Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence d'une marne frittée avec un taux de carbone initial de 20% en échelle semilogarithmique.



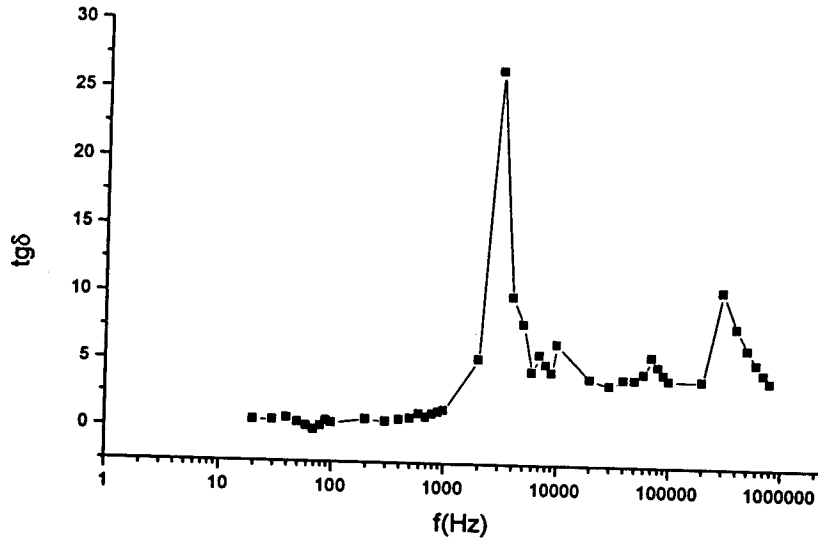


Figure II-51 : Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence d'une marne frittée avec un taux de carbone initial de 22,25% en échelle semilogarithmique.

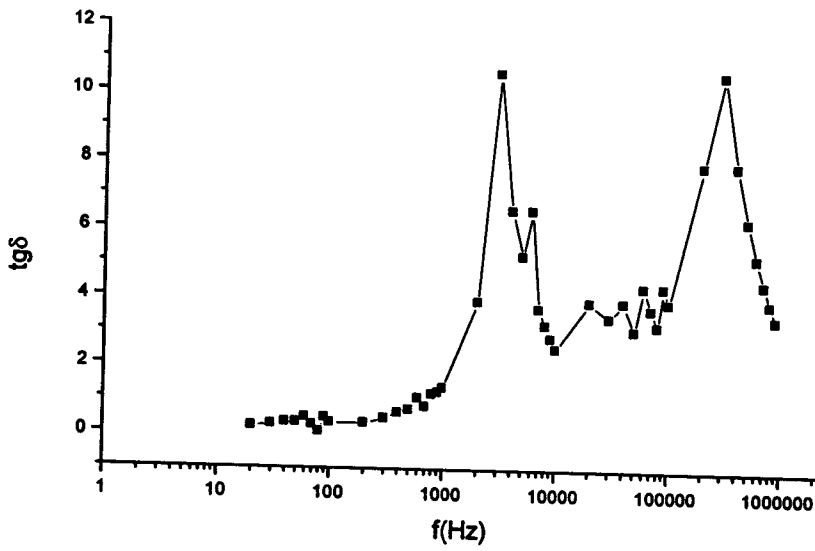


Figure II-52: Les pertes diélectriques en fonction de la fréquence d'une marne frittée avec un taux de carbone initial de 25% en échelle semilogarithmique.



Partie III

Propriétés de filtration de la marne frittée

Dans cette partie, l'étude portera sur : les propriétés de filtration de la marne frittée et possédant différents taux de carbone initiaux.

Pour étudier la filtration nous avons réalisé le montage suivant :

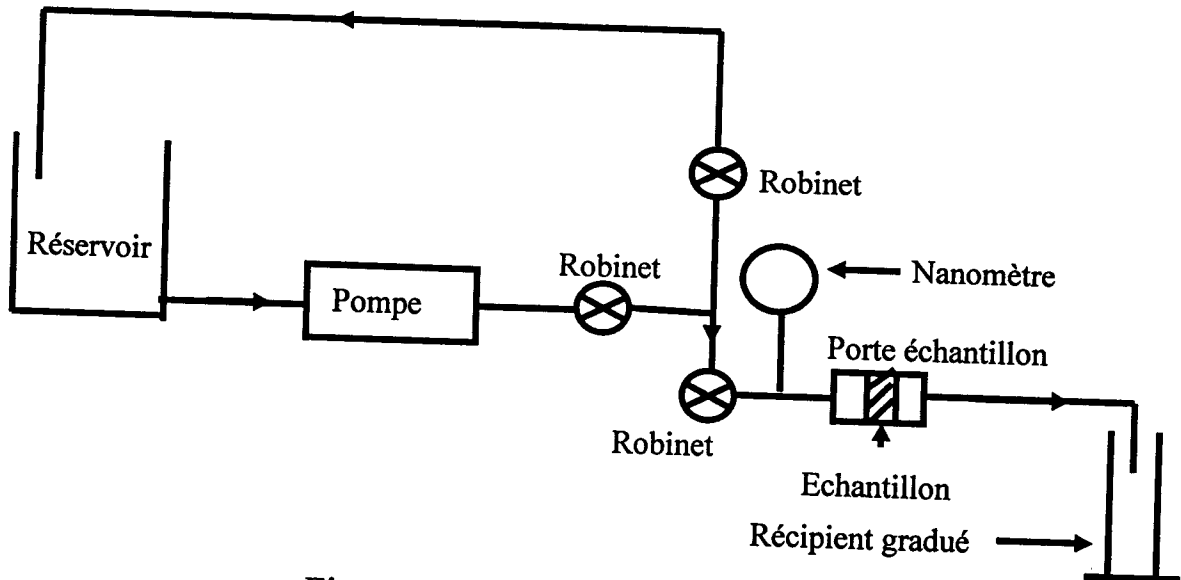


Figure III-1: montage de filtration.

Les résultats obtenus sont reproduits sur les courbes ci-dessous.

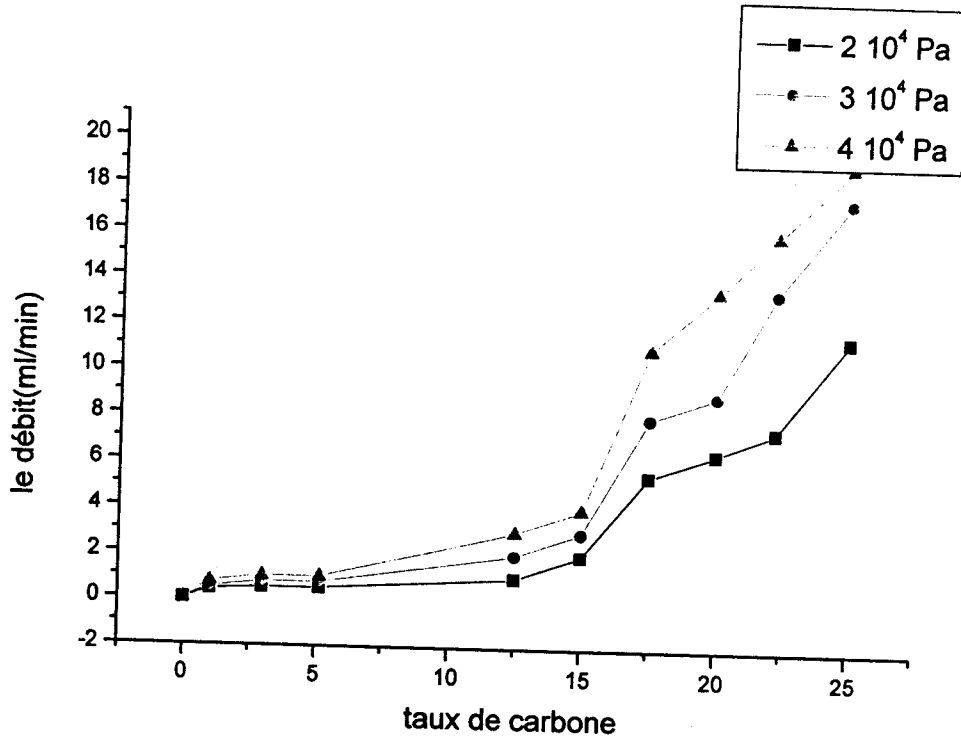


Figure III-2: le débit en fonction du taux de carbone initial.

On remarque que quand le taux de carbone augmente le débit augmente et pour chaque taux le débit augmente quand la pression augmente.

Interprétation

Partie I

- Les courbes de densités de courants J en fonction du champ électrique ξ , en régime continu, sont représentées sur les 4 figures (3, 4, 5 et 6).
Nous remarquons qu'il existe 3 régions :
La première correspond aux faibles champs où l'effet de la polarisation spontanée du matériau est influent.
La deuxième région : le comportement est ohmique.
Enfin une troisième région : o nous avons une injection de charge.
- Les courbes représentant la variation de la capacité C en fonction de la fréquence, montrent que notre dispositif se comporte comme un filtre passe-bas. Remarquons aussi que la capacité diminue avec l'augmentation du taux d'humidité.

Partie II

- D'après la courbe du retrait relatif du diamètre des disques en fonction du taux de carbone initial par rapport au disque de la marne pure, nous remarquons que le retrait diminue avec l'augmentation du taux de carbone mais à partir d'un certain taux (20% en masse) le retrait croît de nouveau.
- Là aussi les courbes représentant la variation de la capacité C en fonction de la fréquence, montrent que notre dispositif se comporte comme un filtre passe-bas. Nous remarquons que la capacité C en fonction du taux de carbone présente un pic pour un taux de carbone de 17.5%. Ce pic augmente avec la diminution de la fréquence.
- Les courbes représentant la variation de la conductance G en fonction de la fréquence nous remarquons que les courbes croissent et pour une certaine valeur de la fréquence nous avons un pic.
- La constante diélectrique :
En rapprochant les courbes ϵ' en fonction de la fréquence, Nous notons qu'il y a une décroissance de ϵ' avec la fréquence. Nous remarquons que ϵ' en fonction du taux de carbone est presque constante.
- Les diagrammes de Cole et Cole : permettent de voir s'il y a différents mécanismes de relaxation. Dans notre cas et compte tenu de la gamme des valeurs de la fréquence qui a pu être explorée, il semble que dans cette dernière il n'y a qu'un seul type de relaxation.
- Les pertes diélectriques :
La courbe $\text{tg}\delta$ avec δ angle de perte en fonction de la fréquence traduit une faible dispersion diélectrique.



Conclusion générale

Conclusion générale

Au terme de cette étude, Les diverses observations tout au long des expériences effectuées nous ont permis de mettre en valeur les principales conclusions se rapportant dans une première partie à étudier des propriétés électriques de la marne pure puis dans une seconde partie à étudier les propriétés diélectriques de la marne frittée possédant différents taux initiaux de carbone et enfin une troisième partie de l'étude a porté sur la propriété de filtration de la marne frittée.

➤ Première partie

En premier lieu nous avons commencé par la déshydratation de la marne utilisée ensuite nous avons mesuré la conductivité électrique de la marne avec différentes quantités d'eau. Nous remarquons qu'il existe 3 régions :

La première correspond aux faibles champs où l'effet de la polarisation spontanée du matériau est influent.

La deuxième région : le comportement est ohmique.

Enfin une troisième région : où il y a une injection de charge.

Après nous avons mesuré la capacité de la marne et nous avons observé que notre dispositif se comporte comme un filtre passe-bas.

➤ Deuxième partie

Cette partie, a été consacrée à l'étude de la marne après adjonction de carbone. Là aussi nous avons mesuré la capacité de la marne avec une adjonction initiale de carbone et nous avons observé là aussi que notre dispositif se comporte comme un filtre passe-bas.

D'autre part la constante diélectrique montre qu'il y a une décroissance de ϵ' avec la fréquence.

Les courbes représentant les pertes diélectriques ; $\text{tg}\delta$ avec δ angle de perte, en fonction de la fréquence traduisent une faible dispersion diélectrique.

Dans notre étude nous avons aussi tracées les diagrammes de Cole et Cole, mais nous n'avons pas pu obtenir des résultats suffisamment interprétables compte tenu de l'étroitesse de l'intervalle de fréquence analysé.

➤ Troisième partie

Et nous avons terminé notre étude sur la marne et la marne + carbone par une étude de filtration de la marne frittée et possédant différents taux de carbone initiaux nous remarquons d'après nos mesures que quand le taux de carbone augmente le débit augmente et pour chaque taux le débit augmente quand la pression augmente. Ceci est encourageant pour approfondir cette étude afin d'exploiter ceci dans la dépollution de l'eau.



Références

Références

- [1] Matériaux composites Nadia bahlouli
- [2] Laetitia Comparon, Étude expérimentale des propriétés électriques et Diélectriques des matériaux argileux consolidés. Thèse de doctorat de l'Institut de Physique du Globe de Paris .
- [3] Mr. Adjedir Djamel, Etude des propriétés rhéologiques de la bentonite effets de l'activation sodique et de l'ajout de polymère, Thèse d'ingénieur d'états en génie des procédés université de Tlemcen
- [4] M^{elle} Amel Zahira Bouyakoub. Caractérisation de la bentonite intercale au chrome (III) et au cuivre (II). Application au traitement des eaux usées de l'oued MEKERRA. Thèse magister université de Tlemcen
- [5] yoda.guillaume-http ://perso.wandoo.fr- rubrique-chimie.
- [6] Michel Dupeux, Aide-mémoire Science des Matériaux, éd. Dunod(2004)
- [7] Soliman Abdalla, Contribution à l'étude des propriétés électriques et diélectriques du B14Si, Thèse de 3^{ème} cycle Université des sciences et techniques du Languedoc (Montpellier) 1978.
- [8] Feldman, CH, Mat. Res. Bull. Vol. 3, pp. 95-106, (1968).
- [9] Austin I.G. et Mott N.F., Aadv. Phys. 18, 41, (1969)
- [10] Fritzsche H., J. non crystalline solids 6, 49, (1971).
- [11] Mott N.F., Phil. Mag. 24, 911, (1971).
- [12] Cole K.S. Cole R. H., J. Chem. Phys. 9, 341, (1941).
- [13] Pollak M. et Geballe T.H., Physical Review, Vol. 122, N°6, (1961).
- [14] Davidson D.W. et Cole .H., J. Chem. Phys., 19, 1484, (1951).
- [15] Soliman Abdalla, Contribution à l'étude des propriétés électriques et diélectriques du B14Si, Thèse de 3^{ème} cycle Université des sciences et techniques du Languedoc (Montpellier) 1978.
- [16] S. Ganchev, S. Bakhtiari, R. Zoughi, A novel numerical technique for dielectric measurement of lossy dielectrics, IEEE Trans. Instrum. Meas., vol. 41, pp. 361-365, Juin 1992.
- [17] Claude Thirriot, Modèle itératif probabiliste pour l'étude d l'envahissement capillaire d'un milieu poreux par un fluide non mouillant, in théorie de l'itération et ses applications, Toulouse 17-22 mai 1982, éd. CNRS Paris (1982).

[18] Luc Dormieux et Emmanuel Bourgeois, Introduction à la micromécanique des milieux poreux, éd presses de l'école nationale des Ponts et chaussées (2002).

[19] Medjaoui I. mémoire de fin d'étude, Etude des propriétés mécaniques et diélectriques d'un matériau composite à base d'argile et de fibre de verre