Excludo Prel

Thèses présentées à la

50.376 1966 23

FACULTE DES SCIENCES de L' UNIVERSITE DE LILLE

pour obtenir le titre de Docteur Ingénieur

par



lère thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ET DE LA POLARISATION COMPLEXE DANS LES MILIEUX HETEROGENES SABLE-ARGILE-EAU

2ème thèse

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Soutenues le 28 Février 1966 devant la Commission d'Examen

MM. R. GABILLARD

Président

A. LEBRUN ) Examinateurs ) E. CONSTANT

50376 1966

23

# UNIVERSITE DE LILLE

#### FACULTE DES SCIENCES

# Doyens Honoraires

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

# Professeurs Honoraires

MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY, KAMPE DE FERIET.

# Doyen

M. TILLIEU, Professeur de Physique

#### Assesseurs

| MM. | DURCHON | Professeur | de | Zoologie |          |
|-----|---------|------------|----|----------|----------|
|     | HEUBEL  | Professeur | de | Chimie   | Minérale |

# Professeurs

| BACCHUS        | Astronomie Calcul Numérique   |
|----------------|---|
| BECART         | Physique  |
| BERKER         | Mécanique des Fluides   |
| BLOCH          | Psychophysiologie   |
| BONNEMAN-BEMIA | Chimie et Physico-Chimie Industrielles  |
| BONTE          | Géologie appliqué <b>e</b>  |
| BOUGHON        | Mathématiques   |
| BOUISSET       | Physiologie animale   |
| BOURRIQUET     | Botanique   |
| CELET          | Géologie  |
| CORSIN         | Paléobotanique  |
| DECUYPER       | Mathématiques   |
| DEDEKER        | Professeur associé de Mathématiques   |
| DEFRETIN       | Biologie marine   |
| DEHORS         | Physique Industrielle   |
| DELATTRE       | Géologie  |
| DELEAU         | Géologie  |
| DELHAYE        | Chimie Minérale   |
| DESCOMBES      | Calcul différentiel et intégral   |
| GABILLARD      | Radioélectricité et Electronique  |
| GERMAIN        | Chimie Gélérale et Chimie Organique   |
| GLACET         | Chimie  |
| GONT IER       | Mécanique des Fluides   |
| HEIM DE BALZAC | Zoologie  |
|                | BACCHUS<br>BECART<br>BERKER<br>BLOCH<br>BONNEMAN-BEMIA<br>BONTE<br>BOUGHON<br>BOUISSET<br>BOURRIQUET<br>CELET<br>CORSIN<br>DECUYPER<br>DEDEKER<br>DEFRETIN<br>DEHORS<br>DELATTRE<br>DELEAU<br>DELHAYE<br>DELATTRE<br>DELEAU<br>DELHAYE<br>GABILLARD<br>GERMAIN<br>GLACET<br>GONTIER<br>HEIM DE BALZAC |

MM. HOCQUETTE LEBEGUE Mme LEBEGUE LEBRUN M11e LENOBLE MM. LIEBART LINDER LUCQUIN MARION M11e MARQUET MM. MARTINOT-LAGARDE MAUREL MENESSIER MONTREUIL PARREAU PEREZ PHAM MAU QUAN POUZET PROUVOST SAVARD SCHALLER SCHILTZ Mme SCHWARTZ TRIDOT VIVIER WATERLOT WERTHEIMER

# Botanique générale et Appliquée Botanique Physique Radioélectricité et Electronique Physique Radioélectricité Botanique Chimie Minérale Chimie Mathématiques Mécanique des Fluides Chimie Géologie Chimie Biologie Mathématiques Physique Expérimentale Mécanique rationnelle et expérimentale Calcul Numérique Géologie Chimie Générale Zoologie Physique Analyse supérieure Chimie Biologie animale Géologie et Minéralogie Physique

#### Maîtres de Conférences

MM, BEAUFILS Chimie Appliquée BLANCHARD Chimie Générale Physique BOILLET Mathématiques BUI TRONG LIEU Chimie Générale CHASTRETTE COMBET Mathématiques CONSTANT Physique DERCOURT Géologie et Minéralogie Chimie Minérale DEVRAINNE Chimie Appliquée Mme DRAN FOATA Mathématiques FOURET Physique GAVORET Physique Mathématiques HERTZ HUARD DE LA MARRE Calcul Numérique LACOMBE Mathématiques MAES Physique MONTARIOL Chimie MORTAMEZ Physique Chimie MOUVIER.

- 2 -

MM. NGUYEN PHONG CHAU Physique PANET Electromécanique RAUZY Mathématiques SAADA Physique SEGARD Chimie Biologique TUDO Chimie Minérale Appliquée Botanique VAZART VAILLANT Mathématiques Physique Industrielle VIDAL

# Secrétaire Général, Attaché Principal

M. LEGROS

Attachés d'Administration

MM. COLLIGNON FACON JANS LEROY

A Mes Parents,

A Mes Frères ...

Ce travail m'a été confié par Monsieur le Professeur GABILLARD, Directeur du Laboratoire de l'Institut Radiotechnique de la Faculté des Sciences de Lille. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

J'ai au cours de ce travail bénéficié d'une bourse de recherche de l'Ecole Nationale Supérieure des Pétroles et des Moteurs ; je remercie Monsieur VELLINGER, Directeur de l'Ecole, et Monsieur LARBRE, Directeur de l'Institut Français du Pétrole, de m'avoir ainsi permis de mener ce travail à son terme.

Ma reconnaissance va tout spécialement à Monsieur le Professeur LEBRUN de la Faculté des Sciences de Lille, pour la direction éclairée et bienveillante dont il m'a toujours fait bénéficier.

Je remercie également Monsieur SIMANDOUX, Ingénieur à l'Institut Français du Pétrole, qui, en étroite collaboration avec Monsieur le Professeur LEBRUN, m'a prodigué constamment son aide et ses conseils.

Que mes collègues du Laboratoire et en particulier les membres de l'équipe de recherche sur les Diélectriques Hétérogènes reçoivent l'expression de mon amitié. Je garderai un précieux souvenir de leur amicale collaboration.

# SOMMAIRE

|      |  | 8    |
|------|--|------|
|      | INTRODUCTION   | 1    |
| Ι.   | GENERALITES  | 3    |
|      | I.A) Rôle de l'eau et de l'argile dans le milieu poreux<br>I.B) Différents aspects de la polarisation au sein des  | 3    |
|      | milieux poreux   | 4    |
|      | <ul> <li>I.B.1) Phénomènes propres à chaque phase - Diélec-<br/>triques homogènes</li> <li>I.B.2) Phénomènes liés aux interfaces - Polarisation</li> </ul>   | 4    |
|      | intertaciale   | 4    |
| II.  | POLARISATION DES MILIEUX SABLE-EAU   | 9    |
|      | II.A) Mesures en haute fréquence - Spectre global  | 9    |
|      | II.A.1) Conditions de mesure   | 9    |
|      | II.A.2) Mesures effectuées ,   | 10   |
|      | II.B) Interprétation des résultats   | 11   |
|      | II.B.1) Surface spécifique du sable<br>II.B.2) Différenciation des propriétés diélectriques  | 11   |
|      | de l'eau libre et de l'eau liée<br>II.B.3) Application à l'étude du domaine de l'eau   | 12   |
|      | dans les sables humides  | 13   |
|      | II.B.4) Courbe $\boldsymbol{\varepsilon}_{s}^{s} = \boldsymbol{\varphi}(S_{W})$  | 15   |
|      | $\operatorname{High}_{\mathrm{max}} = \operatorname{High}_{\mathrm{max}} = \operatorname{High}_{$ | 10   |
| 5    | II.C) Phénomènes Maxwell-Wagner  | 18   |
| III. | CONDUCTIVITE ET POLARISATION DES ARGILES   | 19   |
|      | III.A) Généralités sur l'argile  | 19   |
|      | III.B) Argile utilisée   | 20   |
|      | III.C) Conditionnement   | 20   |
|      | III.D) Mesures effectuées  | 21   |
|      | III.E) Resultats announce require to the second sec   | 22   |
|      | III of meetprecation des resultats   | 23   |
|      | III.F.1) Conductivité<br>III.F.2) Domaine de relaxation aux fréquences inter-  | 23   |
|      | médiáires  | 27   |
|      | LILLESS FARULE DAULES ITEQUENCES   | - 31 |

|     | III.G) Conclusion partielle (argile)  | 32             |
|-----|---|----------------|
| IV. | CONDUCTIVITE ET POLARISATION DES MILIEUX SABLE-ARGILE-EAU   | 35             |
|     | IV.A) Mesures   | 35             |
|     | IV.A.1) Rappel des définitions - vocabulaire employé<br>IV.A.2) Conditions expérimentales<br>IV.A.3) Mesures effectuées   | 35<br>36<br>36 |
|     | IV.B) Résultats obtenus   | 37             |
|     | <pre>IV.B.1) Séparation des contributions de la conduc-<br/>tivité et de la polarisation dans les spectres<br/>IV.B.2) Conductivité<br/>IV.B.3) Supplément de conductivité</pre>  | 37<br>38<br>39 |
|     | IV.C) Interprétation des résultats  | 40             |
|     | IV.C.1) Double couche ionique et supplément de<br>conductivité aux fortes saturations<br>IV.C.2) Limites de l'interprétation par la double  | 41             |
|     | IV.C.3) Domaine Maxwell-Wagner<br>IV.C.4) Interprétation des courbes de $\boldsymbol{\varepsilon}_{t}^{"} = \boldsymbol{\varphi}(p_{a})$<br>à S <sub>W</sub> constant   | 43<br>44<br>45 |
|     | <pre>IV.D) Etude des milieux argileux à température variable<br/>à 10 GHz<br/>IV.E) Comparaison avec les résultats antérieurs</pre>   | 46<br>47       |
|     | <pre>IV.E.1) Comparaison avec les logs d'induction élec-<br/>trique à 20 kHz et de conductivité à 20<br/>et 200 Hz<br/>IV.E.2) Comparaison avec l'étude à fréquence fixe<br/>à 6,3 MHz sur une Montmorillonite calcique<br/>IV.E.3) Problèmes posés par une étude à fréquence</pre> | 48<br>48       |
|     | fixe  | 49             |
|     | IV.F) Conclusion partielle  | 50             |
| V.  | MESURES DIELECTRIQUES SUR LES SABLES ET LES MELANGES<br>SABLE-ARGILE  | 51             |
|     | V.A) Principe de l'effet de parois  | 51             |
|     | V.A.1) Polarisation interfaciale et schéma équivalent<br>V.A.2) Analyse du phénomène  | 51<br>52<br>54 |
|     | V.B) Cas particulier des corps à $\sigma$ et $ {m arepsilon} '$ constants   | 55             |
|     | V.B.1) Etude analytique<br>V.B.2) Application à la mesure de la conductivité  | 55             |
|     | vraie d'un milieu   | 58             |

| V.B.3) Erreurs systématiques dues aux approximations<br>V.B.4) Extensions possibles de la méthode   | 59<br>61       |
|---|----------------|
| V.C) Etude simultanée de la polarisation complexe et de<br>la conductivité d'un diélectrique  | 62             |
| <ul> <li>V.C.1) Aspect graphique - Phénomène image de la permittivité</li> <li>V.C.2) Mesure de la permittivité</li> <li>V.C.3) Erreurs de mesure et précision en <i>E</i></li> </ul> | 62<br>63<br>64 |
| V.D) Etude technique des cellules isolées   | 65             |
| V.D.1) Cellules de mesure de conductivité<br>V.D.2) Cellules isolées pour la mesure des permit-   | 66<br>68       |
|   | 00             |
| VI. CONCLUSION  | 77             |
| NOTATIONS   | 79             |
| ANNEXE EXPERIMENTALE  | 83             |
| BIBLIOGRAPHIE   | 97             |

# CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ET DE LA POLARISATION COMPLEXE DANS LES MILIEUX HETEROGENES SABLE - ARGILE - EAU

#### INTRODUCTION

L'étude diélectrique des milieux poreux à fréquence largement variable et à température variable intéresse à des titres divers les géophysiciens des pétroles et les physiciens des milieux hétérogènes. Au physicien, elle fournit de précieux renseignement sur les structures microscopiques et les phénomènes de nature physico-chimique qui peuvent se produire au sein du milieu poreux. Le géophysicien peut espérer tirer de ces renseignements une meilleure connaissance des équilibres multiphases solides-liquides et son extension aux milieux naturels constituant les gisements.

Basée sur cet intérêt commun, la collaboration entre l'Institut Français du Pétrole et l'Institut de Radioélectricité et d'Electronique de Lille a été concrétisée par les thèses de MM. SIMANDOUX et MARTY [27-18] qui en montrent les possibilités. Notre travail représente une contribution aux travaux entrepris pour l'application des méthodes diélectriques à l'étude des milieux argileux.

Il existe de très nombreux travaux consacrés à ces milieux. Celui de M. SIMANDOUX se distinguait par la méthode utilisée consistant dans l'étude d'un feuillet macroscopique juxtaposant le milieu argileux à un diélectrique parfait, ce qui permettait d'obtenir la conductivité et la permittivité vraies du milieu poreux en dehors de tout phénomène parasite. Il a ainsi pu mettre en évidence l'existence d'un phénomène de polarisation interfaciale "Maxwell-Wagner" dans les milieux sable-eau.

Notre contribution est relative à une étude systématique des deux phénomènes : conductivité et effet Maxwell-Wagner dans des milieux sable-argile. Nous avons également abordé les contributions à la polarisation de la relaxation dipolaire de l'eau dans ces milieux. Nous présentons notre travail suivant un ordre différent de la chronologie. Après avoir rappelé et complété les résultats obtenus sur les sables, nous présentons la conductivité et la polarisation d'argiles à diverses saturations d'eau. Nous présentons ensuite les résultats expérimentaux sur les mélanges sable-argile-eau.

Nous avons reporté en dernière partie l'exposé des méthodes de mesure en insistant sur l'aspect technologique des cellules isolées. Nous avons concentré nos efforts pendant un temps assez long au cours de nos recherches à la mise au point de ces cellules de mesure. Nous avond défini les critères de construction à respecter pour éviter dans ces cellules des anomalies de mesure dues à la diffusion des porteurs de charge. I. GENERALITES

I.A. Rôle de l'eau et de l'argile dans le milieu poreux

Les grandeurs diélectriques caractéristiques d'un milieu à fortes pertes sont :

- La conductivité **T** due aux déplacements des porteurs de charge, elle est théoriquement indépendante de la fréquence.
- La permittivité ou constante diélectrique complexe & = & ' j & '' caractérisant la polarisation.

Dans un diélectrique soumis à un champ électrique sinusoïdal, le champ électrique E est colinéaire à son excitation D mais déphasé. Ce déphasage trouve son expression dans la forme complexe de **£**, la relation :

$$\vec{E} = \frac{1}{\epsilon} \vec{D}$$
(I.1)

étant toujours valable.

Les variations de  $\boldsymbol{\xi}$  en fonction de la fréquence  $\boldsymbol{\xi} = \boldsymbol{\varphi}(f)$  manifestent l'existence de mécanismes d'adsorption anormale d'énergie qui sont liés soit aux différences de conductivité, soit aux liaisons physico-chimiques entre les différents constituants du milieu hétérogène.

Les gisements pétroliers sont des milieux complexes mettant en présence plusieurs phases essentielles : eau, huile, gaz et support solide poreux. Ce dernier est souvent constitué de deux éléments distincts : un squelette à base de silice relativement inerte et des inclusions de particules argileuses aux propriétés très particulières : structure feuilletée, porosité et surface spécifique élevées, grande affinité pour l'eau, grande résistance à la diffusion des fluides, etc; leur influence sur les variations des propriétés des milieux où elles sont incluses est donc très importante. Il est intéressant d'étudier l'influence de ces deux phases essentielles (eau-argile) sur les propriétés électriques.

Fait notable, les caractéristiques diélectriques de l'eau sont très particulières :

- E' = 80 jusque 5 GHz, tandis que celui des autres phases ne dépasse pas 4.
- Sa conductivité souvent importante est très grande vis-à-vis de celle de l'argile sèche ; les autres phases sont isolantes.
- Elle est toujours partiellement responsable des phénomènes complexes de polarisation. C'est en particulier en présence d'eau qui se manifestent au sein de l'argile des phénomènes diélectriques importants.

Pour éviter une dispersion inutile des résultats, le nombre de paramètres étant déjà important, nous avons limité notre étude à des milieux où l'eau et l'argile ne sont en présence que de la matrice solide poreuse constituée par du sable et un ambiant inerte : l'air pour les sables argileux, l'huile inerte pour les argiles pures.

I.B. Différents aspects de la polarisation au sein des milieux poreux

On peut classer les phénomènes de polarisation au sein d'un milieu hétérogène en deux grandes catégories :

- les phénomènes propres à chaque phase dont la manifestation est plus ou moins modifiée par la présence des autres constituants,
- les phénomènes liés aux interfaces et aux discontinuités de conductivité.

I.B.1) Phénomènes propres à chaque phase - Diélectriques homogènes

Dans le cas le plus général, on peut rencontrer dans un diélectrique homogène, de multiples phénomènes de polarisation [10] :

- a) polarisation par déformation au niveau des atomes,
- b) polarisation par orientation de dipôles permanents moléculaires (relaxation dipolaire),
- c) polarisation par phénomènes liés aux associations de molécules polaires.

Dans la bande de fréquences où nos mesures ont été effectuées, et pour les différents milieux que nous avons étudiés, l'eau est le seul constituant où se produise un phénomène de ce genre. Nous précisons certains aspects de ce domaine H.F. au paragraphe II.B.2.

I.B.2) Phénomènes liés aux interfaces - Polarisation interfaciale

Ces phénomènes sont propres aux milieux hétérogènes et sont connus depuis longtemps. On leur donne assez souvent le nom de leurs inventeurs : effet Maxwell-Wagner (1914).

Ils sont liés aux différences de conductivité et de permittivité des phases en présence.

a) Modèle macroscopique

On a coûtume d'expliquer le mécanisme de ce phénomène à l'aide d'un modèle simple constitué d'un condensateur plan à deux couches diélectriques (fig. 1) : milieu I ( $\boldsymbol{\varepsilon}_1, \boldsymbol{\sigma}_1 = 0$ ) isolant et milieu 2 ( $\boldsymbol{\varepsilon}_2, \boldsymbol{\sigma}_2$ ) diélectrique. (On est ramené au problème de l'effet de parois développé en annexe expérimentale).

- 4 -

La conductivité du milieu est liée à la mobilité des porteurs de charges ; on peut donc définir un temps de transit **0** de ces porteurs au sein du milieu 2 et représenter le schéma équivalent de l'ensemble I-2 sous la forme de la figure 2.

Lorsque la fréquence est très faible devant 1/9 les porteurs ont le temps de s'accumuler à l'interface 2-1, le milieu 2 se comporte comme un conducteur parfait. Le schéma équivalent se réduit au condensateur sans pertes  $C_1 \quad 1$ .









#### Fig. 1

Lorsque la fréquence est très grande devant  $1/\Theta$  les porteurs de charge ne suivent plus les variations de polarité. La conductance  $G_2$  est shuntée par la capacité  $C_2$  :  $C_2 \varepsilon_2 \omega \gg C_2 \sigma_2$ , on a pratiquement les deux condensateurs en série  $C_1 \varepsilon_1$  et  $C_2 \varepsilon_2$ .

Entre ces deux extrêmes se produit un phénomène d'absorption d'énergie identique à celui rencontré dans une cellule à parois isolées dans le cas d'un diélectrique  $(\mathcal{E}_2, \mathcal{F}_2)$  (cf. V.A.4).

Il répond aux équations :

$$\mathbb{Y}^{*} = \mathbf{G}^{*} + \mathbf{j}\mathbf{C}^{*}_{\boldsymbol{\omega}} = \mathbf{C}_{2}\boldsymbol{\varepsilon}^{*}\boldsymbol{\omega}^{*} + \mathbf{j}\mathbf{C}_{2}\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{\varepsilon}^{*}$$
(1.2)

avec :

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{*} \star = \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty}^{*} + \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{s}^{*} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty}^{*}}{1 + \omega^{2} \boldsymbol{\tau}^{2}}$$
$$\boldsymbol{\varepsilon}^{*} \star = (\boldsymbol{\varepsilon}_{s}^{*} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty}^{*}) \frac{\omega^{2}}{1 + \omega^{2} \boldsymbol{\tau}^{2}}$$

(1.3)

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{s}}^{\prime} = \frac{C_{1}\boldsymbol{\varepsilon}_{1} \cdot C_{2}\boldsymbol{\varepsilon}_{2}}{C_{1}\boldsymbol{\varepsilon}_{1} + C_{2}\boldsymbol{\varepsilon}_{2}}$$
$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{s}}^{\prime} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{s}}^{\prime} = \frac{(C_{1}\boldsymbol{\varepsilon}_{1})^{2}}{C_{1}\boldsymbol{\varepsilon}_{1} + C_{2}\boldsymbol{\varepsilon}_{2}}$$
$$\boldsymbol{\tau}^{\prime} = \frac{1}{2\pi f_{2}} = \boldsymbol{\varepsilon}_{0} \frac{C_{1}\boldsymbol{\varepsilon}_{1} + C_{2}\boldsymbol{\varepsilon}_{2}}{C_{2}}$$

et



(I.4)

Ces expressions montrent que le phénomène est de type Debye non distribué avec une fréquence critique f<sub>o</sub> directement proportionnelle à  $\sigma_2$ . On obtient pour diverses représentations les diagrammes de la figure 3.

 Nous avons représenté en pointillé un phénomène distribué.

On appelle phénomène distribué un phénomène constitué de plusieurs mécanismes élémentaires de même origine mais de fréquences critiques variables selon une fonction de distribution  $G(\mathcal{T})$ ; on a alors au lieu des équations (I.3) :

$$\boldsymbol{\varepsilon}' = \boldsymbol{\varepsilon}_{\boldsymbol{\omega}}' + (\boldsymbol{\varepsilon}_{s}' - \boldsymbol{\varepsilon}_{\boldsymbol{\omega}}') \int_{\boldsymbol{\omega}}^{\boldsymbol{\omega}} \frac{\mathbf{G}(\boldsymbol{\tau})}{1 + \boldsymbol{\omega}^{2} \boldsymbol{\tau}^{2}} d\boldsymbol{\tau}$$

$$(\mathbf{I}.5)$$

$$\boldsymbol{\varepsilon}'' = (\boldsymbol{\varepsilon}_{s}' - \boldsymbol{\varepsilon}_{\boldsymbol{\omega}}') \int_{\boldsymbol{\omega}}^{\boldsymbol{\omega}} \frac{\mathbf{\omega} \boldsymbol{\tau} \mathbf{G}(\boldsymbol{\tau})}{1 + \boldsymbol{\omega}^{2} \boldsymbol{\tau}^{2}} d\boldsymbol{\tau}$$

Cette distribution peut exister en milieu homogène pour la relaxation dipolaire comme pour les milieux hétérogènes où elle est très fréquente (distribution du rapport  $C_1/C_2$ ). La fonction  $G(\mathbf{T})$  est caractéristique d'un milieu donné pour un phénomène donné. En fait pour les milieux hétérogènes, sa formulation est très difficile.

b) Différentes possibilités de phénomènes de polarisation interfaciale dans les milieus étudiés

Pour les milieux étudiés, il peut y avoir polarisation interfaciale dans tous les cas où deux constituants de conductivité différente seront en présence :

- grains de sable-eau
- granule d'argile-eau
- feuillet-interfeuillet hydraté
- granule d'argile-granule de sable
- air-milieu conducteur.

Ils correspondent, sauf pour l'interaction granule d'argile-eau, à des interfaces entre un milieu isolant et un milieu diélectrique  $(\boldsymbol{\varepsilon}_2, \boldsymbol{\sigma}_2)$ et peuvent s'assimiler au modèle macroscopique décrit précédemment. L'interface granule d'argile-eau met en présence deux milieux  $(\boldsymbol{\varepsilon}_1, \boldsymbol{\sigma}_1)$  et

 $(\boldsymbol{\varepsilon}_2, \boldsymbol{\sigma}_2)$ . Il s'y produit un phénomène Maxwell-Wagner pour  $\boldsymbol{\varepsilon}_1/\boldsymbol{\sigma}_1 \neq \boldsymbol{\varepsilon}_2/\boldsymbol{\sigma}_2$ de même nature que pour les autres interfaces. Les équations qui le régissent sont un peu plus complexes.

- Aucune dimension n'étant parfaitement définie et la répartition de la phase aqueuse non homogène, tous ces phénomènes seront distribués ; les fréquences auxquelles ils se produisent peuvent varier entre quelques hertzs et quelques dizaines de Megahertz.

#### **II. POLARISATION DES MILIEUX SABLE-EAU**

L'étude des propriétés diélectriques du sable humide dans la bande de fréquences allant de 50 kHz à 10 MHz a été développée par M. SIMANDOUX [27] Nous l'avons reprise partiellement et complétée dans un double but :

- avoir une vue d'ensemble du spectre hertzien de la permittivité en juxtaposant à l'étude déjà réalisée, celle que nous avons effectuée sur les mêmes milieux entre 100 MHz et 36 GHz;
- constituer un référentiel pour l'étude des sables argileux, en se plaçant dans les conditions expérimentales les plus voisines.

Les paramètres choisis dans les deux cas étant nécessairement différents, ces objectifs ont nécessité chacun une étude différente. Nous avons reporté les résultats concernant la deuxième partie dans l'étude des sables argileux en considérant le sable comme un milieu sable-argile où la proportion d'argile p\_ est nulle.

L'étude en-dessous de 10 MHz des milieux sables-argiles a été faite dans les conditions suivantes [27] :

sable du pyla 250 - 315 مر eau de conductivité : 0,04 v/m.

Nous avons donc repris ces mêmes caractéristiques pour l'étude du sable en HF.

Pour l'étude des sables argileux, il fallait utiliser un sable de granulométrie plus fine dans le but de réaliser un milieu plus homogène, les particules d'argile étant très fines (quelques  $\mu$ ). Nous avons utilisé un sable 100-125  $\mu$  provenant de Gallardon; l'eau d'imprégnation ayant une conductivité de 1v/m.

II.A. Mesures en haute fréquence Spectre global

II.A.1) Conditions de mesure

On peut, pour les mesures au-dessus de 100 MHz utiliser une cellule à parois métalliques; les phénomènes de polarisation aux électrodes ne se font plus sentir à ces fréquences. La difficulté essentielle des mesures est liée à la nécessité pour obtenir un nombre suffisant de points de mesure d'utiliser un certain nombre d'échantillons différents. Or le changement d'échantillon est pour les diélectriques hétérogènes une source importante de dispersion, la reproductibilité des conditions de massifs étant difficile à obtenir. On peut compter l'utilisation de six échantillons différents pour obtenir une quinzaine de fréquences de mesure entre 100 MHz et 36 GHz.

- Un échantillon pour chacun des bancs de mesure T.H.F. (9, 4 GHz ; 24 GHz : 36 GHz).
- Entre 100 MHz et 4 GHz une cellule de mesure coaxiale de longueur h ne permet d'effectuer que trois à quatre mesures à des fréquences où la précision obtenue sur la permittivité est suffisante. Il faut donc utiliser deux ou trois cellules de longueurs différentes.

Une source de dispersion supplémentaire importante est due au fait qu'aux plus hautes fréquences, les dimensions des grains de sable ne sont plus parfaitement négligeables devant la longueur d'onde (grains de sable 0,3 mm ; longueur d'onde 8 et 12,5 mm)\*.

#### II.A.2) Mesures effectuées

Nous avons mesuré les composantes de la permittivité du sable humide dans la bande de fréquences considérée : 100 MHz < f < 36 GHz pour trois concentrations différentes :  $S_W = 20 \%$ ; 67 % et 100 %\* à la température \* de 20°C.



La juxtaposition des résultats montre un excellent raccordement des spectres de  $\mathcal{E}'$  et  $\mathcal{E}''$ dans la zone de recoupement 10 MHz  $\leq f \leq 100^{\circ}$  MHz (planches II.1,2,3) et confirme l'idée selon laquelle (vue la simplicité de la structure du sable), le spectre ne comporte que trois phénomènes principaux (fig. 4) :

- la conductivité (1)

le phénomène Maxwell-Wagner (2)
le domaine de relaxation dipolaire de l'eau associée à ellemême (durée de vie de la liaison hydrogène) que nous appellerons

simplement domaine de l'eau (3).

\* le grain de sable ( $\boldsymbol{\varepsilon}' = 3,8$ ) a une dimension électrique de  $\boldsymbol{\emptyset} * \sqrt{\boldsymbol{\varepsilon}'}$  soit 0,6 mm, ce qui à 36 GHz, représente déjà 0,08  $\boldsymbol{\lambda}$ .

<u>Rappel</u>: 1) saturation en eau =  $S_W = \frac{V d'eau}{V des pores}$  (II.1)

2) taux d'hydratation = pourcentage d'eau  $P_W = \frac{V d'eau}{V total} = \oint S_W$  (II.2) 3) porosité =  $\oint = \frac{V \text{ pores}}{V total}$  (II.3)

pour le sable considéré  $\Phi$  = 0,33.

# II.B.1) Surface spécifique du sable

Le sable est un milieu de structure très simple. On peut l'assimiler à un entassement idéal de particules sphériques pour évaluer sa surface spécifique.

- La surface d'une sphère est  $4\pi R^2$ - le volume d'une sphère est  $\frac{4}{3}\pi R^3$ - la surface par unité de volume sera  $\frac{S}{V} = \frac{3}{R}$ 

Le coefficient de remplissage idéal C<sub>r</sub> est égal au rapport de volume de la sphère à celui du volume de l'hexagone circonscrit à la sphère de hauteur h<sub>1</sub> =  $\frac{2R\sqrt{6}}{3}$  (hauteur du tétraèdre régulier) soit :

$$V_{\rm T} = 2 R^2 \sqrt{3} x \frac{2 R \sqrt{6}}{3} = 4 R^3 \sqrt{2}$$
 (II.4)

$$C_{r} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$$
(II.5)

La masse spécifique du grain de sable est 2,6.10<sup>3</sup> kg/m<sup>3</sup> la masse spécifique d'un entassement idéal de sphères sera :

$$m_s = 2,6 C_r 10^3 = 1,925.10^3 kg/m^3$$
 (II.6)

Le coefficient de remplissage réel est inférieur à C\_ d'où :

$$m_{s} \leq 1,925.10^{3} \text{ kg/m}^{3}$$
 (II.6')

Nous admettrons que la diminution de surface spécifique correspondante est compensée par les irrégularités superficielles des granules, d'où la surface spécifique :

$$s = \frac{S}{Vm_s} = \frac{3 \times 10^{-3}}{1,925 \text{ R}} \text{ en } \text{m}^2/\text{kg}$$
 (II.7)

$$s = \frac{10^{-6}}{0.64 \text{ R}} \text{ en } \text{m}^2/\text{g}$$
 (II.7')

ou -

Pour le sable considéré :

$$(Py1a \ 250-315 \text{ m})$$
  
R  $\simeq 0,15 \text{ mm} = 1,5.10^{-4} \text{ m}$   
s  $\simeq 0,01 \text{ m}^2/\text{g}$ 

Avec une surface spécifique aussi faible, le sable ne pourra adsorber qu'une quantité d'eau infime (10-4% par couche d'eau adsorbée\*). Dans le sable humide, l'eau est donc pratiquement en totalité sous forme d'eau libre. Les propriétés diélectriques de l'eau libre et de l'eau liée étant assez différentes en très hautes fréquences, nous pouvons le vérifier.

## II.B.2) <u>Différenciation des propriétés diélectriques de l'eau libre</u> et de l'eau liée

L'eau libre est fortement polymérisée, par liaisons hydrogènes, sous forme de dimères, trimères, etc.

Il s'y produit un phénomène de relaxation important lié à la durée de vie de ces liaisons labiles (agitation thermique). A 25°C, la fréquence critique de ce phénomène est légèrement supérieure à 20 GHz ; son amplitude est alors  $\boldsymbol{\varepsilon}''_{max} \cong 37$  [31]. Il est très faiblement dispersé et on peut admettre qu'il est décrit par des équations de type Debye.

La fréquence critique diminue avec la température jusque 10 GHz environ à 0°C. Au voisinage de cette température l'eau libre gèle : selon la nature des impuretés et la forme de cristallisation, les auteurs [31, 32] ont montré qu'il existe dans la plupart des cas, dans la glace un phénomène de relaxation important, mais la fréquence critique de celui-ci est toujours inférieure à 100 kHz. En conséquence, les pertes diélectriques au-dessus de 1 GHz sont parfaitement négligeables aux températures inférieures au point de congélation.

Si l'eau est liée à un squelette cristallin : eau de constitution ou eau adsorbée en surface (liaisons Si $-OH-OH^2$  pour le sable par exemple), l'agitation thermique est d'autant plus faible que les forces de liaison sont plus importantes. Il en est de même de la fréquence de relaxation du domaine de l'eau. Si plusieurs types de liaisons sont en jeu, il y aura plusieurs phénomènes de relaxation élémentaires qui se composeront pour donner un phénomène global distribué au-dessous de la fréquence critique de l'eau libre à la même température (220GHz à 25°C par exemple).

 \* On admet que la surface occupée par une molécule d'eau ou "packing" de cette molécule est de 10,2 A°2 [21]. Toujours en raison des fortes énergies de liaison l'eau adsorbée ne gèle qu'à des températures nettement inférieures à 0°C. La fréquence critique du domaine de relaxation de l'eau liée reste donc élevée en dessous de 0°C et les pertes diélectriques aux très hautes fréquences (10 GHz par exemple) décroissent mais ne disparaissent pas brusquement.

# II.B.3) Application à l'étude du domaine de l'eau dans les sables humides

Les considérations précédentes permettent de vérifier que dans le sable humide l'eau est à l'état libre.

a) La fréquence critique doit être la même que celle de l'eau libre soit  $\mathbf{\Delta}$  20 GHz. Les fréquences critiques mesurées étant légèrement supérieures à 20 GHz, la condition est bien vérifiée.

b) A 10 GHz, si l'eau est libre, une étude des pertes diélectriques en fonction de la température doit montrer que les pertes disparaissent brusquement aux alentours de 0°C.

Pour tous les sables humides sur lesquels nous avons effectué ces mesures, le diagramme de  $\boldsymbol{\varepsilon}'' = \boldsymbol{\varphi}(t^{\circ}C)$ , présente la forme ci-contre (fig. 5). (cf aussi planche IV.9). Les pertes étant négligeables au-dessous de - 1° à - 2°C, la condition est vérifiée.

c) On peut vérifier que le phénomène répond bien à des équations de type Debye en appliquant la relation :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{s}^{\prime} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty}^{\prime} = 2 \boldsymbol{\varepsilon}_{max}^{\prime\prime}$$



Cette vérification nécessite une bonne connaissance des paramètres de référence. Une confrontation des résultats obtenus à l'I.F.P. [13] et de nos mesures permet d'obtenir  $\boldsymbol{\mathcal{E}}'_s$  et  $\boldsymbol{\mathcal{E}}''_m$  tout en vérifiant la compatibilité et le recoupement des spectres de la permittivité. Nous avons par ailleurs évalué  $\boldsymbol{\mathcal{E}}'_{co}$  à partir des permittivités des différentes phases en présence dans le sable humide.

(11.8)

Les résultats ont été regroupés dans le tableau de la page 14 Le recoupement correct des valeurs en  $\mathcal{E}$ ' et  $\mathcal{E}$ " dans les deux bandes de fréquences, qui apparaît nettement sur les planches II,1 et II,2 est confirmé par la comparaison des valeurs de  $\mathcal{E}$ ' à 10 MHz (I.F.P.) et à 100 MHz (I.R.E.L.) (planche II,3 et tableau). Les valeurs légèrement supérieures de  $\mathbf{E}'$  à 10 MHz sont liées à l'effet Maxwell-Wagner ; en conséquence le  $\mathbf{E}'$  entre 100 MHz et 1 GHz donne une meilleure valeur de  $\mathbf{E}'_s$  du domaine de l'eau.

Pour l'évaluation de **E** nous avons procédé comme suit, sachant que :

Le sable saturé d'eau est formé de :

66 % de sable de **ε'** = 3,8 33 % d'eau de **ε**' = 4,5

Nous prendrons son  $\boldsymbol{\mathcal{E}}_{\boldsymbol{\omega}}'$  égal à 4.

Nous admettrons par ailleurs que les variations de  $\varepsilon_{\infty}$  sont proportionnelles à celles de  $\varepsilon_{s}$ . Nous avons ainsi établi les paramètres à introduire dans l'équation II,8.

| S <sub>W</sub> | <b>&amp;'</b> à 10 MHz<br>(I.F.P.) <b>[</b> 13 <b>]</b> | <b>E'</b> à 100 MHz<br>= <b>E</b> ' (IREL) | ٤    | $\frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{s}^{\prime}-\boldsymbol{\varepsilon}_{\omega}^{\prime}}{2}$ | ٤''<br>max |
|----------------|---|--|------|--|------------|
| 0              | 3   | 3,7  | 2,7  | 0  | 0          |
| 20 %           | 4,5 à 4,8   | 3,9  | 2,78 | 0,56   | 0,55       |
| 45 %           | 7,1 à 7,8   | 6,9  | 2,95 | 1,97   | 2          |
| 67 %           | 10,3 à 11,2   | 10,6                                       | 3,2  | 3,7  | 4,2        |
| 100 %          | 20 à 23,6   | 23,5                                       | . 4  | 9,7  | 11,2       |
| Eau<br>pure    |   |  | 4,5  |  | 37         |

L'égalité  $\frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{s}^{'} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty}^{'}}{2} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\max}^{''}$  est vérifiée pour S<sub>W</sub> <50 %. Au-dessus de cette valeur, les  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\max}^{''}$  mesurés sont incompatibles avec  $\boldsymbol{\varepsilon}_{s}^{'}$ . La courbe réelle  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\max}^{''} = \boldsymbol{\varphi}(S_{W})$  doit être corrigée en prenant les valeurs de  $\frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{s}^{'} - \boldsymbol{\varepsilon}_{\infty}^{'}}{2}$  (tableau), (courbe en pointillés sur la planche II.4). Les valeurs trop importantes trouvées sont liées à la granulométrie et à la difficulté de faire de bonnes mesures à hauteur variable pour des  $\boldsymbol{\varepsilon}$ importants aux fréquences supérieures à 1 GHz.

Il reste à expliquer la forme de la courbe  $\mathbf{\mathcal{E}}''_{max} = \mathbf{\Psi}(s_W)$  (planche II,4).

II.B.4) Courbe 
$$\mathbf{\xi}' = \boldsymbol{\varphi}(\mathbf{S}_{U})$$

M. SIMANDOUX expliquait partiellement la forme de la courbe trouvée pour  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\boldsymbol{\omega}}$  M.W.=  $\boldsymbol{\varphi}$  (S<sub>W</sub>).

Il utilisait pour cella les théories de SILLARS et FRICKE [23] sur les milieux contenant des particules dispersées de forme ellipsoïdale. L'expression de **£**'<sub>MW</sub> est donnée par la formule :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_{\boldsymbol{\omega}}^{\prime}_{MW} = \boldsymbol{\varepsilon}_{m}^{\prime} \left[ 1 + (F+1)_{p} \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{w}^{\prime} - \boldsymbol{\varepsilon}_{m}^{\prime}}{F \boldsymbol{\varepsilon}_{m}^{\prime} + \boldsymbol{\varepsilon}_{w}^{\prime}} \right] (II.9)$$

 $\boldsymbol{\xi}_{m}^{\prime} = \boldsymbol{\xi}^{\prime}$  de la matrice continue : sable  $\boldsymbol{\xi}_{W}^{\prime} = \boldsymbol{\xi}^{\prime}$  des inclusions : eau F = paramètre de forme des

ellipsoïdes 🕿 10 p = proportion des inclusions (supposée faible).

Pour F choisi égal à 11,7 M. SIMANDOUX avait montré un bon recoupement entre la courbe théorique et l'expérience (fig. 6) [27].



Fig. 6



II.B.5) Courbe 
$$\mathbf{\varepsilon}_{\max}^{"} = \boldsymbol{\varphi}(s_{W})$$

Il n'y a divergence que pour  $S_{W} > 50 \%$ , ce qui correspond au cas où la condition de validité de la formule n'est plus remplie "p" étant trop important.

Or le  $\mathcal{E}'_{\infty}$  du phénomène Maxwell-Wagner est le  $\mathcal{E}'_{s}$  du domaine de l'eau. Il y a entre sa valeur et celle du  $\mathcal{E}''_{max}$  du domaine de l'eau la relation (II.8) qui est pratiquement linéaire. Justifier la forme de l'une des courbes équivaut à justifier l'autre (fig. 7).

Nous avons de notre côté étudié les variations de  $\mathcal{E}_{max}$  de l'eau à 20 GHz.

(II.10)

L'eau est pratiquement en totalité sous forme libre. Nous pouvons donc supposer qu'il n'y a pas d'interaction sable-eau et considérer <u>en</u> <u>toute première approximation</u> le sable humide comme un milieu homogène de deux phases sans complexation.

Dans un tel milieu, la polarisation P est directement proportionnelle au nombre de molécules entrant en relaxation :

$$P = \leq \left( n_{i} \mu_{i}^{2} \right)$$

n<sub>i</sub> : nombre de molécules/unité de volume d'un des composants µ<sub>i</sub> : mobilité des molécules correspondantes.

Nous pouvons donc écrire pour un sable humide  $P = kS_{ij}$ .

Or il existe entre les constantes du phénomène de relaxation et la polarisabilité une relation établie par BARRIOL  $\begin{bmatrix} 1 \end{bmatrix}$  à partir de la théorie de GLARUM et COLE  $\begin{bmatrix} 11 \end{bmatrix}$  qui s'écrit :

$$P = \frac{\left( \boldsymbol{\xi}_{s}^{\prime} - \boldsymbol{\xi}_{\boldsymbol{\omega}}^{\prime} \right) \left( 2 + \frac{\boldsymbol{\xi}_{\boldsymbol{\omega}}^{\prime}}{\boldsymbol{\xi}_{s}^{\prime}} \right)}{\left( 2 + \boldsymbol{\xi}_{\boldsymbol{\omega}}^{\prime} \right)^{2}}$$
(II.11)

- 16 -

soit :

$$P = \frac{2 \epsilon''_{max} (2 \epsilon'_{s} + \epsilon'_{s})}{\epsilon'_{s} (2 + \epsilon'_{s})^{2}}$$
(II.12)

Nous prendrons pour  $\boldsymbol{\varepsilon}'_s$ ,  $\boldsymbol{\varepsilon}'_s$  et  $\boldsymbol{\varepsilon}''_{max}$  les valeurs déterminées précédemment (cf. tableau II.B.3c), ce qui permet de tracer  $\boldsymbol{\varepsilon}''_{max} = \boldsymbol{\varphi}'(\mathbf{P})$ .

La comparaison 
$$\varepsilon''_{max} = \varphi'(P)$$
  
 $\varepsilon''_{max} = \varphi(S_W)$  est alors possible.  
(fig. 8)

Pour normaliser les échelles horizontales nous prenons le cas de l'eau pure comme référence (point commun aux deux courbes).

Une fois la courbe  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\max}^{"} = \boldsymbol{\varphi}^{"}(\mathbf{P})$  tracée, il suffit de superposer P (eau pure) à  $\frac{1}{\boldsymbol{\varepsilon}} \cdot S_W = p_W = 100 \%$  et de tracer  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\max}^{"} = \boldsymbol{\varphi}(S_W)$ . Les courbes obtenues sont données planche II.5. Nous constatons que la forme des courbes est assez voisine, il y a donc en fait une interaction assez faible sable-eau, ce à quoi il fallait s'attendre. L'hypothèse de l'homogénéité du milieu bien que très grossière donne donc dans ce cas une certaine concordance qualitative.



Fig. 8

Les différences peuvent s'expliquer par cette approximation, celle faite sur  $\boldsymbol{\varepsilon}$ ' et l'imprécision sur  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\max}^{"}$ . Bien qu'il y ait une similitude de forme, il suffit de tracer la courbe P =  $\boldsymbol{\varphi}(s_W)$  (fig. 9), (planche II.6), pour constater que nous sommes assez loin d'une droite passant par l'origine comme l'indique la théorie.

D'après la courbe  $P/S_W = \Psi(S_W)$  (fig. 10), (planche II.5), il existe apparemment un terme du second degré dans l'expression de P :

$$P = CS_{W} + D (S_{W})^{2}$$
 (II.13)

mais le nombre de points de mesure, et les approximations faites empêchent d'être catégorique sur ce point, et d'en tirer des informations.

Il est cependant possible d'attribuer les valeurs trop faibles de P, surtout aux faibles saturations, par un effet série des grains de sable, analogue à un effet de paroi. Cet éffet serait moins important aux fortes saturations du fait de la condensation des lignes de force du champs électrique dans l'eau de  $\boldsymbol{\xi}$ ' beaucoup plus élevé.



#### II.C. Phénomènes Maxwell-Wagner

La première partie de notre travail n'ayant pas comporté le réétablissement des constantes de ce phénomène, nous avons pour établir les spectres à large bande de fréquence repris les valeurs obtenues par M. SIMANDOUX.

Lors de l'étude de sables argileux, nous avons séparé l'effet Maxwell-Wagner dans le sable humide mais les conditions expérimentales étaient modifiées (granulométrie, conductivité de l'eau). Nous n'en avond donc tenu compte que pour l'étude générale des variations du phénomène Maxwell-Wagner dans les sables argileux (IV.C.3).

- 18 -













#### III. CONDUCTIVITE ET POLARISATION DES ARGILES

Cette étude a été effectuée après celle des sables argileux. En effet, la complexité de la polarisation au sein des sables argileux est telle que les résultats obtenus sur la polarisation des argiles sont indispensables pour une meilleure compréhension et une vue d'ensemble correcte des mécanismes.

# III.A. Généralités sur l'argile

Une particule d'argile (fig. 11) est un conglomérat de petits <u>amas</u> constitués eux-mêmes d'un certain nombre de feuillets microscopiques accolés.

Ces feuillets ont une structure bien définie : juxtaposition régulière de mailles élémentaires de quelques A° d'épaisseur, chargées négativement. La taille des feuillets atteint quelques centaines d'A°.





La Montmorillonite (classe d'argile au même titre que la Bonite, la Kaolinite, etc.) qui fait l'objet de notre étude, a une maille élémentaire répondant à la formule chimique :



Elle se présente sous une forme voisine de celle de la figure 12. Le déséquilibre électrique vient, comme l'indique cette formule, de la substitution dans le réseau d'un ion  $Mg^{++}$  à un ion  $A1^{+++}$ à raison d'une substitution pour six mailles élémentaires. Des cations compensateurs viennent dans l'interfeuillet rétablir l'équilibre électrique global. La nature et la densité superficielle des charges ou "capacité d'échange" permettent de caractériser l'argile.

Légende • 0<sup>-−</sup> • Si<sup>++++</sup> □ OH<sup>−</sup> ≉ AI<sup>+++</sup> ou Mg<sup>++</sup> □ cation compensateur

Fig. 12

#### III.B. Argile utilisée

Nous avons utilisé une Montmorillonite de synthèse 2/3 calcique, 1/3 sodique (on exprime ainsi que les cations compensateurs sont Ca<sup>++</sup> et Na<sup>+</sup> dans la proportion indiquée), en poudre de granulométrie très fine (quelques ...). La présence simultanée de ces ions de natures différentes apporte une complication notable du problème par rapport à l'argile purement calcique utilisée par M. SIMANDOUX. Cette argile naturelle avait de plus une structure mieux définie.

Sa capacité d'échan**ge** est de 1 milli-équivalent de cations par gramme (quantité correspondant à 1 millimole) et sa surface spécifique supérieure à 700 m<sup>2</sup>/g. Cette surface spécifique qui compte parmi les plus élevées pour les produits étudiés au laboratoire, est à l'origine d'une capacité d'absorption spontanée d'eau importante (jusque 15 % en poids en atmosphère à faible hygrométrie : mesure faite sur thermobalance).

## III.C. Conditionnement

Il n'y a pas dans l'argile de limite franche entre l'eau adsorbée et l'eau de constitution (ce n'est pas le seul cas et on définit parfois la limite entre les deux formes d'eau par la température limite de libération, choisie par les expérimentateurs entre 150° et 200° environ). On considère généralement que la structure de la Montmorillonite est altérée au-dessus de 100°C. Nous avons desséché le produit à 80°C dans l'air sec. Nous nous sommes aperçus ultérieurement que cette dessication était insuffisante. Par dessication sous vide à 80°C on libère encore 2 % (en poids) d'eau. Nous avons donc corrigé en conséquence les valeurs de concentration en eau réalisées (\*).

Pour préparer des argiles humides nous avons utilisé l'adsorption spontanée (\*\*). Il faut alors, pour éviter une hydratation trop irrégulière vuela résistance de l'argile à la diffusion des fluides, réaliser cette adsorption sur un échantillon de faible épaisseur et d'une grande surface.

Le pourcentage désiré atteint, le produit est noyé dans une huile inerte. On a ainsi un produit dont l'hydratation est stable dans le temps. Cette technique courante au laboratoire semble dans notre cas présenter un intérêt assez faible.

- (\*) En fait on n'a jamais un gradient nul de la courbe: Poids libéré/heure = f(t) en heure. On dessèche jusqu'à obtention d'un gradient suffisamment faible d'où une légère imprécision des saturations.
- (\*\*) L'eau ainsi incorporée à l'argile necontient pratiquement pas d'impuretés elle a une conductivité propre très faible.

En effet la surface extérieure des feuillets est grande et les interfeuillets sont des cavités ouvertes ; il peut se produire des tensions de surface huile-eau adsorbée. Du fait de ces tensions et de leur finesse granulométrique, nos argiles se présentent dans l'huile sous forme de boue mécaniquement intassable. Un tassement par gravité est possible mais lent et fortement variable avec la teneur en eau.

De plus, la présence d'huile semble rendre les contacts intergranulaires sensible aux chocs mécaniques (instabilité des films d'huile). Nous pouvons penser qu'il eût été préférable de ne pas noyer les produits dans l'huile mais de les placer en cellule étanche ou en atmosphère inerte dès l'atteinte de la saturation désirée.

#### III.D. Mesures effectuées

Nous avons tracé le spectre hertzien entre 1 Hz et 10 GHz de la permittivité de deux argiles à faible pourcentage d'eau : 4% et 7% pour les températures  $-50^{\circ}$ ,  $-25^{\circ}$ ,  $0^{\circ}$ ,  $25^{\circ}$  et  $50^{\circ}$ C.

Nous ne pouvions pour les raisons citées au paragraphe précédent, étudier des pourcentages supérieures avec le même conditionnement.

Nous avons complété cette étude par la mesure à  $0^{\circ}$  et  $25^{\circ}$ C d'une argile à 2 % d'eau (argile desséchée en étuve à  $80^{\circ}$ C). Le résultat de cette mesure nous a amené à étudier un produit à moins de 0,5 % d'eau (argile desséchée sous vide à  $80^{\circ}$ ) puis un produit desséché à  $130^{\circ}$  sous vide dont la structure était altérée.

Nous avons en annexe étudié en vue d'une généralisation, une argile sodique à 4 % d'eau.

En résumé,

| Montmorillonite | p' <sub>₩</sub> ≃ 4 %                 | - 50°C < t°C <+ 50°C              |
|-----------------|---------------------------------------|-----------------------------------|
| 2/3 Ca          | " " 7 %                               |                                   |
| 1/3 Na          | " 2 %                                 | 0°C <b>≼</b> t°C∥ <b>≼</b> 25°C   |
|                 | " " 0,5 % (*) }                       | - 8°C <b>≼</b> t°C" <b>≼</b> 75°C |
|                 | (80° sous vide) )                     |                                   |
|                 | p'w ≃ 0,3 % (*)<br>(130° sous vide) } | $t^{\circ}C = 25^{\circ}$         |
| Montmorillonite |                                       |                                   |
| Na              | 4 %                                   | - 50°C 矣 t°C∥≰+ 50°C              |

(\*) Ces pourcentages ont surtout une valeur subjective destinée à représenter le produit correspondant dans la suite du travail.
#### III.E. Résultats

Ils sont portés planches III.1,2,3,4,5,6, sous la forme log  $\boldsymbol{\varepsilon}$  " =  $\boldsymbol{\varphi}(\log f)$ . Nous avons ajouté, planche III.7, une comparaison à 25°C à concentration en eau variable.

Si on considère les résultats obtenus, on constate que la réponse en fréquence de tous ces produits à toutes températures, a une allure voisine de celle représentée figure 13 et peut se diviser en trois parties:

> 1) une conductivité matérialisée par une droite de pente voisine de -1 (mais toujours inférieure : constatation expérimentale valable pour de nombreux produits étudiés au laboratoire)\* Cette conductivité n'est plus mesurable pour les produits à moins de 0,5 % d'eau et pour le produit à 2 % à 0°. Elle varie avec la température et la teneur en eau selon des lois que nous tentons de préciser en III.F.1.

2) <u>Un phénomène moyennes</u> <u>fréquences bien distinct de</u> <u>la conductivité</u>, d'une distribution très importante s'étendant sur plusieurs décades de fréquences. Nous pouvons faire quelques remarques sur ses déformations en fonction des paramètres:

- Sa distribution diminue lorsque la teneur en eau et la température augmentent : exemple 7 % d'eau, planche III.3, et synthèse, planche III.7.

Le maximum de **E**" est peu variable. Il semble néanmoins croître légèrement avec les teneurs en eau. Les variations sont comprises dans





- 22 -

les erreurs dues à l'irréproductibilité des mesures. Le déplacement de la fréquence de ce maximum en fonction de la teneur en eau, est plus important que celle du phénomène global (cf. fig. 14).

3) Une légère anomalie en très haute fréquence due à la présence de phénomènes de nature différente (cf. III.F.3, page 31). Cette anomalie est particulièrement nette pour l'argile à 0,5 % d'eau où elle se dissocie en un domaine de faible amplitude ( $\varepsilon''_{max} \ll$ 0,1). Du fait de l'altération de la structure ce domaine se distribue très fortement dans le produit desséché à 130° sous vide.





Dans l'argile sodique 4 %, le domaine Maxwell-Wagner est moins bien séparé de la conductivité. Par contre les pertes en très hautes fréquences sont mieux mises en évidence. On a donc un comportement essentiellement comparable.

III.F. Interprétation des résultats

Nous avons distingué dans le spectre global, trois phénomènes principaux :

- la conductivité
- le domaine moyennes fréquences
- la partie hautes fréquences.

Nous allons les analyser successivement.

III.F.1) Conductivité

# a) Energie d'activation de conductivité

Le: phénomène: de relaxation est toujours lié à une probabilité de transition pour une particule chargée entre deux niveaux énergétiques. Dans une gamme de températuresoù il n'y a pas de modification de ces niveaux\*, la fréquence critique du phénomène de relaxation suit la loi de EYRING [7].

- 23 -

<sup>(\*)</sup> Par changement de phase de la particule ou modification de ses liaisons avec d'autres particules.



k = constante de Boltzmann

▲E est l'énergie d'activation du phénomène pour un dipôle élémentaire.

- 24 -

La conductivité suit également une loi exponentielle en fonction de la température que l'on peut mettre sous la forme :

$$\mathbf{\sigma} = \mathbf{\sigma} \mathbf{e}^{-\frac{\mathbf{\Delta} \mathbf{E}}{\mathbf{k}\mathbf{T}}^{\mathbf{c}}}$$
(III.2)

 $\Delta E_{c}$  est alors une énergie d'activation de conductivité.

Pour un domaine de relaxation, on obtient  $\Delta$  E à partir de la loi de EYRING que l'on peut écrire :

$$\log f = \log f_{0} - \frac{\Delta E}{kT}$$
(III.3)  
$$\log f_{1} - \log f_{2} = -\frac{\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T_{1}} - \frac{1}{T_{2}}\right)$$
  
$$\Delta E = -k \frac{\log f_{1} - \log f_{2}}{\frac{1}{T_{1}} - \frac{1}{T_{2}}} \qquad \Delta E_{ev} = -1,98.10^{-4} \Delta$$
(III.4)

où  $\Delta$  est la pente de la courbe log f =  $\varphi$  (1/T).



De même pour la conductivité, la quantité mesurée étant  $\mathcal{E}_t^{"} = \frac{\sigma}{\omega \mathcal{E}_0} + \mathcal{E}^{"}$ , on peut montrer aisément que pour les valeurs de  $\mathcal{E}_t^{"}$ , telles que  $\mathcal{E}^{"}$  est négligeable devant  $\frac{\sigma}{\omega \mathcal{E}_0}$  il suffit de relever f' pour laquelle  $\mathcal{E}_t^{"}$ a une valeur constante (c'està-dire le décalage en fréquence de la droite de conductivité. (fig. 15).

$$\Delta E_{c_{ev}} = 1,98.10^{-4} \frac{\log f_1' - \log f_2'}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$
(111.5)

ou 
$$\Delta E_{ckcal/moles} = 45, 7.10^{-4} \frac{\log f_1' - \log f_2'}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

b) Cas des argiles

Nous avons étudié des argiles faiblement hydratées dans lesquelles l'eau est totalement adsorbée. Ces milieux présentent néanmoins des conductivités notables dont nous avons pu calculer les énergies d'activation.

| т 汐 273°К |                             |  |  |  |
|-----------|-----------------------------|--|--|--|
| % d'eau   | <b>∆</b> E <sub>c</sub> (*) |  |  |  |
| 2 %       | 1 eV                        |  |  |  |
| 4 %       | 0,66 eV                     |  |  |  |
| 7 %       | 0,43 eV                     |  |  |  |

PONCELET [21] a montré que l'énergie de formation des ions dans la Montmorillonite était très faible (0,03 eV), les porteurs étant créés du fait même de l'adsorption. L'énergie d'activation de conductivité n'est donc pas une énergie de formation des porteurs mais une énergie de diffusion de ceux-ci à travers la structure sous l'action du champ électrique.

Cette énergie de diffusion diminue lorsque la teneur en eau augmente(\*\*). La mobilité des porteurs et en particulier, la probabilité pour qu'ils passent d'un interfeuillet à un autre augmentent donc avec le nombre de molécules d'eau adsorbées.

- (\*) Valeurs relevées en cellule isolées entre 0°C et 50°C sauf pour l'argile à 2 % d'eau dont la conductivité était trop faible pour faire une mesure précise.
- (\*\*) fait couramment relevé au laboratoire.

- 25 -

# c) Tentative d'explication

Lorsque dans une maille, un ion Mg<sup>++</sup> remplace un ion Al<sup>+++</sup>, cette maille constitue un piège, un puits de potentiel où peut se loger un cation ; il peut exister aussi d'autres sites où les charges sont retenues par adsorption (\*) (interactions moléculaires-forces de Van der Waals.)

En présence d'eau il y a augmentation de la mobilité des porteurs de charge.

 $\beta$ ) En faisant croître la teneur en eau, on augmente la densité des molécules adsorbées, on peut penser que la probabilité de libération d'une particule chargée augmentera avec la probabilité de capture et de dissociation d'une autre molécule adsorbée voisine.

**8**) L'hypothèse la plus séduisante car elle semble correspondre mieux aux différents phénomènes constatés, serait un changement du type de porteur. Pour les très faibles pourcentages en eau, les porteurs seraient en majorité des ions lourds, les cations compensateurs par exemple, d'où une énergie d'activation élevée. Lorsque le pourcentage en eau augmente, la participation à la conductivité d'ions beaucoup plus mobiles (H<sup>+</sup> par exemple) deviendrait plus importante d'où la diminution de E.

d) Variation de l'énergie d'activation avec la température

La courbe log f' =  $\Psi$  (1/T) entre -50°C et +50°C a été tracée (fig. 16) pour le produit à 7 % d'eau. On constate une rupture de pente aux alentours de -10°C, donc une variation de l'énergie d'activation.  $\Delta E_c$  qui vaut 0,43 eV au-dessus de -20°C comme il a été indiqué précédemment, passe à 0,60 eV pour t° < 10°C.

On peut remarquer encore qu'une telle forme présente une similitude flagrante avec celles relevées pour l'énergie d'activation du phénomène Maxwell-Wagner dans les alumines [29]. Il peut y avoir comme pour les alumines, un changement de phase de l'eau adsorbée vers -10°C.

<sup>(\*)</sup> On admet pour la Montmorillonite, trois molécules d'eau adsorbée par maille et par couche. Elles s'adsorbent sur les cations Si et les OH de la structure.

Cette analogie se justifie du fait que dans l'argile les ions de conduction sont les mêmes que ceux responsables de l'effet Maxwell-Wagner (il n'y a pas d'eau libre). Il semble que l'on rencontre dans ces deux corps poreux, un même type de liaisons superficielles.

# e) <u>Notion de parcours privi</u>légié

De récents travaux effectués à l'I.R.E.L. par M. G. SALMER tendent à montrer que dans les poudres métalliques cohérées, le



Il y a de toute façon dans les argiles, des parcours privilégiés qui sont les interfeuillets dans lesquels certains porteurs de charge ont une mobilité très importante. Cette mobilité et le nombre de porteurs augmentent avec la concentration en eau. Plus il y aura d'eau, plus la probabilité sera grande pour que se crée à la surface ou à l'intérieur du granule d'argile une chaîne plus continue d'interfeuillets garnis d'ions très mobiles assurant la majorité de la conduction.

Cette hypothèse permet d'expliquer pourquoi la contribution de la conductivité se différencie plus des effets Maxwell-Wagner à température et pourcentage d'eau plus faible (cf. III.F.2.b).

## III.F.2) Domaine de relaxation aux fréquences intermédiaires

## a) Polarisation interfaciale - degré d'hétérogénéité

Le domaine de relaxation qui se produit aux fréquences intermédiaires est de forme complexe et très distribué. Il a pour origine essentielle les phénomènes de polarisation interfaciale. Son étalement en fréquences s'explique par l'effet cumulatif de deux causes de distribution.

(\*) Théorie des chemins aqueux conducteurs segmentés (cf. Yosida). [32].





✓) Une cause purement physique : les quantités d'eau adsorbée varient considérablement d'un feuillet à un autre. Il en est de même pour la conductivité des différents interfeuillets. En conséquence, le phénomène Maxwell-Wagner présente une grande distribution.

Il peut y avoir polarisation interfaciale :

- entre feuillets et interfeuillets;
- entre les différents amas de feuillets de conductivités apparentes différentes (différence d'hydratation ou d'orientation). La contribution de ce type d'effet Maxwell-Wagner est vraisemblablement la plus importante;
- entre les différents granules de conductivités globales différentes;
- entre les granules et l'huile.

Les dimensions mises en jeu varient entre 10 Å et quelques microns, les conductivités sont également distribuées. On conçoit que la combinaison des différents phénomènes donne un domaine global aussi distribué.

# b) Processus de déformations du domaine

Considérons le produit à 0,5 % d'eau (produit desséché sous vide à 80°C). La conductivité y est devenue très faible ( $\sigma < 10^{-12} w/m$ ) et sa contribution au spectre global est négligeable au-dessus de 1 Hz. Par contre, le phénomène de polarisation interfaciale, très distribué, garde une amplitude maximum sensiblement constante et se manifeste encore à des fréquences relativement très élevées pour un milieu aussi fortement déshydraté (il a encore une amplitude de 0,1 à 10 MHz) (figure 17).



Même en considérant une distribution importante, de la répartition de l'eau dans interfeuillets, il faut admettre qu'il existe encore des ions doués d'une mobilité considérable dans un produit pourtant assez fortement desséché.

Toujours en considération de la répartition inhomogène de la phase aqueuse, les ions mis en jeu pour un même type de phénomène Maxwell-Wagner seront liés à la structure d'une manière très variable. Dans les feuillets moins hydratés la conductivité sera plus faible et l'énergie d'activation **A**E des ions plus élevée. D'où lorsque la température décroît, une décroissance plus rapide des fréquences de relaxation les plus basses (feuillets moins hydratés) du domaine global et une plus grande répartition de celui-ci (cf. fig. 18).

Lorsque le pourcentage en eau augmente, les feuillets très faiblement hydratés seront de moins en moins nombreux. La distribution de l'hydratation diminuant, il y a aussi diminution de la distribution du domaine Maxwell-Wagner, les conductivités mises en jeu étant plus voisines (fig. 10 planche W.7)



(fig. 19, planche V.7).

Si on admet pour la conductivité l'hypothèse des parcours privilégiés, on peut comprendre la modification du spectre global lorsque la teneur en eau croît et le déplacement plus rapide de la droite de conductivité par rapport au phénomène Maxwell-Wagner (fig. 19):



Fig. 19

Nous avons posé l'hypothèse selon laquelle plus il y a d'eau, plus il y aura de probabilité pour que la conduction emprunte des parcours privilégiés suivant des interfeuillets plus hydratés. En conséquence, la conductivité globale se fera alors par des porteurs de charge ayant une conductivité voisine de celles mises en jeu pour les ions les plus mobiles intervenant dans l'effet Maxwell-Wagner.

Ce phénomène a pour origine la condensation des lignes de courant dans les interfeuillets plus hydratés ; les phénomènes de polarisation interfaciale propres aux feuillets moins hydratés se produisant aux fréquences les plus basses sont shuntés par l'intermédiaire des interfeuillets les plus conducteurs. c) Nature des porteurs de charge

Ces porteurs de charge quels qu'ils soient proviennent d'une dissociation :

- Désorbtion de l'ion échangeable (nous l'appellerons R<sup>+</sup>) par hydratation,
- Dissociation des molécules d'eau ionisées par adsorption ou pour se combiner avec l'ion  $R^+$  pour donner  $R^+OH^-$  avec formation d'un ion  $H^+$  ou  $OH_2^+$  (hydronium).

L'ionisation par adsorption est importante.

L'énergie de formation des porteurs est de 0,03 eV quel que soit le cation de la Montmorillonite.

Du fait des mobilités ioniques considérables mises en jeu, il semble que la contribution des ions  $H^+$  à la conduction soit importante, d'autant plus importante que la teneur en eau est élevée, ce qui rejoint l'hypothèse faite sur la conductivité.

L'hydratation des cations supposerait qu'une partie de l'eau joue un rôle particulier. Si on considère le fait qu'il y a trois molécules d'eau adsorbées par maille et par face du feuillet soit six molécules avec un cation compensateur pour trois mailles (une maille chargée = -0,33) il y aura pour une monocouche adsorbée une molécule sur dix huit hydratant les cations (soit environ 1 % d'eau). C'est vraisemblablement sous cette forme que l'eau est la mieux liée à la structure, la conduction étant alors assurée par cations  $H^+$  très mobiles ou  $OH^{3+}$ .



d) Cas de l'argile purement sodique 4 % d'eau

Le phénomène Maxwell-Wagner est d'amplitude voisine de celui rencontré dans son homologue 2/3 calcique, 1/3 sodique. Bien que la répartition des amplitudes dans le spectre soit assez différente (figure 20), et\_sa position par rapport à la contribution de la conductivité modifiée, les ordres de grandeur de mobilités sont voisins (plus faibles pour l'argile sodique mais il y a imprécision sur les pourcentages en eau).

Fig. 20

Ces remarques tendent à appuyer l'hypothèse de l'identité des porteurs dans les deux cas : les cations Ca<sup>++</sup> étant beaucoup moins mobiles que les cations Na<sup>+</sup>, une conduction majoritaire par cation R<sup>+</sup> aurait été à l'origine de décalages importants vers les hautes fréquences pour l'argile purement sodique. En fait la surface spécifique étant un facteur très important pour l'amplitude des mécanismes, il est normal, les deux échantillons ayant la même surface spécifique, d'obtenir des domaines Maxwell-Wagner d'amplitudes voisines.

### III.F.3) Partie hautes fréquences

a) Cas de l'argile 0,5 % d'eau (fig. 21, planche V.4)

Dans cette argile très faiblement hydratée, nous avons pu séparer un petit domaine d'adsorption d'amplitude faible ( $\mathcal{E}$  "  $\simeq 0,12$ ) et sensimax

blement constante avec la température. Son énergie d'activation est de l'ordre de 0,45 eV et sa distribution augmente lorsque la température décroît (ce qui est, on l'a déjà vu, tout-à-fait général pour les milieux hétérogènes.

On ne peut attribuer ce domaine à la relaxation dipolaire de l'eau liée. Bien que la fréquence critique de cette relaxation dipolaire soit



plus faible que pour l'eau libre (3 à 4 GHz environ au lieu de 20 GHz à 25°) elle ne peut descendre à 10 MHz. La répartition orientationnelle au hasard des amas de feuillets empêche d'attribuer ce petit domaine assez bien défini à une relaxation transverse dans les interfeuillets. Par contre, vues les fréquences où il se produit et son énergie d'activation, nous pouvons penser qu'il est lié à la durée de vie d'une liaison inter-moléculaire. Cette liaison serait une liaison réseau-eau adsorbée. En effet dans le produit desséché à 130° sous vide, ce domaine se distribue fortement (fig. 22), et on admet qu'à cette température la structure est partiellement disloquée.



## Fig. 22

# b) Domaine de l'eau

Dans tous les spectres, 2,4, 7 % d'eau, la partie hautes fréquences (zone du GHz), comporte des pertes supplémentaires faibles mais discernables que l'on peut attribuer à la relaxation dipolaire de l'eau. C'est le cas de tous les pourcentages étudiés pour nos argiles où l'eau de la première couche adsorbée est gênée par ses liaisons.

On le constate par une étude des pertes à 10 GHz. Même pour le produit à 7 % d'eau, il n'y a dans la courbe  $\mathcal{E}'' = \mathscr{O}(T^\circ)$  qu'une variation de pente peu appréciable sans rupture ni discontinuité lorsque la température descend jusque -50°. Ce qui montre que toute l'eau est intégralement adsorbée et fortement liée au squelette puisqu'elle ne gèle pas à -50°C (fig. 23, planche IV.9).



III.G. Conclusion partielle (argile)

Nos résultats expérimentaux sur l'argile hydratée montrent la complexité des phénomènes en présence; nous avons émis un certain nombre d'hypothèses sur les différents mécanismes possibles. L'étude expérimentale elle-même n'est qu'un essai qui permet dans le cas d'une étude plus systématique des argiles de mieux prévoir les différents aspects du problème : conditionnement, préparation des échantillons, etc.

Les résultats obtenus n'en sont pas moins très intéressants. Nous avons bien montré l'existence de phénomènes de relaxation importants, très distribués, liés essentiellement à la polarisation interfaciale au niveau des amas de feuillets ; polarisation mettant en jeu des ions très mobiles même à basse température et à faible teneur en eau. Avec les conditions expérimentales choisies, une étude quantitative s'avérait aléatoire. Nous avons effectué cette étude pour mieux comprendre le comportement diélectrique spécifique à l'argile dans le but d'une application aux sables argileux; il nous faudra pour cette deuxième phase agir avec prudence. En effet, dans beaucoup des milieux sable-argile qui seront étudiés le pourcentage d'eau par rapport à l'argile est beaucoup plus important. Nous devrons alors extrapoler par rapport à l'argile à 7 %, sans oublier que la distribution de la phase aqueuse dans les milieux sable-argile est encore plus irrégulière que dans l'argile, du fait de la technique d'hydratation.





.

. . . . .











IV. CONDUCTIVITE ET POLARISATION DES MILIEUX SABLE-ARGILE-EAU

IV.A. Mesures

# IV.A.1) Rappel des définitions - vocabulaire employé

Il faut faire la distinction ente les données numériques exprimant les proportions des différents éléments intervenant dans les sables argileux humides.

Pour les sables, nous avons rappelé la définition de la porosité, de la saturation S (remarque, page 10), et du pourcentage d'eau en volume  $p_{_{U}}$ .

Définir la porosité de l'argile est assez difficile; il en est de même pour les sables argileux. Nous parlerons encore de  $S_w$  pour ces

derniers, mais en considérant que leur porosité est la même que celle du sable. Physiquement entachée d'erreur cette conception revient à définir  ${\rm S}_{_{\rm LJ}}$  par :

$$S_W = \frac{\text{Volume d'eau dans le sable argileux}}{\text{Volume des pores du sable sans argile}}$$
 (IV.1)

A un facteur de proportionalité près,  $S_W$  est donc homologue à un pourcentage en poids  $p'_W$ . En effet, pour le sable utilisé, la porosité vaut :

d'où la densité du grain de sable étant de 2,6, la densité apparente du sable sec est de :

0,6 / 2,6 = 1,56 = d<sub>I</sub>  

$$\frac{0,4}{1,56}$$
 S<sub>W</sub> = P'<sub>W</sub> =  $\frac{P_W}{1,56}$   
S<sub>W</sub> = 3,9 P'<sub>W</sub> (IV.2)

La connaissance de ce facteur de proportionnalité est intéressante pour comparer valablement les proportions d'eau et d'argile. En effet, la proportion d'argile P est donnée comme suit :

$$p_{a} = \frac{\text{Poids d'argile desséchée à 80°C}}{\text{Poids total(argile + sable sans eau})}$$
(IV.3)

 $\frac{p_W'}{p}$  donne le rapport du poids d'eau au poids d'argile, permettant d'évaluer a la quantité d'eau adsorbée dans un milieu argileux.

IV.A.2) Conditions expérimentales

Le sable est un sable de Gallardon 100-125 , désionisé par lavage à l'eau distillée puis desséché immédiatement avant usage.

L'argile est la Montmorillonite 2/3 calcique, 1/3 sodique, étudiée dans la partie précédente.

L'eau est une eau distillée additionnée de chlorure de sodium, de conductivité 1 **v**/mètre.

Certains mélanges à pourcentages d'argile élevés et faibles saturations, ne contenaient manifestement pas d'eau libre et ne nécessitaient pas l'emploi de cellules isolées. Nous avons néanmoins effectué tous les spectres dans ces cellules pour éviter une dispersion expérimentale supplémentaire. Les mesures ont donc toutes été faites dans une cellule à paroi isolante en téflon représentée planche V.1.

Les mélanges sont réalisés par simple addition d'eau et malaxage prolongé. L'homogénéité de l'hydratation est dans certains cas, toute relative, mais la dispersion des mesures qui peut en résulter reste faible. Par contre, la compressibilité des milieux est très variable avec  $p_a$  et  $p'_W$ .

IV.A.3) Mesures effectuées

Nous avons dû limiter les paramètres variables. Nous nous sommes donc contentés de faire varier :

- la fréquence de mesure entre 1 Hz et 100 MHz (limitation due aux cellules),
- le pourcentage d'argile p auquel nous avons fait prendre les valeurs 0 %, 2 %, 5 %, 10 %, 20 %,
- la saturation  $\rm S_W$ : Nous avons étudié les saturations  $\rm S_W$  = 0 %, 5 %, 10 %, 25 %, 50 %.

Nous ne donnons pas tous les spectres obtenus. Nous donnons, planche IV.I.2, l'allure globale des spectres  $\epsilon_{\mu} = \varphi(f)$ , l'un des deux paramètres p<sub>a</sub> et p<sub>W</sub> étant fixé.

Ces spectres montrent l'existence de deux phénomènes :

- la conductivité,
- un phénomène de relaxation assez fortement noyé dans la conductivité.

IV.B. Résultats obtenus

## IV.B.1) <u>Séparation des contributions de la conductivité et de la</u> polarisation dans les spectres

-) Phénomène Maxwell-Wagner

M. SIMANDOUX [27] a vérifié pour les sables humides, la théorie de SILLARS [23], selon laquelle la fréquence critique du phénomène Maxwell-Wagner varie linéairement avec la conductivité  $\mathbf{T}_W$  de l'eau d'imprégnation et ne varie que très peu avec  $S_W$ . Or les phénomènes rencontrés dans les sables argileux sont manifestement dus à la polarisation interfaciale, le domaine de l'eau n'intervenant que bien au-dessus de 100 MHz fréquence limite de notre étude. En conséquence, il ne devrait donc pas y avoir, lorsqu'on utilise une eau plus conductrice, de difficulté supplémentaire dans la séparation de la conductivité et de la polarisation. Il n'en est pas ainsi pour des raisons strictement expérimentales, liées à la précision des mesures.

Le calcul de cette précision (effectué V.C.3) montre que pour des erreurs de mesure invariables en fréquence ,  $\Delta \xi''/\xi''$  devient très rapidement important dès que la fréquence de mesure descend en-dessous de la fréquence critique f<sub>o</sub> du phénomène de parois. Si en augmentant  $\sigma_{_{\rm H}}$ ,

on augmente d'autant la fréquence critique considérée, la précision vers les basses fréquences est diminuée. Il ne faut pas oublier que l'appareillage utilisé au-dessus de 10 MHz est légèrement moins précis, sans tenir compte des erreurs liées aux corrections de ligne en haute fréquence.

En conséquence, la courbe de précision se déforme défavorablement (fig. 24), lorsque  $\mathbf{\nabla}_{_{\mathbf{W}}}$  devient plus important.

D'autre part,  $f_0$  est lié à la saturation. Si celle-ci prend de fortes valeurs,  $f_c$  peut devenir supérieur à 10 MHz ; dans ce cas, la précision en  $\mathfrak{E}''$  devient pratiquement nulle (courbe 3) et seuls sont exploitables  $\mathfrak{E}'$  et  $\mathbf{T}$ . C'est le cas de la plupart des milieux étudiés, lorsque la saturation dépasse 20 %.

Il semble donc anormal d'avoir pris une eau d'aussi forte conductivité,  $\mathbf{J} = 1 \mathbf{v} \times \mathbf{m}$ , mais ce choix était conditionné par les conclusions tirées de l'étude antérieure à fréquence fixe de M. SIMANDOUX, [27] le palier du supplément de conductivité apporté par l'argile ne pouvant être étudié que si la conductivité de l'eau est élevée.



Fig. 24

Nous avons tracé :

 $\boldsymbol{\mathcal{E}}_{t}^{"} = \boldsymbol{\varphi}(\boldsymbol{p}_{a}, \boldsymbol{S}_{W}) \quad \overset{a}{=} \begin{array}{c} 20 & \text{kHz} \\ 200 & \text{kHz} \\ 6,3 & \text{MHz}. \end{array}$ 

Le choix de ces fréquences a été déterminé en vue de recouper nos résultats :

1) avec les relevés de logs d'induction électrique à 20 kHz et de résistivité à 20 et 200 Hz, utilisés en prospection;

2) avec les résultats de l'étude à 6,3 MHz sur la Montmorillonite calcique de Camp Berteau;

3) la fréquence 200 kHz a été choisie uniquement pour compléter la mesure à 20 kHz qui est peu précise aux fortes saturations ( $S_{u} \ge 25$  %).

C'est pour cela que nous n'avons pu caractériser l'effet Maxwell-Wagner que pour les saturations  $S_W = 5 \%$  et 10 %. Pour des proportions d'argile importantes ( $p_a \ge 10 \%$ ) sa discrimination était encore possible pour  $S_W = 25 \%$ . Les résultats obtenus sont donnés planche IV.8.

Nous allons considérer séparément les deux aspects du spectre hertzien des sables argileux : conductivité et polarisation interfaciale. Les variations en sont assez complexes du fait de la combinaison non linéaire des phénomènes propres à chaque constituant du milieu avec interaction.

IV.B.2) Conductivité

Les variations de la conductivité peuvent être mises en évidence par un relevé des valeurs de  $\mathcal{E}_{+}^{"}$ 

à une fréquence suffisamment basse pour que l'on ait :

$$\varepsilon'' \ll \varepsilon''_t$$
 et  $\varepsilon''_t = \frac{\sigma}{\varepsilon_n \omega}$ 

Les résultats ont été portés planche IV.5,6 sous la forme  $\boldsymbol{\varepsilon}_{t}^{"} = \boldsymbol{\varphi}_{(p)}^{(p)}$  paramètres des courbes  $S_{tr}$ .

Nous avons ajouté planche IV.7 une comparaison des courbes obtenues pour S  $\leq 10$  % aux fréquences extrêmes pour justifier les différences obtenues et en tirer les conclusions.

Nous avons présenté les mêmes résultats sous une forme différente en traçant les courbes de  $\mathbf{\xi}_t^{"}$  et  $\Delta \mathbf{\xi}_t^{"} = \mathbf{\xi}_t^{"} \operatorname{sh} - \mathbf{\xi}_t^{"} \mathbf{\xi}_s^{*} = \mathbf{\varphi}(\mathbf{S}_W)$  avec pour paramètre p<sub>a</sub>. Cette présentation a un double but :

- Vérifier et préciser une des lois expérimentales utilisée par les prospecteurs (I.F.P.). Ils admettent que pour une saturation donnée, la présence d'argile dans un milieu poreux est à l'origine d'un supplément de conductivité  $\Delta \mathbf{G}$ . Pour des valeurs suffisantes de la saturation,  $\Delta \mathbf{G}$ prend une valeur indépendante de celle-ci ; valeur sensiblement proportionnelle à la proportion d'argile.

- Comparer les résultats obtenus avec deux Montmorillonites différentes :

- . la Montmorillonite calcique de Camp Berteau en présence d'eau chargée de cations calcium,
- . la Montmorillonite 2/3 calcique 1/3 sodique en présence d'eau chargée d'ions sodium. Le mélange présentant de ce fait la possibilité d'échange d'ions entre l'argile et l'eau.

Notre étude à large bande de fréquence permet de préciser assez bien par ailleurs les phénomènes qui se produisent aux faibles saturations.



٥%

Swi

Fig. 25

50%

Sw,

de la parabole obtenue pour le sable,

(\*)  $\mathbf{\xi}''_{t} \operatorname{sh} = \mathbf{\xi}''_{t} \operatorname{du sable argileux}$  $\mathbf{\xi}''_{t} \operatorname{s} = \mathbf{\xi}''_{t} \operatorname{du sable.}$ 

- . au-dessus d'une saturation  $S_{WO}$  et jusqu'à une saturation  $S_{W1}$ ,  $\xi''_{t}$  croît très rapidement, (p = 5 %, fig. 25),
- . au-dessus de  $S_{W1}$ , les courbes qui deviennent parallèles, superposables par translation verticale. L'intervalle  $\Delta \mathcal{E}_{t}^{"}$  qui les sépare correspond au supplément de conductivité apporté par l'argile.(\*) (planche IV.3).

Les courbes  $\Delta \xi_{F}^{"} = \varphi(S_{IJ})$  précisent ce comportement :



.  $S_{WO}$  et  $S_{W1}$  peuvent être déterminées graphiquement avec une bonne précision. Leurs valeurs sont sensiblement proportionnelles à p<sub>a</sub>.

Cette détermination est possible du fait de la croissance sensiblement linéaire de  $\epsilon''_{t}$  entre  $s_{WO}$  et  $s_{W1}$ (cf. fig. 26).

Le supplément de conductivité est sensiblement proportionnel au pourcentage d'argile lorsque celui-ci est inférieur à 10 %. Pour p = 20 % (planche IV.4)

il y a apparemment une légère divergence.

IV.C. Interprétation des résultats

Cette interprétation est assez délicate. En effet, l'un des paramètres variables : la proportion d'argile p joue un rôle déterminant et très particulier. Ses variations correspondent à des variations de la surface spécifique considérables.

| Pa   | 0 %  | 2 % | 5 % | 10 % | 20 % |
|--|------|-----|-----|------|------|
| surface<br>spécifique<br>m <sup>2</sup> /g | 0,03 | 15  | 37  | 75   | 150  |

(\*) la courbe correspondant à  $p_a = 20 \%$  n'a pas été tracée. Elle est un peu différente, ce qui apparaît dans les courbes de  $\Delta \varepsilon_+^{"}$ .

Comme il y a en même temps augmentation de l'anisotropie, on peut considérer que, à chaque proportion d'argile correspond un milieu totalement différent. L'un des critères essentiels d'interprétation sera alors le rapport  $S_W/p_a$  ou plus exactement  $p_W/p_a$  qui est directement lié à l'adsorption par unité de surface.

## IV.C.1) Double couche ionique et supplément de conductivité aux fortes saturations

En présence d'une solution aqueuse d'électrolyte il se produit à la surface des particules argileuses chargées un déséquilibre de la répartition des charges d'espace dans la phase liquide. La concentration en particules chargées en fonction de la distance a l'allure de la figure 27. Le modèle généralement adopté pour une telle répartition est celui d'une double couche ionique :

- une couche fixe adsorbée à la surface (couche de Stern),
- une couche diffuse (couche de Gouy) qui s'étend théoriquement jusqu'à l'infini.





Le profil des potentiels électriques  $\Psi$  répond à l'équation de Poisson (fig. 28) :

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{\rho}{\epsilon}$$

Y varie linéairement dans la couche fixe et décroît jusque zéro dans la couche diffuse. L'épaisseur équivalente de la couche diffuse, définie en considérant une densité de charge constante, (variation linéaire de Y), varie beaucoup avec la concentration en électro-lyte de l'eau.

L'eau adsorbée est fortement ionisée et peut créer une certaine conductivité. Nous avons montré (III.E) l'existence d'un terme de conductivité non négligeable dans des argiles très faiblement hydratées, où l'eau était totalement adsorbée. Aux fortes saturations lorsqu'il y a une couche diffuse, le potentiel dans celle-ci est beaucoup plus faible que dans la couche fixe. Les ions y sont donc moins fortement piégés et en conséquence beaucoup plus mobiles. Dans ces conditions, le rôle de la couche fixe est important, cette couche adsorbée joue donc le rôle d'un écran électrostatique assez efficace.

La création de la double couche est directement liée à la mise en solution des cations, compensateurs de l'argile. Il y a alors dans la double couche un surcroît d'ions qui sont, soit les cations compensateurs eux-mêmes, soit des ions H<sup>+</sup> qu'ils déplacent en s'hydratant. Ce surcroît d'ions créera donc une conductivité supplémentaire uniquement proportionnelle au nombre de cations compensateurs mis en solution.  $\Delta \varepsilon$  "sera

donc proportionnel à la surface d'argile, donc à la teneur en argile du milieu considéré.

Le processus d'évolution de la conductivité des milieux argileux avec la saturation sera donc lié à celui des mécanismes de répartition de la phase aqueuse, c'est-à-dire :

- . formation de la courbe fixe adsorbée,
- saturation de la couche diffuse avec mise en solution des cations supplémentaires,
- . remplissage des pores par l'eau libre.

Par rapport au sable (milieu sans argile), chacune de ces phases correspond aux variations suivantes de  $\mathcal{E}_{+}^{"}$  (planche IV.4):

- . lors de la formation de la couche fixe  $0 < S_W < S_W$  toute l'eau étant adsorbée, la conductivité correspondante est plus faible, que celle de l'eau libre du sable,  $\Delta \xi_+^{"}$  peut prendre des valeurs négatives;
- . au cours du remplissage de la couche diffuse il y a dissolution progressive des cations supplémentaires et naissance du supplément de conductivité.  $(s_w < s_w < s_w)$

• L'eau ajoutée reste sous forme libre et remplit les pores du milieu argileux. L'augmentation de la conductivité n'est plus liée qu'au nombre d'ions de conduction ajoutés, elle est donc la même avec ou sans argile.  $\Delta \xi_{\mu}^{\mu}$  reste constant en fonction de  $S_{\mu}$ . ( $s_{\mu} > s_{\mu 1}$ )

# IV.C.2) Limites de l'interprétation par la double couche ionique

Nous venons de montrer que pour les faibles pourcentages d'argile il est aisé d'expliquer les variations de la conductivité à l'aide du modèle lié à la double couche ionique. Nous avons supposé pour ce faire qu'il n'y avait aucune interaction entre ions et aucune modification structurale de l'argile. Nous pouvons montrer que les limites imposées par des phénomènes de cette nature correspondant aux limites d'applicabilité des lois expérimentales constatées.

a) Epaisseur de la double couche ionique

La nature des cations compensateurs peut avoir une incidence sur l'épaisseur de la couche fixe. Ainsi pour des cations  $Ca^{++}$  la couche fixe est plus facilement multimoléculaire tandis que pour des cations Na<sup>+</sup> elle a tendance à être moins complexe [21].

Pour l'argile considérée, nous aurons vraisemblablement des phénomènes assez complexes :

. les cations compensateurs sont de deux types 2/3 Ca<sup>++</sup> et 1/3 Na<sup>+</sup>,

. l'eau d'imprégnation étant chargée en cations Na<sup>+</sup>, si S<sub>1</sub>, varie,

il y a modification des proportions et de l'équilibre des cations.

Au total, l'épaisseur de la couche fixe sera néanmoins comprise entre les épaisseurs correspondant aux deux cations pris séparément.

b) Fortes proportions d'argile aux saturations élevées : Inhomogénéité de l'hydratation

Nous avons décrit le processus de formation de la couche double sur les particules argileuses lorsque la dimension des pores est assez grande pour que la couche diffuse puisse se former. Dans l'argile pure, ce n'est pas la cas, la distance entre feuillets étant environ de 20 Å (fig. 12). Il en résulte des phénomènes physiques particuliers. L'hydratation s'accompagne d'un gonflement de la matrice solide, l'eau s'intercalant entre les feuillets pour les décoller. Ceci correspond au fait que la chute de potentiel dans la couche diffuse est lente, les doubles couches peuvent atteindre des épaisseurs importantes. L'eau ne peut donc pas se répartir librement entre les feuillets.

Il est alors très difficile d'avoir un milieu homogène, ce qui peut provoquer des erreurs d'autant plus importantes que la proportion d'argile est élevée.

#### IV.C.3) Domaine Maxwell-Wagner

Bien qu'assez complexesa priori, les variations du phénomène Maxwell-Wagner correspondent bien à la composition des phénomènes propres aux constituants.

Considérons la planche IV.8 dans le cas des mélanges à  $S_{_{\rm U}}$  = 5 %.

Pour une addition de 2 % d'argile, l'amplitude maximum du phénomène diminue de moitié par rapport au sable, mais sa distribution augmente de telle manière qu'il n'y a pas en fait diminution d'amplitude mais étalement des fréquences critiques des phénomènes élémentaires. Dans ce milieu, la conductivité est plus élevée que dans le sable; il y a encore de l'eau libre et les feuillets argileux sont très fortement hydratés, il y a combinaison des phénomènes liés aux interfaces sableeau et aux interfaces amas argileux saturé sable pour lesquels les fréquences critiques sont plus distribuées.

Lorsque la proportion d'argile augmente, il y a diminution de la quantité d'eau intermicellaire pratiquement libre. Parallèlement, à la diminution de la conductivité globale, les fréquences critiques vont diminuer mais un peu moins rapidement puisque nous avons vu que dans l'argile les phénomènes Maxwell-Wagner sont mieux séparés de la conductivité que dans le sable. Les phénomènes propres à l'argile étant beaucoup plus importants, le phénomène Maxwell-Wagner dans le sable argileux voit son amplitude augmenter avec la proportion d'argile. La distribution liée à l'hétérogénéité de l'hydratation est très importante mais augmente peu dès que l'eau est pratiquement adsorbée en totalité, c'est-à-dire pour  $p_a \gg 5 \%$  (cas de  $S_W = 5 \%$ ).

Lorsque p<sub>a</sub> augmente c'est donc la nature des interfaces où se produisent les effets Maxwell-Wagner qui est différente. Lorsque p<sub>a</sub> est nul, il n'y a que des interfaces sable-eau. Lorsque p<sub>a</sub> augmente il s'y ajoute un phénomène de relaxation lié aux interfaces amas argileux hydratés sable qui se substitue au précédent dès que la quantité d'argile est suffisante. C'est ce qui explique la distribution et les variations fréquentielles du phénomène Maxwell-Wagner,

Aux fortes proportions d'argile on constate que la saturation en eau influence beaucoup plus la fréquence critique que l'amplitude. Prenons le sable à 20 % d'argile lorsque  $S_W$  passe de 10 % à 25 %, le rapport  $p_W/p_a$  passe alors de 13 % à 32 % environ. L'eau est dans les deux cas liée fortement à la surface des feuillets. Le phénomène lié à l'argile est prépondérant et comme nous l'avons vu pour l'argile pure; l'influence de la saturation sur le déplacement en fréquence du phénomène Maxwell-Wagner est beaucoup plus grande que sur l'amplitude. La forme de ces courbes (planche IV.5,6,7), surtout pour les faibles saturations, nécessite une justification.

Cette justification est tout naturellement liée aux phénomènes décrits précédemment. Il faut de ce fait distinguer deux aspects du problème : les différences entre les courbes tracées à différentes fréquences et les variations de la conductivité réelle qu'elles traduisent.

a) La différence entre les courbes matérialisée planche IV.7 trouve aisément une application dans les phénomènes Maxwell-Wagner. A 6,3 MHz la contribution du  $\boldsymbol{\varepsilon}$ " est du même ordre que celle de  $\boldsymbol{\sigma}/\boldsymbol{\omega}$   $\boldsymbol{\varepsilon}_{o}$  dans les pertes diélectriques des milieux faiblement saturés (S<sub>W</sub>  $\leq$  10 %). La forme des courbes  $\boldsymbol{\varepsilon}_{t}^{"} = \boldsymbol{\varphi}(p_{a})$  à cette fréquence manifeste donc simultanément les variations de la conductivité et de la polarisation par effet Maxwell-Wagner. Par contre, pour les courbes tracées à 20 kHz, le phénomène Maxwell-Wagner introduit un  $\boldsymbol{\varepsilon}^{"}$  négligeable devant  $\boldsymbol{\sigma}/\boldsymbol{\omega}$   $\boldsymbol{\varepsilon}_{o}$  et nous avons alors l'allure des variations réelles de  $\boldsymbol{\sigma}$  avec la proportion d'argile.

b) Le maximum extrêmement aigu de cette courbe s'explique aisément en considérant simultanément les courbes  $\boldsymbol{\varepsilon}_t^{"} = \boldsymbol{\varphi}(s_W)$  et les modifications d'état de l'eau lorsque la proportion d'argile augmente.

Dans le sable  $(p_a = 0)$  toute l'eau est libre, il y a donc une conductivité  $\mathbf{O}_1$ . Pour de très faibles proportions d'argile, il reste de l'eau libre en quantité plus faible mais du fait de l'adsorption, les ions de l'argile s'ajoutent aux porteurs propres à l'eau. Le nombre de porteurs de charge ayant augmenté,  $\mathbf{O}$  augmente. Au-delà d'une certaine valeur de  $p_a$ , la double couche n'est plus remplie, les cations de l'argile restent plus liés à la surface. Si  $p_a$  augmente encore, l'eau se trouve complètement adsorbée, il n'y a plus de porteurs libres et théoriquement, la conductivité devrait décroître constamment lorsque  $p_a$  augmente. En fait, l'argile n'étant desséchée qu'à 80° dans l'air, contient encore

un faible pourcentage d'eau fortement absorbée. Aux pourcentages d'argile élevés, cette eau résiduelle introduit une erreur sur la valeur réelle de S<sub>W</sub>. L'augmentation de la saturation réelle avec p<sub>a</sub> masque donc pour

les faibles saturations la décroissance de  $\mathbf{0}$  lorsque la proportion d'argile augmente au-delà d'une certaine valeur. La même courbe  $\mathbf{z}_{t}^{"} = \mathbf{\Psi}(\mathbf{p}_{a})$ 

pour des saturations plus faibles présenterait une remontée de  $\boldsymbol{\varepsilon}_{\mathbf{k}}^{"}$ aux fortes proportions d'argile liée à l'erreur commise sur S<sub>W</sub> réel.

- 45 -

On peut retrouver ce style de variation à l'aide des courbes de  $\Delta \varepsilon_{t}^{"} = \Psi(S_{W})$ . Sur un réseau de courbes de ce type, les courbes  $\Delta \varepsilon_{t}^{"} = \Psi(p_{a})$ correspondent à une coupure à  $S_{W}$  constant. Nous constatons bien l'existence d'un maximum sur la figure 30.



La proportion d'argile p<sub>am</sub> correspondant à ce maximum est assez intéressante à considérer. Aux faibles saturations, il est assez aisé de la mesurer avec précision et cette valeur est directement liée à la saturation de la double couche ionique. En reprenant les courbes  $\boldsymbol{\varepsilon}_{t}^{"} = \boldsymbol{\varphi}(s_{W})$ . Nous constatons en effet que ce maximum correspond à la saturation  $s_{W1}$  pour laquelle le supplément de conductivité apporté par une proportion  $p_{am}$  d'argile devient maximum et constant.

# IV.D. Etude des milieux argileux à température variable à 10 GHz

Nous avons déjà exposé le principe de la mesure à 10 GHz et son interprétation dans le cas du sable et de l'argile. Pour les milieux argileux où l'eau peut se trouver sous les deux formes : adsorbée ou libre ; les variations de  $\mathbf{E}'' = \mathbf{\varphi}$  (T? à 10 GHz pourront être intéressantes pour déterminer l'existence d'eau libre. Nous avons pour illustrer cette possibilité, reproduit planche IV.9 les résultats obtenus pour un sable contenant 5 % d'argile, avec  $S_W = 15$  % (soit  $p_W/p_a \simeq 77$  %). - Une chute brusque de  $\boldsymbol{\varepsilon}$ " à - 1,7°C mais d'amplitude limitée liée à l'eau intermicellaire qui gèle donc à une température proche de 0 et est pratiquement libre.

Une partie de courbe aux très basses températures sensiblement parallèle à la partie correspondant à t<sup>2</sup>> 0°C. L'eau qui relaxe alors est sous forme adsorbée et fortement liée puisqu'elle ne gèle pas à
50°C. Ce serait de l'eau adsorbée dans la couche fixe.

- Une zone de transition entre  $0^{\circ}C$  et -  $30^{\circ}C$  correspondant à une fraction de l'eau qui gèle progressivement entre ces deux températures. Cette eau est donc plus ou moins liée à la surface des granules et correspond vraisemblablement à l'eau de formation de la couche diffuse.

Le relevé de cette courbe présente donc un intérêt tout particulier, sa forme donnant de précieuses indications sur l'état de l'eau dans le milieu indiqué.

Une courbe pratiquement continue indiquerait que l'eau est totalement adsorbée dans la couche fixe.

Une courbe présentant un point d'inflexion vers 0°C correspond à un milieu où la couche diffuse est partiellement remplie; d'autant plus que la discontinuité de pente est nettement marquée.

Si la courbe présente une discontinuité avec partie verticale vers 0°C la proportion d'eau libre est liée à la longueur du segment vertical.

Il n'est pas interdit de penser que la mesure décrite permette alors de connaître S et S et les épaisseurs de couches doubles correspondantes.

IV.E. Comparaison avec les résultats antérieurs

Nous pouvons considérer que les résultats obtenus concordent assez bien avec les résultats antérieurs. En effet, nous avons pu faire nôtres les différentes interprétations essentielles de M. P. SIMANDOUX sur l'étude d'une argile naturelle purement calcique en présence d'électrolytes homoioniques. Nous devons même dire que nos résultats pris intrinsèquement auraient difficilement permis d'élaborer la théorie du supplément de conductivité. Mais la possibilité de justifier ces résultats à l'aide de cette théorie et de la formation de la double couche ionique constituent pour ces deux hypothèses une excellente confirmation.

## IV.E.1) <u>Comparaison avec les logs d'induction électrique à 20 kHz</u> et de conductivité à 20 et 200 Hz

Nous constatons bien comme on l'admet généralement, un supplément de conductivité lié à la présence d'argile. Nos résultats comme ceux de M. SIMANDOUX permettent de préciser les limites aux faibles saturations en-dessous desquelles ce supplément de conductivité n'est pas encore établi. Notre étude permet de montrer que cette notion de supplément de conductivité constant avec  $S_W$  s'applique d'une manière plus

nuancée pour des proportions d'argile supérieures à 10 %. Cependant, l'un des aspects positifs de nos résultats est lié à la large bande de fréquences explorées. En effet, à l'aide des spectres globaux log  $\boldsymbol{\epsilon}_{t}^{"} = \boldsymbol{\phi}$  (log f), nous pouvons, en fonction de la proportion d'argile et du taux d'hydratation, déterminer les fréquences maxima pour lesquelles  $\boldsymbol{\epsilon}_{t}^{"}$  est uniquement lié à la conductivité du milieu mesuré. Inversement,

il est possible d'évaluer les limites :  $p_a$  maximum et  $S_W$  minimum, pour lesquelles une mesure de conductivité à une fréquence fixe n'est pas entachée d'erreurs dues à la polarisation interfaciale. Ces valeurs ne sont utilisables que pour une conductivité de l'eau d'imprégnation de l $\mathbf{v}/m$ . Il serait possible d'en déduire les limites de  $p_a$  et  $S_W$  pour

d'autres conductivités de l'eau intermicellaire dans les limites d'application de l'hypothèse du facteur de formation(\*), c'est-à-dire aux fortes salinités.

# IV.E.2) <u>Comparaison avec l'étude à fréquence fixe à 6,3 MHz sur</u> une Montmorillonite calcique

La comparaison des planches IV.4 et IV.10 montre une concordance assez bonne entre les résultats obtenus dans les deux cas.

Les valeurs de  $S_{W1}$  et  $S_{W0}$  sont du même ordre. L'allure des courbes est très semblable mais il existe une différence d'échelles assez nette en suppléments de conductivité, liée aux différences notables entre les produits étudiés et leur conditionnement.

Notre étude a permis de confirmer que pour des proportions d'argile croissante, le supplément de conductivité ne varie plus tout à fait linéairement avec p<sub>a</sub> au-delà de p<sub>a</sub> = 7 à 8 %; et que cette limite est valable pour différentes argiles de même surface spécifique. Il semble que pour le produit à 20 % d'argile, le palier ne s'établisse que pour

(\*) facteur de formation  $F_e \simeq \frac{1}{\Phi^2}$  avec  $\sigma_x = \frac{S_W^n \sigma_W}{F_e}$  [27].

une saturation assez élevée.

IV.E.3) Problèmes posés par une étude à fréquence fixe

Les difficultés d'interprétation rencontrées dans l'étude à 6,3 MHz pour les faibles saturations peut aisément s'expliquer du fait des notables différences existant entre les variations de  $\mathbf{0}$  et de  $\mathbf{\mathcal{E}}_{+}^{\mu}$  que

nous avons signalées précédemment. Ceci nous permet de souligner les risques courus lors d'une étude à fréquence fixe. Ces risques sont variables avec de nombreux facteurs : la fréquence choisie, la conductivité des milieux, les phénomènes de relaxation qui s'y produisent. Pour qu'une étude à fréquence fixe puisse avoir une certaine valeur, il est indispensable que la caractéristique électrique étudiée,  $\mathfrak{E}_{+}^{\mu}$ par exemple, n'ait pour origine qu'un seul phénomène donné : il faut donc posséder une connaissance préalable du comportement diélectrique à large bande de fréquences du milieu étudié. Pour certains produits l'étude à une fréquence fixe convenablement choisie est donc possible si, à cette fréquence, les pertes diélectriques ont pour origine un seul phénomène. Ce peut être le cas pour la conductivité, si les phénomènes de relaxation sont de faible amplitude et si à la fréquence choisie  $\mathfrak{E}_{+}^{\mu}$  est suffisamment important pour que l'on puisse écrire :

$$\mathcal{E}_{t}^{"} = \frac{\sigma}{\omega \mathcal{E}_{0}}$$

Pour les milieux argileux, nous pouvons admettre que les valeurs de  $\mathbf{\mathcal{E}}_{t}^{"}$  supérieures à 200 environ, caractérisent la conductivité. En conséquence la mesure à 6,3 MHz est valable pour  $S_{W} \ge 50$  %. Pour les saturations plus faibles, l'influence des phénomènes de relaxation croît rapidement lorsque  $S_{W}$  diminue. On constate pour  $S_{W} = 5$  % l'importance des erreurs commises et que nous avons déjà signalées (IV.C.4). Il serait aisé de montrer que la courbe encore peu déformée le serait beaucoup plus à une fréquence plus élevée.

La meilleure solution pour étudier la conductivité semble alors l'étude de la fréquence à laquelle  $\mathcal{E}_{t}^{"}$  prend une valeur donnée suffisante (10<sup>3</sup> par exemple). Vue la méthode de mesure mise en oeuvre, un abaque donnant les valeurs de C\* et G\*/ $\omega$  mesurés en cellule isolées pour obtenir un  $\mathcal{E}_{t}^{"}$  constant est nécessaire mais son tracé est immédiat.

En utilisant cette méthode avec une cellule donnée, un choix judicieux de la valeur de  $\mathcal{E}_t$ , permet de plus l'élimination de certaines erreurs liées aux variations possibles de  $\mathcal{T}$  d'un point à un autre de l'échantillon mesuré.

- 49 -

#### IV.F. Conclusion partielle

Cette étude des sables argileux nous a permis de montrer la complexité du problème envisagé et les interprétations, possibles néanmoins, du comportement diélectrique de ces milieux. Les phénomènes Maxwell-Wagner étant relativement complexes, il semble que l'étude de la conductivité puisse déboucher plus facilement sur des applications aux milieux naturels. Nous avons souligné à ce propos les précautions nécessaires pour étudier les variations réelles de cette conductivité et les limites d'exploitation de certaines lois expérimentales. Nous avons pu montrer que ces lois étaient applicables dans des conditions assez générales et pour un conditionnement des milieux étudiés assez différent. Cette remarque est particulièrement intéressante pour les milieux naturels généralement inhomogènes. Cependant, il semble qu'une étude quantitative rigoureuse des milieux argileux nécessite un certain nombre de précautions sur le plan des conditions expérimentales, utilisation de produits homoioniques, procédés d'hydratation homogène, étude systématique des saturations résiduelles, du tassage et de la porosité réelle des milieux, etc.












mainn - arm I ahndar mann

Augarite Semi-Loganianique a 3 moaut









V. MESURES DIELECTRIQUES SUR LES SABLES ET LES MELANGES SABLE ARGILE

Dans la plupart des milieux étudiés, la phase aqueuse se trouve partiellement sous la forme d'eau libre. Il en résulte une conductivité d'autant plus importante que l'eau d'imprégnation est elle-même fortement conductrice.

En conséquence, les pertes dues aux phénomènes de polarisation interfaciale se superposent à cette conductivité qui peut les masquer complètement.

L'eau libre est de plus, à l'origine des phénomènes parasites de polarisation aux électrodes dont les amplitudes peuvent être très importantes ; les cellules de mesure classiques comme celles utilisées pour l'argile, ne conviennent pas. Après M. SIMANDOUX, nous avons effectué nos mesures dans des cellules à parois isolantes. L'étude du phénomène de polarisation interfaciale au contact milieu poreux-paroi isolante permet d'atteindre les caractéristiques diélectriques du milieu étudié. Nous donnons les résultats obtenus dans les différents cas.

V.A. Principe de l'effet de parois

#### V.A.1) Polarisation interfaciale et schéma équivalent

Un échantillon de milieu poreux présente à la fréquence f une constante diélectrique  $\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}' - j \boldsymbol{\varepsilon}''$ .

Si on place deux électrodes formant un condensateur autour de cet échantillon, on mesure une admittance.

$$Y_{x} = j \ Ca \omega \varepsilon + \frac{\sigma C_{a}}{\varepsilon_{o}}$$
(V.1)  
$$Y_{x} = j \ Ca \omega \varepsilon' + Ca \omega \varepsilon''_{t}$$

avec C<sub>a</sub> capacité active entre les électrodes

$$\omega = 2\pi f$$
$$\varepsilon_{t}^{"} = \varepsilon^{"} + \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_{z}}$$

C'est l'admittance d'un circuit RC parallèle avec



Si on interpose une paroi isolante entre l'échantillon et les électrodes métalliques du condensateur, on crée un feuillet macroscopique constitué de deux milieux de conductivités différentes. Un mécanisme de polarisation se produit à l'interface paroi-milieu donnant naissance à un phénomène de relaxation.

On peut toujours représenter l'admittance vue entre les électrodes par un circuit équivalent parallèle  $(C^*G^*)$  (fig. 31).

$$C^* = C_a^{\dagger} \mathbf{\epsilon}^{\dagger *}$$
$$G^* = C_a^{\dagger} \mathbf{\epsilon}^{\dagger *} \boldsymbol{\omega}$$

### Fig. 31

 $C_a'$  diffère de  $C_a$  par la présence des parois  $C_p \mathbf{\mathcal{E}}_1$  = capacité équivalente à la paroi  $\mathbf{\mathcal{E}}^* = \mathbf{\mathcal{E}'}^*$  - j  $\mathbf{\mathcal{E}''}^{**}$  permittivité du feuillet

V.A.2) Analyse du phénomène

Nous en rappelons les résultats.

L'identification des circuits 1 et 2 donne (fig. 31) :

$$C* = \frac{C_{p} \varepsilon_{1}}{C_{p} \varepsilon_{1} + C_{a} \varepsilon'} \left[ C_{a} \varepsilon' + C_{p} \varepsilon_{1} \frac{1}{1 + \omega^{2} \tau^{2}} \right]$$
(V.3)  
$$G*/\omega = \frac{(C_{p} \varepsilon_{1})^{2}}{C_{p} \varepsilon_{1} + C_{a} \varepsilon'} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^{2} \tau^{2}}$$
(V.4)

- 53 -

avec :

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1} + C_{a} \boldsymbol{\varepsilon}'}{C_{a} \boldsymbol{\omega} \boldsymbol{\varepsilon}''_{t}}$$
(V.5)

ou plus systématiquement :

$$C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1} - C^{*} = \frac{\left(C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}\right)^{2}}{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1} + C_{a} \boldsymbol{\varepsilon}^{*}} \frac{\boldsymbol{\omega}^{2} \boldsymbol{\tau}^{2}}{1 + \boldsymbol{\omega}^{2} \boldsymbol{\tau}^{2}}$$
(V.6)

$$G^{*}/\omega = \frac{\left(C_{p} \boldsymbol{\epsilon}_{1}\right)^{2}}{C_{p} \boldsymbol{\epsilon}_{1} + C_{a} \boldsymbol{\epsilon}'} \frac{\omega \boldsymbol{\tau}}{1 + \omega^{2} \boldsymbol{\tau}^{2}}$$
(V.7)

 $C_p \in 1$  et  $C_a$  étant des constantes d'appareillage, on a donc une correspondance biunivoque entre :

En remplaçant  ${m au}$  par sa valeur, on obtient les formules inverses :

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}' + \frac{C_{p} \boldsymbol{\mathcal{E}}_{1}}{C_{a}} = \frac{(C_{p} \boldsymbol{\mathcal{E}}_{1})^{2}}{C_{a}} \frac{C_{p} \boldsymbol{\mathcal{E}}_{1} - C^{*}}{(C_{p} \boldsymbol{\mathcal{E}}_{1} - C^{*})^{2} + (G^{*}/\boldsymbol{\omega})^{2}}$$
(V.8)  
$$\boldsymbol{\mathcal{E}}''_{t} = \frac{(C_{p} \boldsymbol{\mathcal{E}}_{1})^{2}}{C_{a}} \frac{G^{*}/\boldsymbol{\omega}}{(C_{p} \boldsymbol{\mathcal{E}}_{1} - C^{*})^{2} + (G^{*}/\boldsymbol{\omega})^{2}}$$
(V.9)



En combinant les équations (V.8) et (V.9), on obtient :

 $\frac{\frac{C_{p} \varepsilon_{1}}{C_{a}} + \varepsilon'}{\varepsilon_{t}} = \frac{C_{p} \varepsilon_{1} - C^{*}}{G^{*}/\omega}$ (V.10)

$$\left[\frac{\left(C_{p} \boldsymbol{\epsilon}_{1}\right)^{2}}{C_{a}}\right]^{2} = \left[\left(C_{p} \boldsymbol{\epsilon}_{1} - C^{*}\right)^{2} + \left(G^{*}/\boldsymbol{\omega}\right)^{2}\right] \left[\left(\frac{C_{p} \boldsymbol{\epsilon}_{1}}{C_{a}} + \boldsymbol{\epsilon}^{*}\right)^{2} + \left(\boldsymbol{\epsilon}^{*}_{t}\right)^{2}\right] (V.11)$$

Dans un plan représentatif de type Cole-Cole ayant pour origine le point 0, on prend les points :

$$\mathbb{P}^{*} \left\{ \begin{array}{c} C_{p} \mathbf{\varepsilon}_{1} - C^{*} \\ \mathbf{\varepsilon}_{g^{*}/\omega} \end{array} \right. \qquad \mathbb{R} \left\{ \begin{array}{c} C_{p} \mathbf{\varepsilon}_{1} \\ C_{p} \mathbf{\varepsilon}_{1} \\ \mathbf{\varepsilon}_{a} \\ \mathbf{\varepsilon}_{t} \end{array} \right\} + \mathbf{\varepsilon}_{t}^{*} \right\}$$

(cf. figure 32).

Les deux équations précédentes se résument sous la forme :

$$\overrightarrow{OP} \wedge \overrightarrow{O\pi} = \frac{\left(C_{p} \boldsymbol{\epsilon}_{1}\right)^{2}}{C_{a}} \qquad (V.12)$$

le point 🛚 représente à une translation près (axe horizontal secondaire sur la figure 32 la constante diélectrique complexe du milieu mesuré. Il est à toutes fréquences l'homologue de P\* point représentatif du  $C_{p} \boldsymbol{\epsilon}_{1}$ )2 dipôle mesuré dans une inversion de centre 0 et de rapport

V.B. Cas particulier des corps à **C** et ε' cons`tant

V.B.1) Etude analytique

Reprenons le plan d'inversion précédent. Le point représentatif pour un corps à **E**' et ♂ constants a une abscisse constante  $\frac{C_p \epsilon_1}{C_a} + \epsilon'$ . Son ordonnée a pour valeur  $\boldsymbol{\mathcal{E}}_{t}^{"} = -$ Ce point se déplace sur une demi-droite parallèle à l'axe des **E**".

En appliquant la propriété d'inversion, on déduit immédiatement que P\* décrit un demi-





cercle centré sur l'axe horizontal et passant par 0. Si on traduit les variations correspondantes de C\* et G\*/ $\omega$  dans les plans de représentation classiques, on obtient un domaine de Debye non distribué (cf. fig. 33, 34, 35). Ce domaine est lié au phénomène de polarisation interfaciale du feuillet macroscopique : paroi-milieu mesuré. A la fréquence critique f du domaine de relaxation nous pouvons écrire :

$$\boldsymbol{\omega}_{o} \boldsymbol{\tau} = 1$$



ce qui donne pour les relations (V.4) et (V.5) :

$$f_{o} = \frac{\sigma c_{a}}{2 \pi \epsilon_{o} (c_{p} \epsilon_{1} + c_{a} \epsilon')} \quad (V.13)$$

$$G_{o}^{*}/\omega = \frac{\left(C_{p} \boldsymbol{\epsilon}_{1}\right)^{2}}{2\left(C_{p} \boldsymbol{\epsilon}_{1} + C_{a} \boldsymbol{\epsilon}^{*}\right)} \quad (V.14)$$

soit : (Cp σ = τε, 0

L'expression de **(**se compose donc :

- a) d'un facteur de rationalisation =  $\kappa \epsilon$
- b) d'un terme constant, dépendant des caractéristiques géométriques de la cellule . 2

$$(C_p \boldsymbol{\varepsilon}_1)^2 / C_a$$

c) d'un terme ne faisant intervenir que des grandeurs mesurées

f et  $G_{o}^{*}/\omega$ .

Nous remarquons que  $G^*/_{\omega}$  peut être pratiquement indépendant du milieu mesuré.

En effet : (V.14)

$$G_{o}^{*}/\omega = \frac{\left(C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}\right)^{2}}{2\left(C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1} + C_{a} \boldsymbol{\varepsilon}^{*}\right)} = \frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{2} \left(\frac{1}{1 + \frac{C_{a} \boldsymbol{\varepsilon}^{*}}{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}}\right)$$

nous pouvons écrire, en prenant  $\frac{C_p \mathbf{\epsilon}_1}{C_a} \gg \mathbf{\epsilon}'$  et  $\mathbf{\alpha}' = \frac{C_a \mathbf{\epsilon}'}{C_p \mathbf{\epsilon}_1}$ :

$$G_{o}^{*}/\omega = \frac{C_{p} \varepsilon_{1}}{2} (1 - \alpha) \simeq \frac{C_{p} \varepsilon_{1}}{2}$$

- 56 -

Nous avons alors :

$$\int \mathbf{\Delta} \, \mathbf{2} \, \mathbf{\pi} \, \mathbf{\mathcal{E}}_{o} \, \frac{C_{p} \, \mathbf{\mathcal{E}}_{1}}{C_{a}} \, \mathbf{f}_{o} = \frac{K_{1} \cdot \mathbf{f}_{o}}{\mathbf{\Sigma}_{a}} \tag{V.16}$$

où K<sub>1</sub> est entièrement déterminé.

La mesure de conductivité est convertie en une mesure de fréquence, il reste à rendre cette mesure immédiate. En effet, la mesure d'une fréquence critique impose a priori une méthode de double pointé autour du maximum de  $G''\omega$ . Nous pouvons agir plus rapidement en considérant la relation (V.6).

$$C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1} - C^{*} = \boldsymbol{\Delta} C^{*} = \frac{\left(C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}\right)^{2}}{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1} + C_{a} \boldsymbol{\varepsilon}^{*}} \frac{\boldsymbol{\omega}^{2} \boldsymbol{\tau}^{2}}{1 + \boldsymbol{\omega}^{2} \boldsymbol{\tau}^{2}}$$
(V.17)

en considérant :

 $\boldsymbol{\omega}_{o}\boldsymbol{\nabla} = 1$  $\boldsymbol{c}_{a} \boldsymbol{\varepsilon}^{\dagger} \boldsymbol{\ll} \boldsymbol{c}_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}$ 

et

cette expression devient :

$$\Delta C^* = C_p \epsilon_1 \frac{\omega^2 / \omega_o^2}{1 + \omega^2 / \omega_o^2} \quad (1 - \alpha)$$

soit :

$$\frac{C^{*}}{(1 - \alpha') C_{p} \varepsilon_{1}^{2} - \Delta C^{*}} = \frac{\omega^{2}}{\omega_{o}^{2}}$$

$$\frac{f_{o}}{f} = \frac{\omega_{o}}{\omega} = \sqrt{\frac{C_{p} \varepsilon_{1}^{2} - \Delta C^{*}}{\Delta C^{*}}} (1 - \alpha')$$

(V.18)

2

avec :  $\boldsymbol{\alpha}' = \frac{C_p \boldsymbol{\varepsilon}_1}{2 (C_p \boldsymbol{\varepsilon}_1 - \boldsymbol{\Delta} C^*)} \boldsymbol{\alpha}$  d'où nous tirons :

$$\mathbf{\sigma} \simeq \mathbf{K}_{1} \times \sqrt{\frac{C_{\mathbf{p}} \mathbf{\epsilon}_{1} - \Delta C}{\Delta C^{*}}} \mathbf{f}$$
(V.19)

Il suffit donc théoriquement de mesurer  $\Delta C^*$  à une fréquence f. En fait, f doit être voisin de f pour obtenir une bonne précision sur  $\frac{C_p \epsilon_1 - \Delta C^*}{\Delta C^*}$ 

## V.B.2) Application à la mesure de la conductivité vraie d'un milieu

A partir de la relation (V.19) nous pouvons mettre en oeuvre une méthode de mesure de conductivité qui n'est pas perturbée par les phénomènes classiques de polarisation aux électrodes en basse fréquence et permet ainsi d'atteindre rapidement la conductivité réelle du milieu mesuré.

Le relation (V.19) donne :

$$\boldsymbol{\sigma} \simeq 2 \, \boldsymbol{\kappa} \, \boldsymbol{\varepsilon}_{o} \, \frac{C_{p} \, \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}} \, \sqrt{\frac{C_{p} \, \boldsymbol{\varepsilon}_{1} - \Delta C^{*}}{\Delta C^{*}}} \, f$$

$$\boldsymbol{\sigma} = K_{1} \, \sqrt{K_{2}} \, f \qquad (V.20)$$

Il est aisé pour une cellule donnée d'étalonner  $K_1$  en fonction des paramètres de cellule.

 $\sqrt{K_2}$  peut être tabulé en fonction de  $\Delta$  C\*.

La recherche de f est assez rapide ; une mesure par décade de fréquences au pont (716 C par ex.) suffit à déterminer une fréquence  $f_1$  où  $\mathbf{A}$  C\* est mesurable. De cette première valeur, on tire une approximation de  $f_0/f_1$  qui permet de déterminer la fréquence  $f_2 \simeq f_0$  pour laquelle la détermination de  $\mathbf{\sigma}$  sera faite avec précision. A la fréquence  $f_2$  on mesure alors  $\mathbf{\Delta}$  C\* d'où il est possible de tirer  $f_0/f_2$  et

$$\mathbf{T} \simeq \mathrm{K} \mathrm{f}_{0}/\mathrm{f}_{2} \cdot \mathrm{f}_{2} = \mathrm{K} \mathrm{f}_{0}$$

Le graphique déterminant  $f_0/f_2$  peut inclure des corrections propres aux appareils de mesure. C'est le cas pour le pont de Schering pour lequel nous donnons planche V.5 un exemple d'abaque donnant directement  $f_0/f_2$  en fonction de la capacité lue sur l'appareil. V.B.3) Erreurs systématiques dues aux approximations

La validité des mesures de conductivité décrites est directement liée à la possibilité de négliger  $\boldsymbol{\varepsilon}$ ' devant  $C_p \boldsymbol{\varepsilon}_1/C_a$ .

En négligeant C  ${\epsilon}_{p} {\epsilon}_{1} = {\alpha}$ , nous commettons les erreurs relatives systématiques :

+  $\alpha$  · sur  $G_{o}^{*}/\omega$  (relation V.14') -  $\alpha$  · sur  $K_{1}$  (relation V.16) +  $\alpha$  ' sur  $f_{o}/f$  (relation V.18)

L'erreur systématique sur  $\mathbf{\sigma}$  est donc égale à  $\mathbf{\alpha}' - \mathbf{\alpha}$  soit :

$$\boldsymbol{\alpha}_{t} = \frac{2 \boldsymbol{\Delta} C^{*} - C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{2(C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1} - \boldsymbol{\Delta} C^{*})}$$
(V.21)

Nous pouvons en tirer une première conclusion intéressante : Pour  $\Delta C^* = \frac{C}{2} \frac{\varepsilon_1}{2}$ , c'est-à-dire <u>pour f = f</u>, les erreurs systématiques se compensent totalement ; <u>la mesure de **C** est pratiquement exacte.</u>

Considérons les variations de  $\boldsymbol{\kappa}_t$  lorsque la fréquence de mesure de  $\boldsymbol{\Delta}$ C\* varie (avec f comme origine).

- A fréquence décroissante,  $\Delta$  C\* tend vers 0. « tend rapidement vers une limite égale à - «/2 soit - C<sub>a</sub>  $\epsilon$  '/2 C<sub>p</sub>  $\epsilon_1$  (ce qui est intéressant, l'erreur finale n'étant égale qu'à 50 % de l'erreur systématique introduite par l'approximation).

- Par contre, à fréquence croissante,  $\mathbf{A}$  C\* tend vers une limite voisine de C<sub>p</sub> $\mathbf{\epsilon}_1$ , de ce fait  $\boldsymbol{\alpha}_t$  tend vers  $\boldsymbol{\alpha}_c$  C $\mathbf{\epsilon}_1/2$  C $\mathbf{\epsilon}'$  c'est-àdire 0,50. Pour que la mesure soit correcte, il y a donc intérêt à ne pas dépasser  $\mathbf{\Delta}$  C\* = 2 C $\mathbf{\epsilon}_1/3$  (soit f/f $_0$  = 1,5) limite pour laquelle  $\boldsymbol{\alpha}_t$  ne dépasse pas +  $\boldsymbol{\alpha}/2$  (cf. planche V.5).

Si nous effectuons systématiquement la mesure à une fréquence telle que  $\Delta C^* = C_p \epsilon_1/2$ , il n'est pas nécessaire que  $C_p \epsilon_1/C_a$  soit très élevé pour que l'erreur commise soit faible. Si nous exprimons  $\Delta C^*$  et  $G^*/\omega$ en fonction de  $\alpha$ , nous obtenons :

- 59 -

$$C* = \frac{C_p \epsilon_1}{1 + \alpha} \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$
(V.22)

$$G^{*}/\omega = \frac{C_{p} \varepsilon_{1}}{1 + \alpha} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^{2} \tau^{2}}$$
(V.23)

$$G_{o}^{*}/\omega = \frac{C_{p} \varepsilon_{1}}{2 (1 + \alpha)}$$
(V.24)

A la fréquence f où  $\Delta C^* = C_p \epsilon_1/2$ , la relation V.22 donne :

$$\frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{1 + \alpha}{2}$$
$$\frac{\omega}{\omega_0} = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}}$$

soit :

En calculant  $\pmb{\sigma}$  à partir de la relation simplifiée utilisée en mesure de conductivité (V.20), on obtient :

$$\mathbf{\sigma} = 2 \mathbf{\pi} \mathbf{\varepsilon}_{o} \frac{C_{p} \mathbf{\varepsilon}_{1}}{C_{a}} \mathbf{f}_{o} = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}}$$

La conductivité réelle est donnée par la relation V.20 :

$$\mathbf{G} = 2 \mathbf{\pi} \mathbf{\epsilon}_{o} \frac{\mathbf{C}_{p} \mathbf{\epsilon}_{1}}{\mathbf{C}_{a}} \mathbf{f}_{o} (1 + \mathbf{\alpha})$$

L'erreur commise est donc égale à :

$$1 - \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}}$$

soit finalement une erreur de :

≪<sup>2</sup>/2 .

- 60 -

Cette erreur peut être évaluée en considérant la variation de G\*/a entre f et f. On montre aisément (cf. fig. 36) que :

$$G_{o}^{*}/\omega - G^{*}/\omega = G_{o}^{*}/\omega \cdot (1 - \frac{\alpha^{2}}{2})$$

Cette erreur reste faible même pour des valeurs assez importantes de 🛛 . Par exemple, si nous avons  $\frac{C_{p} \epsilon_{1}}{C} = 300, \quad \epsilon' = 60 \cdot \alpha = 0, 20.$ 

de 2 % sur **G**.

### V.B.4) Extensions possibles de la méthode

Nous avons développé cette méthode de mesure pour les corps à **G** et  ${\cal E}'$  constants. Elle est utilisable en fait pour de nombreux corps présentant des phénomènes de polarisation interfaciale ou dipolaire, si l'amplitude de ceux-ci n'est pas trop importante, ce qui est souvent le cas.

En effet, si nous considérons que pour f nous avons la relation :

soit  $\boldsymbol{\varepsilon}_{t}^{"} = \frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{p}}$ 

$$\mathbf{T} = \mathbf{E} \bigcup_{\mathbf{\omega}} \mathbf{E}_{+}^{\mu}$$

Nous constatons que le E" lié à la polarisation doit être important pour perturber la mesure et amener une légère erreur par excès sur  $\sigma$ . Si la mesure est faite pour f/f<sub>o</sub> <1 cetter joue en sens inverse de l'erreur systématique et est d'autant moins importante que f est plus faible et  $\boldsymbol{\xi}_{+}^{"}$  plus élevé.

Nous disposons donc d'une méthode de mesure de conductivité assez générale d'une précision intéressante, dès l'instant où nous pouvons réaliser des cellules pour lesquelles le rapport de la capacité des parois à la capacité active est grand. La mesure est rapide et permet de vérifier à l'aide de la valeur de  $G^*_{\omega}$  si l'erreur commise est importante.



Après avoir considéré le cas où seule la conductivité du milieu mesuré était prise en considération, nous devons envisager la possibilité de mesurer la permittivité complexe d'un milieu pour lequel cette mesure est rendue difficile par la présence d'une conductivité et d'un effet de polarisation aux électrodes dans une cellule à parois métalliques.

Pour résoudre le problème de la mesure de **T** nous avons choisi des valeurs de  $\frac{C_p \epsilon_1}{C_a}$  élevées, ce qui revient à minimiser l'influence de la permittivité complexe qui n'intervient alors que comme facteur d'erreurs systématiques. Au contraire, si nous voulons étudier la permittivité, il apparaît nettement que les caractéristiques géométriques des cellules doivent être différentes, et en particulier le rapport  $\frac{C_p \epsilon_1}{C_a}$  qui ne doit pas être trop important.

V.C.1) Aspect graphique - Phénomène image de la permittivité - Valeur de  $\boldsymbol{\sigma}$ 

Supposons que  $\frac{C}{C} \frac{\epsilon}{1}$  ait une valeur convenable : le spectre hertzien

de l'impédance apparente de la cellule de mesure prend la forme des figures (37) et (38).



A 10 A Contribution du " Domaine de conductivité 0,1 Pertes A Vide conductivité Fig. 38 Il apparaît une contribution de la permittivité complexe du milieu. Le calcul de  $\boldsymbol{\varepsilon}'$  et de  $\boldsymbol{\varepsilon}_t''$  doit alors se faire à l'aide des formules générales (V.8) et (V.9). Mais pour connaître  $\boldsymbol{\varepsilon}''$  il faut encore pouvoir mesurer  $\boldsymbol{v}$  puisque  $\boldsymbol{\varepsilon}'' = \boldsymbol{\varepsilon}_t'' - \frac{\boldsymbol{v}}{\boldsymbol{\omega}\boldsymbol{\varepsilon}_0}$ .

# Mesure de **T**

Cette mesure n'est possible que vers les basses fréquences. Dans les figures précédentes, la zone de mesure se situe entre les points A et B, elle correspond à des valeurs de  $G^*/\omega$  suffisantes pour que les erreurs dues aux pertes diélectriques de la paroi soient faibles, tout en n'introduisant pas d'erreurs dues à  $\mathcal{E}$  (limite maximum = point A).

A partir de la mesure effectuée entre A et B, nous pouvons alors écrire : 2

$$\sigma = \xi_{o} \omega \xi_{t}^{"} = \xi_{o} \omega \frac{(C_{p} \xi_{1})^{2}}{C_{a}} \frac{G^{*}/\omega}{(G^{*}/\omega)^{2} + (C_{p} \xi_{1} - C^{*})^{2}}$$

On peut souvent écrire en première approximation :

$$\mathbf{\sigma} \simeq \frac{\left(C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}\right)^{2}}{C_{a}} \frac{\boldsymbol{\varepsilon}_{0} \boldsymbol{\omega}}{G^{*}/\boldsymbol{\omega}}$$
(V.25)

Cette approximation est d'autant meilleure que  $G^*/\omega$  est faible devant  $G^*_{\alpha}/\omega$ .

## V.C.2) Mesure de la permittivité

La permittivité s'obtient en calculant pour chaque fréquence  $\mathcal{E}'$ et  $\mathcal{E}''_{t}$  (relation (V.8) et (V.9),  $\mathcal{E}''$ est alors obtenu en défaiquant de  $\mathcal{E}''_{t}$ , la valeur de  $\frac{\sigma}{\omega \, \epsilon_{0}}$  obtenue à partir de la mesure précédente.

Le processus de relevé des spectres se déroule donc comme suit :

- Relevé des valeurs expérimentales C\* et G\*/ $\omega$  à toutes fréquences.
- Tracé des spectres de  $G^*/\omega = \Psi(\log f)$  et  $G^*/\omega = \Psi(C^*)$  pour vérification des points litigieux.

- Tabulation des valeurs obtenues et si le nombre de points de mesuré est important il est intéressant de remplacer des séries de calculs fastidieux par un traitement sur ordinateur électronique.

On obtient directement  $\boldsymbol{\varepsilon}^{\circ}$  et  $\boldsymbol{\varepsilon}_{+}^{\circ}$  (\*).

V.C.3) <u>Erreurs de mesure et précision en  $\boldsymbol{\varepsilon}_{,}$  choix de  $\frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}}$ </u> Le calcul d'erreur sur les équations (V.8) et (V.9) donne :

$$\frac{\boldsymbol{\xi} \boldsymbol{\varepsilon}_{t}^{"}}{\boldsymbol{\varepsilon}_{t}^{"}} = \frac{\left| \boldsymbol{\varepsilon}^{"^{2}} - \left(\frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}} + \boldsymbol{\varepsilon}^{*}\right)^{2} \right|}{\boldsymbol{\varepsilon}^{"^{2}} + \left(\frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}} + \boldsymbol{\varepsilon}^{*}\right)^{2}} \frac{\boldsymbol{\xi}_{G^{*}/\omega}}{G^{*}/\omega} + 2 \frac{\frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}} + \boldsymbol{\varepsilon}^{"}}{\frac{(C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1})^{2}}{C_{a}}} \quad \boldsymbol{\xi}^{C^{*}}$$
(V.26)

$$\frac{\mathbf{\delta} \boldsymbol{\varepsilon}^{*}}{\frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}} + \boldsymbol{\varepsilon}^{*}} = \frac{\left| \boldsymbol{\varepsilon}^{*} \boldsymbol{\varepsilon}^{2} - \left(\frac{P_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}} + \boldsymbol{\varepsilon}^{*}\right)^{2} \right|}{\left(\frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}} + \boldsymbol{\varepsilon}^{*}\right)^{\frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}}} \left| \boldsymbol{\delta} \boldsymbol{C}^{*} + 2 \frac{\boldsymbol{\varepsilon}^{*}}{\frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}} + \boldsymbol{\varepsilon}^{*}} - \frac{\boldsymbol{\delta} \boldsymbol{G}^{*} / \boldsymbol{\omega}}{\frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}}} \right| \left| \boldsymbol{\delta} \boldsymbol{C}^{*} + 2 \frac{\boldsymbol{\varepsilon}^{*}}{\frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}} + \boldsymbol{\varepsilon}^{*}} - \frac{\boldsymbol{\delta} \boldsymbol{G}^{*} / \boldsymbol{\omega}}{\frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}}} \right| \left| \boldsymbol{\varepsilon} \right|^{2} \left| \boldsymbol{\varepsilon}$$

Dans les relations précédentes  $C_p \in 1$  intervient au dénominateur des termes liés à  $SC^*$ ; pour minimiser cette erreur il faut donc que  $C_p \in 1$  soit grand.

Le rapport  $\frac{C_p \mathcal{E}_1}{C_a}$  joue apparemment en sens inverse sur la précision de  $\mathcal{E}$ ' et de  $\mathcal{E}_t^{"}$ . En fait les variations sont lentes et de faible importance ; par contre si nous tentons de chiffrer l'erreur sur  $\mathcal{E}$ ", nous obtenons des résultats nettement différents, En effet  $\mathcal{S}\mathcal{E}$ "/ $\mathcal{S}\mathcal{E}_t$ " est inversement proportionnel à f tant que  $\mathcal{E}$ " est faible devant  $\mathcal{E}_t$ ". Pour le montrer nous avons choisi un exemple en donnant aux paramètres des valeurs usuelles.

(\*) Nous en avons fait l'expérience sur un calculateur déjà ancien de la Faculté de Lille. Le programme de calcul écrit en langage machine permet de remplacer deux à trois heures de calcul par 10 minutes de mécanographie et une minute de passage en machine. Le programme réalisé ne perturbant pas les zones de mémoires utilisées avec le langage A.P.B. généralement utilisé sur cette machine, il est pratiquement possible d'effectuer les calculs sans géner les utilisateurs normaux. Nous remercions les chercheurs du Laboratoire de Calcul Numérique de la Faculté des Sciences de Lille qui nous ont aidé dans cette réalisation. Nous avons pris  $\mathcal{E} = 10 - j 5$ 

 $\frac{(C_{p} \varepsilon_{1})}{C_{a}} = 10^{3}$ \$ C\* = 0,1 pF  $\frac{5 G^{*}/\omega}{G^{*}/\omega} = 2 \%$ 

pour différentes valeurs de  $\frac{C_p \boldsymbol{\varepsilon}_1}{C_a}$  comprises entre 10 et 110.

La planche V.1 montre que :

- l'erreur sur **C** varie peu et reste faible,
- les erreurs commises sur  $\mathbf{E}^{i}$  et  $\mathbf{E}^{ii}$  augmentent très rapidement aux basses fréquences.

Le choix d'une valeur relativement faible de  $\frac{C_p \varepsilon_1}{C_a}$  est finalement intéressante.

- Sur & "l'erreur commise aux basses fréquences est à peine plus forte alors qu'aux fréquences supérieures elle est nettement plus faible.
- Sur  $\boldsymbol{\xi}$ ' il y a peu de variations de la bande de fréquences où la mesure est possible ( $\frac{\boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\varepsilon}}{\boldsymbol{\varepsilon}}$ '  $\boldsymbol{\zeta}$  20 %) mais la précision en haute fréquence est supérieure.

Nous constatons donc que le problème de la mesure de  $\mathbf{G}$  et celui de la mesure de  $\mathbf{c}$  sont essentiellement différents et requièrent des techniques d'application également différentes sur le plan technologique.

V.D. Etude technique des cellules isolées

Cette étude technique est relative à deux utilisations nettement différentes : les cellules de mesure de conductivité et les cellules à large bande de fréquence pour l'étude de la permittivité. Ces dernières ont retenu particulièrement notre attention. V.D.1) Cellules de mesure de conductivité

a) Réalisation des parois - Forme des cellules

La réalisation de parois minces diélectriques représente un problème technologique assez délicat. De multiples essais nous ont amenés aux conclusions suivantes : tout d'abord il est nécessaire d'utiliser des diélectriques de très <u>bonnes qualités électriques</u>, ce qui limite sérieusement le choix des matériaux utilisables.

Parmi les nombreuses structures étudiées, la plupart ne permettent pas d'obtenir des valeurs de  $\frac{C_p \boldsymbol{\epsilon}_1}{C_a}$  supérieures à 10<sup>2</sup>. La structure qui jusqu'à présent s'avère la plus intéressante est la structure plan parallèle. Elle est d'une mise en oeuvre simple et permet des réalisations intéressantes.

Si on dispose d'une quantité de produit à mesurer suffisante, on on peut réaliser très rapidement avec du polyéthylène adhésif de 170 une cellule de  $\frac{C_p \epsilon_1}{C_a}$  supérieure à 300 utilisable jusqu'à 2 MHz.

Pour une plus faible quantité de produit, il faut utiliser du téflon F.E.P.(\*) qu'on peut avoir en films de 50 ...

Le même  $\frac{C_{p} \boldsymbol{\mathcal{E}} 1}{C}$  peut alors être obtenu avec des dimensions de cellule plus faibles.

On peut prendre par exemple :

(\*) Teflon spécialement traité pour permettre le collage (Dupont de Nemours).

Correctement blindées, ces cellules permettent donc d'effectuer des mesures entre quelques hertz et quelques mégahertz. Les conductivités mesurables vont de  $10^{-8}$  à 0,1 Tr x m.

Lors des premiers essais, nous avions eu des difficultés à utiliser le mica comme diélectrique de paroi; difficultés liées au collage de fines lames de mica sur du laiton massif. Du fait des dilatations thermiques, la lame de mica se clivait au niveau de la première lamelle liée rigidement par l'adhésif au bloc de laiton.

Des essais effectués depuis, semblent montrer que la solution réside dans l'utilisation d'électrodes métalliques très fine donc assez souples : clinquant de cuivre ou dépôt par projection cathodique d'un film conducteur. Il est alors possible de réaliser des cellules de faibles dimensions présentant des  $\frac{C_p \, \epsilon_1}{C}$  élevés.

Avec du mica de 7/100 mm

Ø des électrodes 2 cm épaisseur 6 mm  $\begin{cases} C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1} \boldsymbol{\omega} & 130 \text{ pF} \\ \frac{C_{p} \boldsymbol{\varepsilon}_{1}}{C_{a}} \boldsymbol{\omega} & 300 \\ \text{Volume du produit 3 cm}^{3} \end{cases}$ 

On peut aussi en prenant e = 2 cm, obtenir  $\frac{C_p \varepsilon_1}{\varepsilon_a} = 10^3$ .

La gamme des fréquences de mesure sera comprise entre 20 Hz et 20 MHz, les conductivités entre  $10^{-7}$  et  $1 \text{ tr} \times \text{m}$ .

L'augmentation de  $\frac{C_p \epsilon_1}{C_a}$  par augmentation de la distance entre électrodes ne diminue pas la <sup>a</sup> gamme de mesure de la cellule en hautes fréquences par augmentation de ses dimensions électriques (cf. paragraphe V:D:2a). En effet si  $\frac{C_p \epsilon_1}{C_a}$  croît linéairement avec la distance entre électrodes, f<sub>o</sub> décroît dans la même proportion.

### b) Mesures de conductivités relatives

L'application de cette technique de mesure au niveau de la production en tant que moyen de contrôle de la fiabilité d'un produit par exemple ne nécessite pas obligatoirement une connaissance de la conductivité réelle, une simple mesure comparative suffisant à déterminer les écarts avec un standard. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire que le dispositif utilisé ait un  $\frac{C_p \, \varepsilon_1}{C_1}$  important (\*).



Fig. 39

Cette remarque permet d'envisager des applications pour le contrôle en continu des fluides même corrosifs (\*\*) en canalisation. Il suffit dans ce cas de réaliser une cellule autour d'une section de tube de plastique (téflon par exemple) ou de verre.(fig. 39).

Le  $\frac{C_p \ \boldsymbol{\xi} \ 1}{C_a}$  obtenu est suffisant pour des mesures relatives. Un étalonnage initial permettrait de relier les variations de  $\boldsymbol{\Delta}$  C\* aux variations des caractéristiques du produit à mesurer.

Il suffit que la paroi ne soit pas attaquée par le produit mesuré. Une autre application immédiate est la mesure sur des produits contenus dans des enveloppes scellées sous vide et qui ne peuvent entrer en contact avec l'air.

V.D.2) Cellules isolées pour la mesure des permittivités

Les premières cellules réalisées et utilisées par M. SIMANDOUX étaient du type cylindrique (fig. 40). Par ses dimensions et ses connexions ainsi que par la technologie du dispositif de mesure, elle ne permettait guère d'effectuer des mesures au-dessus de 10MHz. Par ailleurs, les difficultés de blindage de l'électrode active la rendait impropre à des mesures au-dessous de quelques kilohertz. Nous avons effectué de multiples essais sur d'autres types de cellules qui nous ont conduit finalement à obtenir une bande de fréquences



- (\*) Les cellules envisagées précédemment n'ont pas en effet une robustesse telle qu'elles puissent être utilisées en dehors d'un laboratoire.
- (\*\*) Le produit n'entrant pas en contact avec les électrodes, cette méthode de mesure est particulièrement adaptés aux mesures sur produits corrosifs.

de mesure de 1 Hz à 100 MHz. La possibilité d'effectuer les mesures entre 10 MHz et 100 MHz s'avère particulièrement intéressante pour l'étude des milieux à fortes conductivités et en particulier pour ceux étudiés dans notre travail. Il semble que la bande de fréquences ainsi réalisée puisse difficilement être élargie vers les hautes fréquences, du fait de considérations électriques.

a) Limite haute fréquence

La vitesse d'une onde T.E.M. dans un diélectrique est donnée par la relation :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon}} \qquad (V.28)$$

Considérons le cas d'une cellule coaxiale à paroi isolante fine de longueur électrique h' (cf. fig. 41):



Fig. 41

- La paroi sous forme de couche fine a une permittivité  $\epsilon_1$ .

- Le milieu a une permittivité E'. Interposons une gaine parfaitement conductrice, infiniment mince, entre les deux diélectriques. Une onde T.E.M. injectée séparément dans chacune des couches se réfléchit sur le plan de circuit ouvert et retraverse le plan d'entrée de la cellule. Les vitesses dans les deux diélectriques étant différentes, il existe à la sortie entre les deux ondes réfléchies une différence de marche de :

$$\mathbf{S}_1 = 2 \text{ h}' \left( \sqrt{\boldsymbol{\varepsilon}'} - \sqrt{\boldsymbol{\varepsilon}_1} \right)$$
 (V.29)

L'ordre de grandeur de cette différence de marche est variable. On a, par exemple pour  $\boldsymbol{\epsilon}_1 = 2,1$  (téflon), h' = 4,5 cm, et différentes valeurs de **E'**:

| • <b>. E</b> • | 4    | 10      | 25    |
|----------------|------|---------|-------|
| 51             | 5 cm | 15,3 cm | 32 cm |

Aux fréquences inférieures à 10 MHz, ces différences de marche sont parfaitement négligeables devant la longueur d'onde (  $\lambda \ge 30$  mètres).

A 100 MHz, le déphasage introduit n'est plus négligeable ( $\delta_4/\lambda$  = 0,05 pour  $\xi'$  = 10).

Supprimons la gaine conductrice qui sépare les deux milieux ; l'onde ne va plus se propager normalement.

En écrivant les conditions aux limites pour les équations de Maxwell à la surface de séparation, on constate que :

- L'onde T.E.M. se propage dans le diélectrique à  $\boldsymbol{\xi}'$  majoritaire.
- La paroi est le siège de modes évanescents réexcités par déflection de l'énergie transmise dans l'autre milieu.
- Pour des fréquences très élevées, des modes supérieurs de propagation peuvent s'établir dans la paroi.

L'adaptation d'une cellule à parois isolantes aux mesures en constantes réparties est donc très complexe. Nous nous limiterons aux fréquences où l'impédance de la cellule peut être considérée comme localisée, c'est-à-dire aux environs de 100 MHz. Une restriction supplémentaire pourrait venir de la différence de marche citée plus haut. En fait, les dimensions électriques de la cellule étant fonction de  $\boldsymbol{\varepsilon}$ ', il suffit que ces dimensions soient faibles devant la longueur d'onde.

La limite en fréquence sera donc également variable avec  $\boldsymbol{\mathcal{E}}'$  :

- pour  $\varepsilon' \leq 4$  les mesures à 100 MHz sont valables,
- pour des  $\boldsymbol{\xi}$ ' croissants cette fréquence maximum diminue jusque vers 50 MHz pour  $\boldsymbol{\xi}' = 25$ .

Les nécessités de localisation de la cellule et de blindage rendent particulièrement séduisante la forme coaxiale pour laquelle les effets de bords sont également plus faibles.

Les dimensions sont de l'ordre de 4 à 10 mm pour les distances entre électrodes, de 20 à 50 mm pour la longueur active.

L'appareillage utilisé entre 10 MHz et 100 MHz est un résonateur à selfs fixes, la fréquence de résonance maximum décroit lorsque les capacités mesurées sont plus fortes (c'est-à-dire pour les corps à  $\mathbf{G}$  et  $\mathbf{\mathcal{E}}$ ' plus élevés). Les variations de cette fréquence réalisent pratiquement la limitation indiquée au paragraphe précédent.

b) Choix du diélectrique de la paroi

La nécessité d'utiliser un diélectrique de très grande qualité, est encore plus importante pour réaliser ce type de cellules que pour les cellules de mesure de conductivité. Du fait qu'il est possible de choisir des valeurs assez faibles de  $\frac{C_p \boldsymbol{\ell}_1}{C_a}$ , les difficultés de réalisation mécanique sont un peu moins grandes, ce qui nous a permis d'envisager la possibilité d'utiliser du téflon, qui est l'un des meilleurs diélectriques connus.

c) Critère de réalisation des cellules

Le choix d'un bon diélectrique n'est pas la seule condition à remplir pour réaliser des cellules utilisables. Nous avons rencontré, au cours de nos essais, de nombreux phénomènes, parasites, en particulier au cours des mesures sur produits saturés ou sur les liquides.

Ces anomalies peuvent avoir deux origines :

- La formation dans le champ des électrodes actives de pellicules fluides créées par capillarité et ayant une certaine conductivité.
- Une distance entre électrodes non constantes; cette anomalie est éliminée en choisissant de préférence certaines formes de cellule.

Il faut aussi que les cellules puissent être blindées correctement.

Nous donnons un exemple montrant les différentes possibilités pour une cellule coaxiale (fig. 42) :

- dans la zone A ; pellicule entre le bouchon et la paroi ;
- dans la zone b ;
- un trou ou une fente dans le bouchon apportent des perturbations plus faibles mais non négligeables.

Les pellicules fluides ainsi formées apportent de profondes modifications en basse fréquence du spectre apparent de la cellule. La capacité de la paroi comprise entre l'électrode et le film fluide vient s'ajouter à la capacité utile de la paroi. Cette capacité parasite provoque un phénomène analogue à un phénomène de relaxation. Il est lié à un temps de transit des porteurs de charges dans la pellicule fluide et dans le milieu mesuré.



Fig. 42

- 71 -

Ce phénomène se produit à une fréquence plus faible que la fréquence f du phénomène de paroi normal et peut prendre les formes de la figure 43.

Pour éviter ces phénomènes il faut éliminer tous les joints existant entre deux électrodes actives. En particulier pour la cellule coaxiale, il est indispensable de réaliser les deux parois dans un seul bloc de téflon.







Lorsque la distance à parcourir par les porteurs de charge varie dans une même cellule sans variation simultanée de l'épaisseur de la paroi, on peut considérer qu'il existe une distribution du rapport  $\frac{C_p \, \varepsilon \, 1}{C_a}$ .

C'est ce qui arrive dans ces cellules de type microstrip ou cylindrique (fig.44a) :

Fig. 44 a)

 $\ell_2 > \ell_1$ 

Même dans les cellules coaxiales, lorsque l'électrode extérieure blinde le conducteur central, on a le même phénomène. Il est donc nécessaire de donner la même hauteur aux deux électrodes. (fig. 44b).

- 72 -

Les deux types de cellule éliminant ces phénomènes parasites, en supprimant ceux dus au premier type d'anomalie, (pellicules conductrices), sont matérialisés planche V.3, pour les deux structures retenues. La structure coaxiale est la plus intéressante, tant pour les facilités de régulation thermique que pour un blindage nettement meilleur. Le blindage d'une cellule plan parallèle nécessitant une enceinte métallique complète.

Pour blinder complètement la cellule coaxiale, il est nécessaire pour ne pas perturber la mesure que le blindage soit assez éloigné de la cellule. La capacité entre le blindage et le téflon de l'enveloppe ne doit pas dépasser 0,1 pF pour éviter des erreurs basses fréquences.



Fig. 44 b)

d) Cellules réalisées

L'étude précédente a montré les avantages de la structure coaxiale. Nous avons réalisé dans cette structure une cellule représentée planche V.2.

Sa capacité de parois est de 65 pF avec des pertes totales de 0,05 pF. En effet, les parois ne sont pas collées, ce qui par ailleurs présente un léger inconvénient. L'espace entre la paroi et l'électrode extérieure doit parfois être nettoyé et entre les différents remontages la valeur de  $C_p \varepsilon_1$  peut varier légèrement. Par prudence, il est nécessaire de la vérifier à chaque série de mesures. Cette vérification est d'ailleurs aisée (cf. paragraphe V.B.1b).

Dans la cellule considérée, il existe encore un léger phénomène parasite à l'extrémité ouverte analogue à celui décrit (V.B.2b). L'erreur systématique introduite n'a pu être réduite que récemment, toutes les mesures sur les mélanges sable-argile ayant été faites. Les résultats étaient utilisables en valeurs relatives. Les erreurs n'étaient importantes que pour  $\mathfrak{E}$ ' et  $\mathfrak{E}$ " en basse fréquence. Nous n'avons donc recommencé les mesures que pour les produits où la caractérisation d'un phénomène Maxwell-Wagner était possible dans de bonnes conditions ( $S_{W} \leq 10$  % ou  $S_{W} = 25$  % pour  $p_{=} = 20$  % d'argile).

# e) Résultats

La cellule d'une capacité de 3 pF environ a une capacité de parois de 58 pF environ et des pertes série (de la paroi) de 0,04 à 0,05 pF. Elle permet de faire les mesures entre 1 Hz et 100 MHz lorsque  $\mathbf{\varepsilon}'$ n'excède pas 6 ou 7. Pour des  $\mathbf{\varepsilon}'$  plus importants, la gamme de fréquences peut diminuer jusque 60 MHz.

Nous donnons planche V.4 les résultats comparés d'une cellule isolée et d'une cellule à électrodes métalliques dans un cas où celle-ci n'introduit que peu d'erreurs.

En effet, pour un massif sable + 10 % argile à  $S_W = 5$  %, l'eau est totalement adsorbée et l'effet d'électrodes minime.

On constate un parallélisme remarquable jusque 100 MHz, le faible décalage dans la courbe  $\boldsymbol{\mathcal{E}}_{t}^{"}$  en fonction de la fréquence étant imputable au changement d'échantillon. La courbe  $\boldsymbol{\mathcal{E}}' = \boldsymbol{\mathcal{\Psi}}(f)$  non représentée donne jusqu'à f une excellente coïncidence (1 à 2 %).

## f) Améliorations possibles et autres solutions

Nous donnons planche V.3 des plans de cellule réalisant la synthèse de nos études. Pour la cellule coaxiale, il y aurait intérêt à minimiser les dimensions pour localiser encore plus la cellule. On pourrait réaliser une cellule :

h = 25 mm

 $\phi_e = 25 \text{ mm}$  $\phi_i = 13 \text{ mm}$ parois = intérieure 0,2 mm extérieure 0,4 mm

 $\begin{array}{c} C_{p} \boldsymbol{\epsilon}_{1} \boldsymbol{\pounds} 45 \text{ pF} \\ C_{j} \boldsymbol{\pounds} 2,5. \end{array}$ 

On aurait ainsi un  $\frac{C_p \boldsymbol{\varepsilon}_1}{C_a}$  du même ordre pour une cellule nettement plus petite. La réalisation mécanique serait un peu plus délicate mais les résultats haute fréquence sûrs.

g) Imprécisions irréductibles - Limites de la méthode

De faibles erreurs peuvent encore se produire dans une telle cellule ; elles sont toujours liées au comportement aux fréquences inférieures à f lorsque tout le milieu mesuré est pratiquement au même potentiel. Il s'ensuit aux extrémités une déformation des lignes de champ entre les basses et les hautes fréquences. (fig. 45). La suppression des parties doublement hachurées, en diminuant la capacité parasite mise en jeu devrait minimiser les anomalies ; pour la cellule réalisée, cette modification n'a pu être réalisée sur le conducteur intérieur, monté à demeure dans la gaine de téflon.

Imprécision sur 
$$\frac{C_p \varepsilon_1}{C_a}$$

On constate que  $C_a$  varie avec  $\boldsymbol{\varepsilon}'$ et on pu tracer une courbe de ces variations, analogue à celle de la longueur équivalente d'une cellule coaxiale en circuit ouvert. Il faut donc admettre, puisque  $C_p \boldsymbol{\varepsilon}_1/C_a$  ne

peut pas varier dans la zone où les lignes de force sont radiales, que cette variation est due à l'extrémité A où la valeur de C  $\varepsilon_{p}$  est

mal définie ; d'où, de toutes façons, une dispersion inévitable des résultats en basses fréquences. Allonger la cellule pour en diminuer l'effet ne serait pas une solution, puisque les dimensions doivent rester faibles.

En conclusion, notre étude a permis de faire une synthèse encore partielle des possibilités de la technique de mesures développée ; technique susceptible de s'adapter selon les cas, à la mesure soit des conductivités, soit de la permittivité vraie de milieux où les techniques classiques sont en défaut : produits contenant de l'eau libre (suppression de la polarisation aux électrodes), produits corrosifs, ou contenus en ampoules scellées sous vides. Déjà appliquée sous des formes diverses au laboratoire des diélectriques hétérogènes de l'I.R.E.L., elle est encore susceptible de perfectionnements et de développements ultérieurs intéressants.



#### Fig. 45

÷ 1. . . **.** 

VI. CONCLUSION

Du sable sans argile à l'argile pure, en passant par les mélanges sable-argile-eau, nous avons abordé au cours de cette étude un problème extrêmement complexe, qui est celui des roches réservoir, dont la présence au sein d'un milieu naturel est capitale pour la géologie appliquée.

Si, en tout état de cause, il ne nous a pas été possible de tirer pour la connaissance des milieux poreux naturels des applications directes de notre étude, celle-ci constitue une étape supplémentaire dans l'approche de la caractérisation de ces milieux par leurs propriétés diélectriques. Cette étape est une introduction à une étude plus systématique des milieux argileux, pour la mesure des fortes conductivités très fréquemment rencontrées dans les milieux naturels fortement ionisés.

Nous avons, dans les argiles faiblement hydratées, montré l'existence de phénomènes de polarisation interfaciale importants liés essentiellement aux différences de conductivité entre les amas argileux(\*). Nous avons montré que la polarisation interfaciale était également à l'origine des phénomènes de relaxation dans les milieux sable-argile-eau aux fréquences étudiées. Pour ces milieux, nous avons pu généraliser, en les nuançant, les interprétations émises par M. SIMANDOUX, sur la conductivité d'un milieu moins complexe mettant en présence des constituants homoioniques. Nous avons par ailleurs retrouvé une loi expérimentale utilisée par l'Institut Français du Pétrole en relevés de logs électriques(\*\*) selon laquelle la conductivité d'un milieu en présence d'argile est augmentéed'un terme proportionnel au pourcentage d'argile.

Nous avons repris l'étude des mesures en cellules à parois isolantes ; méthode qui permet entre autres d'éliminer en présence d'eau libre les inconvénients propres aux méthodes classiques de mesure des conductivités et des constantes diélectriques lorsque les milieux étudiés contiennent de l'eau libre. Nous avons élargi la bande de fréquence où cette méthode de mesure pouvait être appliquée jusqu'à présent, spécialement vers les hautes fréquences, ce qui est particulièrement intéressant.

Il reste encore beaucoup à faire pour passer de la connaissance du comportement diélectrique de milieux multiphases à leur caractérisation à l'aide des informations obtenues. Les méthodes mises en oeuvre, susceptibles de perfectionnement doivent normalement permettre de réduire progressivement les obstacles encore existants. Nous avons surtout pu

<sup>(\*)</sup> un amas, rappelons-le, est un groupe de quelques feuillets argileux parallèles, le granule d'argile est composé d'un certain nombre d'amas diversement orientés.

<sup>(\*\*)</sup> logs électriques : procédé de diagraphie de résistivité utilisé par les prospecteurs qui se base sur des mesures en basse fréquence (20 Hz, 200 Hz).
constater au cours de cette étude combien la connaissance des propriétés de milieux dont la structure est bien définie, permettait de comprendre et d'interpréter les résultats obtenus sur des milieux plus complexes. En particulier la validité des hypothèses que nous avons émises est liée à la corrélation qui existe entre tous les travaux réalisés et en cours au laboratoire des diélectriques hétérogènes de l'I.R.E.L.



Planche V2



Planche V 3







la fréquence optimum de mesure de la conductivité

Pont de Schering G.R. 7716C : C& = 1000 pF (cellule à parois isolantes CpE, = 100 pF



référence du selecteur du pont)



BUS

¿ Les pointe sur la gauche des courbes:(+) correspondent aux valeurs de &C" non corrigées en fonction du pont de mesure

25pF

¥/e.



# NOTATIONS

| <sup>c</sup> <sub>1</sub> , <sup>c</sup> <sub>2</sub>      | Capacités des deux couches du modèle macroscopique Maxwell-<br>Wagner |
|--|---|
| C*   | Capactié apparente aux bornes d'un réseau                             |
| C, C'  | Capacités actives des cellules  |
| C  | Capacités actives de la paroi   |
| °_p <b>ε</b> 1   | Capacité de la paroi  |
| C <sub>r</sub>   | Coefficient de remplissage  |
| C, D   | Constantes  |
| D  | Vecteurs excitation du champ électrique                               |
| <sup>d</sup> 1   | Densité apparente du sable  |
| Ē  | Vecteur champs électriques  |
| <b>∆</b> <sup>E</sup> , <b>∆</b> <sup>E</sup> <sub>c</sub> | Energies d'activation   |
| f  | Fréquence   |
| fc   | Fréquence critique d'un phénomène de relaxation                       |
| Fe   | Paramètre de forme des inclusions                                     |
| G*   | Conductance apparente   |
| G*   | Conductance apparente maximum (pour $f = f_0$ )                       |
| $G(\tau)$  | Fonction de distribution des temps de relaxation                      |
| h  | Hauteur mécanique des cellules de mesure                              |
| h'   | Hauteur électrique réelle des cellules de mesure                      |
| <sup>h</sup> 1   | Hauteur du tétraèdre régulier de côté 2 R                             |
| <b>e</b> <sub>2</sub> , <b>e</b> <sub>1</sub>              | Longueurs de lignes de champ électrique                               |
| m<br>S   | Masse spécifique d'un milieu  |
| n i  | Nombre de moles d'un constituant par unité de volume                  |
| P  | Polarisation d'un diélectrique  |
| р  | Proportion en volume d'un constituant                                 |
| P <sub>w</sub>   | Proportion d'eau en volume  |
| p'w  | Proportion en poids d'eau   |
| р <sub>а</sub>   | Proportion d'argile en poids  |

| R                | Rayon des grains de sable Ø 2       |
|------------------|-------------------------------------|
| S                | Surface spécifique d'un milieu      |
| S                | Surface                             |
| s <sub>w</sub>   | Saturation en eau                   |
| t                | Temps en heures                     |
| t°C              | Température en degrés Celsius       |
| tgð              | Facteur de pertes d'un diélectrique |
| Τ°               | Température en degrés Kelvin        |
| v,v <sub>T</sub> | Volumes                             |
| Y* _             | Impédance apparente d'un réseau     |
| Y                | Impédance inconnue                  |

Unités

| Hz          | Cycle par seconde                     |
|-------------|---------------------------------------|
| kHz         | Kilohertz = $10^3$ Hz                 |
| Mhz         | Megahertz = $10^6$ Hz                 |
| GHz         | $Gigahertz = 10^9 Hz$                 |
| pF          | Picofarad = $10^{-12}$ Farad          |
| <b>v</b> /m | mho par mètre - unité de conductivité |
| M           | $Micron = 10^{-6} m$                  |
| Å           | $Å$ ngstrom = $10^{-10}$              |
| eV          | Electron volt                         |

# Constantes

| j                 | Nombre imaginaire unité |
|-------------------|-------------------------|
| $\mathcal{E}_{o}$ | Permittivité du vide    |
| M                 | Perméabilité du vide    |
| 'n                | 3,14159                 |
| k                 | Constante de Boltzmann  |

X Coefficient d'approximation (souvent petit) δ, Erreur sur x ٤1 Différence de marche entre deux ondes Δ Pente de la courbe log f = (1/T)"3∆ Supplément de  $\mathcal{E}$ " assimilé au supplément de conductivité Δσ Supplément de conductivité  $\mathcal{E} = \mathcal{E}' - i \mathcal{E}''$ Constante diélectrique complexe réduite  $\mathcal{E}_{o}$ Permittivité du vide  $\mathcal{E}_{s}^{\prime}$ Valeurs extrêmes de la permittivité pour un domaine de relaxation E' MW E' du phénomène Maxwell-Wagner =  $\mathcal{E}^{"}$  Maximum d'un phénomène de relaxation (pour f = f<sub>0</sub>)  $\mathcal{E}_{\max}^{"}$  $\mathcal{E}_{m}^{\prime} = \mathcal{E}^{\prime}$  d'un support solide poreux  $\mathcal{E}_{W}^{''} = \mathcal{E}'$  de l'eau  $\xi^* = \xi^{*} - j\xi^{*}$  Constante diélectrique apparente d'un milieu multicouches  $\mathcal{E}_{t}^{"+} \frac{\sigma}{\omega \mathcal{E}_{0}}$  $\frac{\theta}{\lambda}$ Temps de transit des ions Longueur d'onde Mi Mobilité d'une particule élémentaire p Résistivité 5 Conductivité Conductivité de l'eau  $\sigma_{w}$ റ്റ Conductivité du sable humide ۳<sub>sh</sub> Conductivité du sable argileux humide ٤ Indice de sommation  $\overline{\mathbf{c}}$ Temps de relaxation  $\varphi(\mathbf{x}), \varphi'(\mathbf{x})$ Fonctions de x Diamètre d'un grain de sable Ø øe Diamètre extérieur d'une cellule Ø Diamètre intérieur d'une cellule Porosité d'un milieu φ Potentiel dans la double couche ionique Ψ



### ANNEXE EXPERIMENTALE

Mesure sur l'argile

Le laboratoire des diélectriques hétérogènes de l'I.R.E.L. s'intéresse depuis plusieurs années à l'étude de l'eau au sein des diélectriques poreux à surface spécifique élevée (substances activées, tamis moléculaires, ... dont les surfaces spécifiques varient entre 200 et 900 m<sup>2</sup>/gr.). Si l'argile s'y apparente, elle présente, à même teneur en eau, du fait de sa structure particulière en feuillets, des conductivités beaucoup plus importantes, ce qui aurait pu rendre délicates des mesures sur argiles à taux d'humidité élevé. Notre étude a montré que l'augmentation du pourcentage d'eau adsorbée au-delà de 5% apportait peu d'éléments nouveaux intéressants ; la conductivité correspondante reste mesurable, dans d'excellentes conditions, avec l'appareillage existant au laboratoire.

Plusieurs années de mesures diélectriques sont à l'origine d'une standardisation progressive des dispositifs dont nous donnons ci-dessous un aperçu ; aucune technique particulière n'ayant dû être mise en oeuvre pour les mesures sur l'argile.

### A - CELLULES DE MESURE

Il est impératif, pour approcher au mieux les phénomènes propres à un milieu donné, d'effectuer les mesures sur un nombre minimum d'échantillons lorsque la fréquence et la température varient. C'est pourquoi répondant à cette condition, la cellule mise au point au laboratoire est une cellule à large bande de fréquence permettant toutes les mesures en-dessous de 4 GHz.

C'est un tronçon de ligne coaxiale en circuit ouvert, blindé à son extrémité (voir planche A.1). La plupart de ses dimensions essentielles sont standardisées :

- diamètre du conducteur extérieur : 25 mm
- diamètre du conducteur intérieur : 10,85 mm
- impédance caractéristique dans l'air Z<sub>c</sub> : 50 A
- longueur du conducteur intérieur : 50 mm (ou 30 mm) ...

Cette standardisation permet l'emploi généralisé de feuilles de calcul préétablies accélérant notablement le processus de mesure (I)

Un embout à faible inertie thermique en acier inoxydable permet d'effectuer les mesures à température variable entre -75°C et +100°C (température entre lesquelles ont lieu un certain nombre de changements de phase, essentiels de l'eau).

Remarque (I) - Tous les appareils de mesure BF (fréquence 70 à 100 Mhz) sont équipés de fiches identiques : fiches VHF (Tektronix) avec bague laiton extérieure. La transition entre ces fiches et le standard 50 A coaxial de 25 mm est également normalisée ainsi que l'embout thermique, ce qui renforce la remarque précédente.

A l'extrémité en circuit ouvert de la cellule il y a déformation des lignes de champ électrique. L'effet de bout qui s'y produit varie avec la permittivité du diélectrique remplissant la cellule. (fig. 46).





Fig. 46

Si on appelle h' la longueur apparente de la cellule en définissant une longueur équivalente à

une longueur equivalente a l'effet de bout égale à (h'-h) on peut introduire une fonction h' = Q ( $\epsilon$ '). Il est délicat et superflu d'en établir la forme analytique. Un étalonnage expérimental à l'aide de corps étalons (benzène, ..) suffit. Il donne la courbe ci-contre. (fig. 47).

Le choix judicieux d'une valeur moyenne de h' = 5,35 cm, n'amène pas d'erreur supérieure au % lorsque  $\boldsymbol{\xi}$ ' varie entre 3 et 15 environ. On se contente presque toujours de cette approximation.



## B - PASSAGE DE L'ADMITTANCE D'ENTREE DE LA COLONNE DIELECTRIQUE A LA PERMITTIVITE

Quelle que soit la fréquence, on peut écrire la relation générale

$$Y_{x} = Y_{c} \left[ B - jA \right] \quad th (A \beta h^{\circ} + jB \beta h^{\circ})$$
(A1)

avec :

 $C_{\mathbf{x}}$ 

١

$$B - jA = \sqrt{\epsilon}_{x} \begin{cases} \epsilon^{\circ} = B^{2} - A^{2} \\ \epsilon^{\circ} = 2AB \end{cases}$$
(A2)

 $Y_c = I/Z_c$  admittance caractéristique dans l'air

$$\beta = \frac{\omega}{c} \quad \text{(vitesse de la lumière)} \tag{A3}$$

B.1. Cas des basses fréquences f<100 MHz

$$th(A \beta h' + jB\beta h') \neq A \beta h' + jB\beta h'$$
(A4)

Tous calculs faits on obtient :

$$Y_{x} = \frac{Y_{c}h'}{c} j \omega \xi_{x}$$
(A5)

ce qui revient à écrire que la cellule est une capacité localisée C<sub>a</sub>.

Avec 
$$C_a = \frac{Y_c h^{\dagger}}{c} = \frac{2 \pi \mathcal{E}_{\bullet} h^{\dagger}}{\log \phi_e} \log \phi_i$$
 (A6)

$$C_{a} = 66,7 h^{*} 10^{-12}$$
soit : 
$$C_{a} (pF) = 0,667 h^{*} (cm)$$
et 
$$Y_{x} = jC_{a}\omega \xi_{x} = C_{a}\omega \xi^{**} + j C_{a}\omega \xi^{*}$$

$$G_{x} = C_{a} \xi^{**} \omega \qquad )$$
(A7)

$$= C_{a} \varepsilon^{B} \omega \qquad )$$
  
$$= C_{a} \varepsilon^{U} \qquad )$$
  
$$(A8)$$

Bien que la cellule ne soit plus une admittance localisée, il est encore possible de faire certaines approximations,  $A \not ph'$  étant toujours faible

sh 
$$2A\beta h' \neq 2A\beta h$$
)  
ch  $2A\beta h' \neq 1$ ) (A9)

On obtient la formule finale :  

$$g_x + jb_x = y_x = \frac{Y_x}{Y_c} = 2AB\rho h' (I + 9) + jBtg B\rho h' (I - \xi)$$
 (A10)

où :

dans toutes nos mesures  $\xi$  est pratiquement nul (A<sup>2</sup>  $\ll$  1)

d'où 
$$g_x = \mathcal{E}^{"} \mathcal{A} h^{\dagger} (I + \mathcal{I})$$
 )  
 $b_x \neq \beta h^{\dagger} \qquad \text{avec } \mathcal{E}' \mathcal{A} B^2$  ) (A12)

A l'aide des deux abaques  $B = \Psi(\rho h', b_x)$  et  $\eta = \Psi(\beta \rho h')$  on obtient  $\varepsilon'$  et  $\varepsilon''$  rapidement.

B.3. Cas des fréquences élevées 400 MHz  $\leq$  f  $\leq$  4000MHz Il n'est plus possible de faire aucune approximation.

Pour avoir une bonne précision et un dépouillement aisé, on choisit la fréquence de mesure pour obtenir dans le plan d'entrée de la cellule (plan du mica) une admittance dont la phase est celle d'un circuit ouvert. On a alors h' = n  $\lambda'/2$  à la fréquence (f<sub>2n</sub>) - ( $\lambda'$ : longueur d'onde dans le diélectrique).

On a alors :

$$B = \frac{c}{2 h^{\circ} f_{2n}} = \frac{\lambda}{\lambda^{\circ}}$$

(A 13)

$$\frac{A}{B} = \frac{\arg th (gx/B)}{n R}$$
(A14)

d'où l'on tire  $\boldsymbol{\varepsilon}'$  et  $\boldsymbol{\varepsilon}''$  à l'aide des formules (A2)

C - MESURE DE L'ADMITTANCE DANS LE PLAN D'ENTREE DU MILIEU MESURE



C.1. Aux fréquences inférieures à 10 MHz

La distance  $\ell$  étant de 22cm,  $\beta \ell$  vaut 0,05 à 10 MHz. On a donc toujours :

tg Bl = Bl

D'autre part, à ces fréquences  $Z_c$  tg  $\beta \ell$  ( $B_m - jG_m$ ) est toujours négligeable devant l pour les valeurs de  $Y_X$  considérées.

On a donc :

 $G_{x} = G_{m}$ 

 $Y_{x} = G_{m} + j(B_{m} - Y_{c} \boldsymbol{\beta} \boldsymbol{\ell})$ (A18)

(A19)

soit

$$B_{x} = B_{m} - Y_{c} \rho \ell$$

$$C_{x} = C_{m} - \frac{Y_{c} \ell}{c}$$
(A20)

Ce qui exprime que la liaison joue simplement le rôle d'une capacité parasite  $C_0$  en parallèle avec la cellule.

Cette capacité est celle d'une ligne coaxiale 50 🕰 de 22 cm soit 15 pF.

- 87 -

On la mesure d'ailleurs sans aucune difficulté.

Pour mesurer  $\mathrm{C}_{\mathrm{m}}$  et  $\mathrm{G}_{\mathrm{m}}$  dans cette bande de fréquence, quatre appareillages différents sont utilisés.

C.1.a) de IHz à 500Hz - Pont comparateur IR1

Il est conforme au schéma de la figure 49. Comme on peut le constater c'est un simple pont à résistances. Ses particularités venant de son adaptation technologique aux très basses fréquences.



Fig. 49

De la relation :  $Z_{AM} = Z_{BM} \quad \frac{R_1}{R_3} = m Z_{BM} \quad (m = 10) \quad (A21)$ 

on tire :

$$C_{\rm m} = \frac{C_4 ch - C_4 v}{m}$$
 (A22)

$$G_{\rm m} = -\frac{1}{\rm m} \frac{1}{\rm R_4 \, ch} - \frac{1}{\rm R_4 \, v}$$
 (A23)

indices ch = en charge cellule branchée
 v = à vide sans cellule

#### C.1.b) de 70Hz à 300 kHz

Nous avons utilisé l'admittance mètre commercial GENERAL RADIO 716C. Toutes les mesures sont effectuées par substitution.

C'est un pont de SCHERING, ce qui en fait un appareil très fiable, les éléments d'accord étant uniquement capacitifs. (fig. 50).



La mise en équation du réseau amène à utiliser deux coefficients ' "a" et " $\beta$ " tabulés au laboratoire, dont l'introduction permet d'écrire simplement les composantes de Y<sub>m</sub> en fonction des valeurs mesurées :

$$C_{m} = (C_{n})v - (C_{n})ch - \not \prec (C_{n})v$$
(A24)

$$G_{\rm m}/\omega = \beta \cdot \Delta D \times f/f_{\rm o}$$
 (A25)

où 
$$\Delta D = R_a \omega \left[ (C_b) ch - (C_b) v \right]$$
 (A26)

( $C_{h}$  gradué en  $\Delta D$  : lecture directe)

f : fréquence de mesure

 $f_0 = 10^{P}$  Hz = fréquence de référence du sélecteur du pont voisine de f (2  $\leq p$  entier.  $\leq 5$ ) En pratique, dans toutes nos mesures,  $\beta$  et  $(1 - \alpha)$  sont très voisins de l et n'introduisent que de faibles corrections. La précision obtenue est de ce fait excellente. De 100kHz à 500kHz cette précision décroît fortement par difficulté de lecture si les pertes sont trop faibles ou du fait de l'augmentation des termes correctifs.

C.1.c) de 50 kHz à 14 MHz

Deux appareillages ont été utilisés dans cette bande de fréquences.

 $\alpha$ ) GB mètre IREL =  $\epsilon^*$  mètre

C'est l'appareillage déjà utilisé par M. SIMANDOUX pour ses études de milieux sable-argile.(fig. 51).

Rappelons que c'est un circuit résonnant parallèle attaqué par une impédance élevée et aux bornes duquel on vient connecter la cellule. On obtient les variations de la fréquence de résonance en changeant la self L L'impédance de tête du diviseur DBA est ici un condensateur à air C<sub>1</sub> de faible capacité (lpF). Du fait des caractéristiques du générateur, V<sub>1</sub> ne dépasse pas 3 volts. V<sub>2</sub> ayant été fixé à l volt, cet appareillage est limité à des G/ $\omega$  de 3pF.





La précision du dispositif est améliorée en G/a

- car la capacité  $C_1$  fixe est mieux définie que celle d'un dispositif enfichable.

-  $V_1$  est mesuré par voltmètre numérique précédé d'une détection à diode ; on peut affirmer que la précision obtenue passe de 3% à 1%  $\pm$  0,01 pF par rapport à un voltmètre électronique classique.

Rappelons le principe de la mesure. En accordant manuellement C  $_2$  puis en réglant  $\rm V_1$  pour avoir  $\rm V_2$  = 1 volt.

Une mesure à vide donne :  $\begin{pmatrix} C_2 & v \\ V_1 & v \end{pmatrix}$ La cellule connectée :  $\begin{pmatrix} C_2 & ch \\ C_2 & ch \end{pmatrix}$  $\begin{pmatrix} V_1 & ch \end{pmatrix}$  On obtient les expressions particulièrement immédiates :

$$C_{m} = C_{2} \vee C_{2} ch \qquad )$$
  

$$G_{m}/\omega = C_{1} (V_{1}ch - V_{1} \vee) \qquad )$$
(A27)

β) Pont comparateur IR<sub>6</sub>

Pont de SAUTY parallèle attaqué par transformate symétrique.

Les composantes actives et réactives de  $\textbf{Y}_{m}$  sont équilibrées séparément :



 $G_1$  est variable continûment de O à 200  $\mu$ v. C'est la conductance anode-cathode d'une triode dont on fait varier la tension grille V<sub>k</sub>. La courbe  $G_1 = f(V_k)$  est étalonnée par points à l'aide de résistances étalons.

Par l'addition d'embouts  $G_2$  et  $C_2$  différents, cet appareillage permet d'effectuer des mesures dans une gamme étendue de conductance et de capacités.

C.2. Mesures de 10 MHz à 100 MHz - E<sup>\*</sup> mètre HF

Comme son nom l'indique le dispositif est identique à celui du paragraphe l.c.  $\checkmark$  dans son principe. Dans sa réalisation, il se distingue par un ensemble de mesure à connexions ultra-courtes, ce qui permet de le considérer comme localisé jusqu'à 100 MHz.

On a toujours : (A27)

$$\frac{G_{m}}{\omega} = C_{1}(V_{1}ch - V_{1}v)$$

Il a été tracé pour chaque self, la valeur de la fréquence de résonance pour des valeurs connues de  $C_m$ . La précision de cette mesure est assez faible.

– Dés que  ${\tt G}_{\!_{\rm m}}/\,\omega\,$  augmente, la résonance est moins nette.

- Faute d'une mesure au fréquencemètre, la fréquence est lue au générateur : lecture peu précise et sujette à caution, l'impédance de charge du générateur pouvant varier notablement. En effet, pour avoir une tension d'entrée suffisante sur l'appareil de mesure, l'atténuateur chargé d'éviter les réactions de la charge sur le générateur est au maximum de 6 dB, ce qui est relativement faible.

## Passage aux valeurs G<sub>x</sub> et C<sub>x</sub>

Le calcul graphique est ici particulièrement commode. On utilise un abaque cartésien classique : courbes u et v = Cte en fonction de g et b avec, rappelons le :

$$\frac{Y}{Y_c} = y = g + jb = \operatorname{coth}(u + jv)$$
(A29)

Or :

 $y_{x} = \operatorname{coth}(u_{x} + jv_{x}) ) )$   $y_{m} = \operatorname{coth}(u_{x} + j(v_{x} + \beta \ell) )$ (A30)

Sur l'abaque on passe donc du point représentatif de  $y_m$  à  $y_x$  par un simple déplacement, à u constant pour une variation de v égale à  $\beta e$ . On en déduit  $g_x$  et  $b_x$  d'où  $G_x$  et  $C_x$ .

Remarque - du fait de la standardisation des appareillages la distance  $\ell$ ne peut prendre que deux valeurs différentes. On peut, pour chacune de ces valeurs, faire correspondre à chaque self une courbe donnant directement  $\boldsymbol{\xi}_{v}$  en fonction de la fréquence de résonance.

#### C.3. Fréquences supérieures à 100 MHz

#### C.3.a) Appareillage

C'est une ligne de mesure de T.O.S. en mode T.E.M. coaxial.

Un étalonnage préalable donne à toutes fréquences, les positions des minima de tension pour lesquels l'impédance dans le plan d'entrée de la cellule est purement réelle.

- l' pour un court-circuit
- l, pour un circuit ouvert

#### C.3.b) Fréquences comprises entre 100 MHz et 400 MHz

On relève la position  $\ell$  du minimum de tension avec la cellule en place, ainsi que la largeur de courbe **t**al au double du minimum (détection quadratique).

| On en déduit u et v | $v = \beta (\boldsymbol{\ell}_{m} - \boldsymbol{\ell}_{o}) + \boldsymbol{\pi}/2$ | ) | (A31) |
|---------------------|--|---|-------|
|                     | sh u = sin $\beta \Delta \ell$   | Ś | (     |

Ce qui permet d'obtenir g et b : g + jb = coth(u + jv)

$$b = \frac{-\sin 2 v}{\cosh 2u - \cos 2 v}$$
 (A32)  $g = \frac{\sinh 2u}{\cosh 2u - \cos 2 v}$  (A33)

#### C.3.c) Fréquences comprises entre 400 MHz et 4000MHz

On a vu au paragraphe B.3 (calcul de  $\epsilon$ ) pourquoi les mesures dans cette bande sont limitées aux longueurs de cellule égales à n  $\lambda'/2$ . On procède par approximations successives de la fréquence pour juxtaposer le minimum mesuré avec  $\ell$ .

On a alors B directement ; pour mesurer  $g_x$  , on a les relations -S > 3

| sin pal | = 5   | sh u                                    | ) |  |       |
|---------|-------|---|---|--|-------|
| g. = 0  | oth u | 1 · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | ) |  | (A34) |
|         |       |   |   |  |       |
|         |       |   |   |  |       |

-s. < 3

(A35)



Nos premières mesures, destinées à éclairer la partie H.F. des spectres du sable humide avaient été effectuées à fréquence fixe et température ambiante, l'élément variable étant la hauteur h' de produit dans la cellule.

#### C.4.a)Appareillage

C'est un banc en guide d'onde rectangulaire.



Figure 54

#### C.4.b)Méthode de mesure

Elle est basée sur le même principe que les mesures précédentes. Choix de h' pour que l'admittance d'entrée de la cellule ait la phase d'un circuit ouvert. La cellule étant ici court-circuitée à l'extrémité, on a alors :

$$h' = (2n + I) \qquad \lambda'_{\alpha}/4$$

- 94 -

Les relations donnant A et B sont identiques à celles utilisée en-dessous de 4 GHz.

$$B = \frac{\lambda g}{\lambda^{t} g}$$

$$\frac{A}{B} = \frac{\arg th (g/B)}{(2u + 1)} \pi / 2$$

g est obtenu par l'une des relations (A34) (A35) ou (A35')

Les valeurs obtenues à partir des relations (A2) sont les composantes S' et S'' d'un  $\ensuremath{\varepsilon_{\rm v}}$  fictif.

En effet l'onde ne se propage plus en TEM mais en  $\rm TE_{O1},$  la longueur d'onde dans le guide est  $\lambda_{_{O}}$  avec :

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda_c^2} + \frac{1}{\lambda_g^2}$$
(A36)

 $\lambda_c$  longueur d'onde de coupure du mode de propagation dans le guide considéré.

On en déduit : 
$$\xi^{i} = \zeta^{i}(I - d) + d$$
 )  
 $\xi^{ii} = \zeta^{ii}(I - d)$  )  
 $d = (\frac{\lambda}{\lambda c})^{2}$  ) (A37)

Remarque - une méthode identique a été utilisée à 24 et à 36GHz.

#### C.4.c)Mesures sur l'argile et les sables argileux

La mise en oeuvre expérimentale de la technique de mesure décrite ci-dessus était assez délicate, les variations de h'étant obtenues simplement par additions manuelles, ce qui nécessitait un certain doigté et rendait la mesure assez longue. Le laboratoire utilise maintenant un banc de mesure à fréquence variable en guide rectangulaire, schématisé ci-dessus.



Figure 55

- 95 -

La cellule court-circuitée a une hauteur fixe h : 3 ou 5 cm. La fréquence f pour laquelle h =  $(2n + I) \lambda_q^{\prime}/4$  correspond à un minimum de S, soit, pour une énergie incidente donnée  $E_i$  à un minimum de  $E_r$  énergie réfléchie par le dioptre d'entrée de la cellule. Le coupleur directif permettant de détecter un signal proportionnel à  $E_r$ ; on effectue la mesure à la fréquence f où ce signal est minimum.

La mesure donne  $\frac{E_r}{E_i}$ 

On en tire par abaque

 $S = \varphi(\frac{E_{r}}{E_{i}})$  $\varepsilon^{\dagger} = \varphi(f)$  $B = \varphi(f)$ 

g, puis A et  $\pmb{\xi}$  sont obtenus respectivement à l'aide des formules (A34 - A35 - A 35' et  $^{\rm X}$  A2, A 37).

D'utilisation commode cet appareillage a malheureusement une gamme de mesure assez limitée en  $\boldsymbol{\xi}$ ", la précision obtenue diminuant très rapidement lorsque S augmente au-delà de 2.

#### Annexe 2) Régulation thermique

• Pour la cellule isolée elle est nécessaire car le téflon a un coefficient de dilatation important et C<sub>p I</sub> peut varier avec la température ambiante. Ces variations restent faibles mais peuvent être gênantes.

La cellule est donc maintenue à 25° par une bague chauffante à résistance électrique commandée par une régulation à thermistance.

**b**) Le même dispositif est utilisé pour les cellules de mesure de l'argile avec température supérieure à 25°.

Aux températures inférieures on réalise manuellement l'équilibre thermique entre de l'azote vaporisé dans un DEWAR et un chauffage incorporé dans la bague support à forte impédance thermique où est logée la cellule.

L'utilisation de la cellule isolée dans de bonnes conditions à des températures supérieures à l'ambiant, nécessiterait l'incorporation dans l'électrode centrale d'un dispositif de chauffage annexe de faible encombrement, muni d'un contrôle à thermistance permettant une régulation manuelle à l° ou 2° près, pour éviter de trop importants gradients de température entre les électrodes qui ne sont pas munies de transitions thermiques. La régulation fine resterait assurée par bague chauffante externe.

### BIBLIOGRAPHIE

1. BARRIOL (J), WEISSBECKER(A) - C. R. Acad. Scien. Fr., 1964, t. 259 p. 2.831 - Thèse Doct. d'Etat - Paris 1961 2. BRIANT 3. BROT (P.C) - Thèse Doct. d'Etat - Paris 1957 4. CONSTANT (E) - Thèse Doct. d'Etat - Lille 1962 5. CREMERS (A), LAUDELOUT (H) - J. Chim. Phys. - Oct. 1965 - p. 1155-1162 6. DESCARPENTRIES (M) - Rapport IFP n° 8.894 7. EYRING -The theory of rate processes 8. FONTAINE (J), CHAPOTON (A) - XIIth. Coll. Ampère, Bordeaux, Sept. 1963 North Holland Pub. Co. - Amsterdam 1964 9. FRAISSARD (J), IMELIK (B) - Bull. Soc. Chim. Fr.- 1963 - p. 1710-1713 10. FREYMAN (R), SOUTIF (M) - La spectroscopie hertzienne appliquée à la Chimie - Dunod - 1960 11. GLARUM (S.H) - J. Chem. Phys. U.S.A. - 1960 - 33, p. 1371 12. VON HIPPEL (A.R.) - Dielectrics and waves. Wiley-Chapman - 1954 13. JACQUIN (C) - Rapport IFP n° 8 280 - mars 1963 14. JOURNEL (G) - D.E.S. - Lille - 1958 15. KLOPOCKI (A) - D.E.S. - Lille - 1963 16. LEBRUN (A) -Thèse Doct. d'Etat - 1954 17. LEBRUN (A) -Rapport D.G.R.S.T. 62.FR.107, rapport interne IREL - 64-1 Thèse Doct. Ing. - Lille - 1964 18. MARTY (M) -19. MORINEAU (Y) - Mécanisme de polar. élect. en T.B.F. -Rapport IFP n° 10.046 - Oct. 1963



20. PAQUET (J) - Onde électrique - Sept. 1964- p. 940-950

21. PONCELET (G), JELLI - Caract. Semicond. de la Montmorillonite et de la poudre de verre hydratée - Rapport annuel 1962-63 -Lab. Chim. Minér. de l'Inst. Agro. de l'Univ. de Louvain-(Belgique)

22. SCHOUTHEER (J.L) - D.E.S - Lille - 1963

23. SILLARS (R.W) - J. of the Inst. of Elect. Eng. 80 - 1937 - p. 378

24. SIMANDOUX (P) - Rapport IFP n° 7.198 - mars 1962

25. SIMANDOUX (P) - Colloque A.R.T.F.P. - IFP n° 8.490 - 1963

26. SIMANDOUX (P) - Rapport IFP n° 7.596 - juin 1962

27. SIMANDOUX (P) - Thèse Doct. Ing. - Lille - 1963

28. SIXOU (P) - Thèse Doct. d'Etat - Paris - 1965

29. WACRENIER (J.M) - Mémoire Ingénieur C.N.A.M. - Lille - 1965

30. Rapport commun "FORAGE PRODUCTION" - rapport IFP n° 6.701
31. BROT (C), MAGAT (M), Mme REINISCH (L) - Kolloid Z. 134- 2/3, 101 - 1953

32. YOSIDA - Study on deposited snow -Inst. of low temperature - Hokkaido - 1958

33. LIANG TSE YU - J. Phys. - T. 24 - mai 1963 - p. 338

34. NORRISH - Manner of swelling of montmorillonite -Nature 6 février 1954 - p. 256-257

