

b u u 2 0 2 0 2 2 1

50376
1972
213

DIPLOME D'ETUDES APPROFONDIES

DE SCIENCES PHYSIQUES

Option : ELECTRONIQUE

sur l'étude de la mouillabilité des corps poreux
par les méthodes de relaxation nucléaire.



par **P. GELIN**

Maître ès sciences

LILLE, le 10 Juillet 1972

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE.1. ETUDE DE LA MOUILLABILITE DES CORPS POREUX PAR LES METHODES DE RELAXATION NUCLEAIRE

I. La relaxation nucleaire

- 1) La relaxation spin reseau
- 2) La relaxation spin spin

II Application a l'etude de la mouillabilite des corps poreux

- 1) Influence de la structure
- 2) Influence des centres paramagnetiques de surface
- 3) Homogeneité et heterogeneité des surfaces
- 4) Conclusion

CHAPITRE.II APPAREILLAGE ET METHODES DE MESURES

I. METHODE DE REGIME PERMANENT

- 1) Description
- 2) Fonctionnement
- 3) Caracteristiques
- 4) Performances et utilisation

II Methode de regime transitoire

- 1) Description
- 2) Fonctionnement
- 3) Caracteristiques
- 4) Performances et utilisation

CHAPITRE.III RESULTATS EXPERIMENTAUX

I. Les echantillons

- 1) L'adsorbant
- 2) Les adsorbats

II Resultats

- 1) Mesures
- 2) Commentaires

CONCLUSION

I N T R O D U C T I O N

oooooooooooooooooooo

Si l'étude des propriétés d'adsorption des corps microporeux du type zéolithes, gels de silice, aluminés activés etc... ont fait depuis très longtemps l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques au moyen des méthodes les plus diverses, les corps poreux, du fait de leur profonde ressemblance avec les milieux naturels, restent un domaine de recherche presque exclusivement réservé à la prospection et à l'exploitation pétrolière.

En effet, pour la récupération secondaire du pétrole brut imbibant la roche, on utilise généralement la technique dite de "water injection" qui consiste, comme son nom l'indique, à injecter de l'eau sous pression dans la nappe aquifère d'un gisement de façon à faire sortir par le puit principal le maximum de pétrole brut. Le rendement de cette opération dépend de ce que l'on appelle la mouillabilité de la roche.

Bien que ce paramètre soit le plus souvent utilisé de manière empirique et approximative, on peut dire qu'un solide est mouillable à un fluide si une partie du fluide est capable d'adhérer sur le solide (1)

Cette notion de mouillabilité est très importante dans la prospection du pétrole car il est bien évident que si la roche est mouillable à l'huile, le rendement de la technique "water injection" sera faible car une grande partie du pétrole brut restera au fond du gisement. Par contre, si la roche est mouillable à l'eau on peut alors espérer un bon rendement de la technique employée et c'est généralement le cas. Cependant, il a été montré que dans le cas d'une roche préférentiellement mouillable à l'eau, il y avait intérêt à réaliser dans une première phase une inversion de mouillabilité, pour rendre la roche mouillable à l'huile et de revenir, dans une seconde phase, à une mouillabilité à l'eau ; le rendement de l'opération "water injection" se trouve alors grandement amélioré.

L'étude de la mouillabilité des roches s'effectue généralement à partir de la mesure de l'angle de contact(2) s'il existe à l'interface du solide, du liquide et de l'air. Lorsque l'angle de contact est nul, c'est alors que la mouillabilité est la plus élevée et sa mesure peut s'effectuer par les méthodes classiques d'adsorption (isotherme d'adsorption, microcalorimétrie etc...)

Les mesures de mouillabilité par adsorption présentent cependant l'inconvénient d'être longues et délicates. De plus, elles ne sont applicables qu'avec des liquides ayant une tension de vapeur assez grande aux températures des expériences et des liquides ayant une surface d'adsorption suffisante. Ce n'est pas toujours le cas des milieux poreux en général.

Les mesures de relaxation nucléaire, qui ont déjà apporté des informations sur l'état des molécules adsorbées dans les corps microporeux (3), peuvent permettre d'atteindre la mouillabilité d'un milieu poreux en général ; cette possibilité a été entrevue par BROWN en 1956 (4).

Notre travail a consisté cette année à acquérir la maîtrise de nos méthodes de mesures et à vérifier les idées de base de l'article de BROWN, en vue d'une étude plus complète et plus systématique.

Dans un premier chapitre, nous rappelons brièvement les informations qu'il est possible de tirer sur la dynamique moléculaire d'un fluide en contact d'une surface à partir des mesures de relaxation nucléaire.

Le second chapitre est consacré à la description de notre appareillage et de nos méthodes des mesures.

Enfin, dans un troisième chapitre, nous rendrons compte de nos premiers résultats expérimentaux.

CHAPITRE I

ETUDE DE LA MOUILLABILITE DES CORPS POREUX PAR LES METHODES DE RELAXATION NUCLEAIRE.

L'utilisation des méthodes de relaxation nucléaire pour mesurer la mouillabilité est basée sur le fait que les surfaces d'un milieu poreux contribuent efficacement à la relaxation du ou des fluides dans ses pores.

I - LA RELAXATION NUCLEAIRE

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire peut être décrit comme l'absorption par un système de spins, d'énergie électromagnétique fournie par un générateur de fréquence convenable. Les signaux observés dans de telles expériences dépendent de deux processus : celui de l'établissement de l'équilibre du système de spins avec son environnement (relaxation spin-réseau) et celui de l'établissement de l'équilibre entre les spins eux-mêmes (relaxation spin - spin).

1° La relaxation spin-réseau

Elle est caractérisée par le temps T_1 au bout duquel le système est en équilibre thermique avec le réseau. C'est aussi la constante de temps du retour à l'équilibre de la composante M_z parallèle au champ directeur H_0 , de l'aimantation M_0 du système après une perturbation.

2° La relaxation spin - spin

Elle se mesure par le temps T_2 au bout duquel les spins sont en équilibre entre eux. T_2 peut être également défini comme la constante de temps de la disparition de la composante M_x de M_0 , perpendiculaire au champ directeur H_0 , après une perturbation qui l'a créée.

II - APPLICATION A L'ETUDE DE LA MOUILLABILITE DES CORPS POREUX

Les temps de relaxation nucléaire sont caractéristiques des interactions entre les spins et leur environnement (T_1) et entre les spins eux-mêmes (T_2). Puisque ces interactions sont très sensibles aux mouvements de ces spins au sein de la matière condensée, il est donc possible d'étudier par ces méthodes le comportement dynamique d'un fluide au contact d'une surface.

La plupart des corps poreux sont formés de canaux et de pores de tailles différents et peuvent contenir des centres paramagnétiques. De plus ces surfaces peuvent suivant le cas, être considérées comme homogènes ou hétérogènes au point de vue adsorption. Tous les paramètres que nous venons d'énumérer influent sur la relaxation d'un fluide (adsorbat) au contact d'une surface (adsorbant).

1° Influence de la structure

Dans les pores d'un corps poreux, les molécules adsorbées, ont des mobilités variables. La théorie de BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND (5) nous enseigne que lorsque la viscosité d'un fluide augmente la relaxation augmente également ; il est donc possible que la viscosité du fluide au voisinage de la surface, soit suffisante pour entraîner une relaxation importante de celui-ci. Si c'est le cas, on doit espérer que la viscosité du fluide au contact d'une surface augmente plus vite si ce fluide mouille la surface.

BLOEMBERGEN, PURCELL et POUND assimilent la molécule à une sphère rigide de rayon a placée dans un milieu de viscosité η et calculent les temps de relaxation en supposant les interactions du type dipôle-dipôle. A une fréquence de travail donnée, ces temps de relaxation dépendent différemment du paramètre Z défini comme étant le temps de corrélation de rotation de la molécule. La variation de Z avec la température est liée à celle du coefficient de diffusion D :

$$Z = \frac{a^2}{6D}$$

et par suite à celle de la viscosité du fluide puisque :

$$D = \frac{kT}{6 \pi a \eta}$$

où k est la constante de Boltzmann et T la température absolue du fluide.

Une étude en température du comportement des temps de relaxation permet en général de préciser si la relaxation est principalement due à l'interaction dipolaire entre les spins de la molécule adsorbée sauf si bien sûr on s'écarte un peu trop du modèle molécule - sphère rigide.

2° Influence des centres paramagnétiques de surface

Les centres paramagnétiques de surfaces créent des champs magnétiques locaux très intenses au voisinage de celles-ci. Ces champs agissent très efficacement sur la relaxation de l'adsorbat. Les centres paramagnétiques qui sont des ions ou des molécules, peuvent être présentés, soit à l'état d'impuretés soit en tant qu'élément de l'adsorbant. Là encore, dans les deux cas, leurs effets sur la mouillabilité sont évidents : une surface mouillable à l'huile pourra être recouverte d'une couche d'hydrocarbure empêchant les molécules d'eau d'approcher la zone d'influence des centres paramagnétiques superficiels. La détection de ces centres peut s'effectuer à partir des mesures de la relaxation nucléaire des noyaux de l'adsorbant (6) ; en particulier la relaxation longitudinale est beaucoup plus efficace en présence d'impuretés paramagnétiques, en comparaison de celle observée pour un solide très pur.

Les mesures de relaxation nucléaires sur l'adsorbat nous renseignent également sur la présence d'impuretés paramagnétiques superficielles (7) ; à condition de se limiter à quelques couches en contact avec la surface, un temps de relaxation spin réseau indépendant de la température peut s'interpréter comme la conséquence d'une interaction dipolaire avec des centres paramagnétiques aux temps de relaxation électronique très courts et indépendants de la température. Les méthodes de résonance paramagnétiques électroniques sont aussi d'une grande utilité pour la détection des centres paramagnétiques de surface.

3° - Homogénéité et hétérogénéité des surfaces.

Si le fluide mouille une surface, celle-ci peut être considérée comme homogène au point de vue adsorption. Il sera alors possible de définir pour le fluide situé dans un pore, une phase de surface, constituée par le fluide adsorbé et une phase de volume caractérisant le fluide libre.

Au contraire, si le fluide ne mouille que partiellement la surface, celle-ci devra être considérée comme hétérogène et la phase de surface ne sera plus qu'une succession de sites distincts d'adsorption.

Dans les deux cas, si les molécules d'adsorbat, du fait de la diffusion, peuvent s'échanger entre phases ou entre sites, les signaux de RMN qui ne permettent que l'observation globale de tout l'adsorbat ne seront pas simples ; il y aura une superposition des signaux et les mesures en seront compliquées.

Malgré la puissance de la théorie de ZIMMERMAN et BRITTIN (9) régissant les échanges dans les systèmes à multiphasés adaptée, au cas des surfaces homogènes par TORREY, KORRINGA, SEEVERS et UEBERSFELD (10) et au cas des surfaces hétérogènes par THOMPSON, KREBS et RESING (11), l'interprétation des mesures de relaxation nucléaire sur l'adsorbat reste souvent difficile. Dans de nombreux cas néanmoins, les variations des résultats avec la température et le taux de recouvrement de la surface par l'adsorbat permet de conclure quant à la nature de celle-ci.

4° Conclusions

Comme nous venons de le voir, la température sera un paramètre important dans notre étude de la mouillabilité des corps poreux. De plus, il nous faudra disposer d'une méthode de mesure des temps de relaxation pouvant être appliquée dans une gamme très étendue.

CHAPITRE II

oooooooooooooooooooo

APPAREILLAGE ET METHODE DE MESURES

Nous disposons actuellement au laboratoire de deux méthodes de mesure des temps de relaxation nucléaire.

- Une méthode de régime permanent du type "large bande" permettant à partir d'enregistrements spectraux classiques d'atteindre avec précision des temps de relaxation inférieurs à 10^{-4} sec. Cette méthode permettra d'étudier les structures solides comme l'absorbant ou l'absorbat fortement fixé

- Une méthode de régime transitoire connue dans la littérature sous le nom de "Passage adiabatique rapide (PAR) autorisant la mesure directe des temps de relaxation supérieurs à 50 ms. Le PAR nous renseignera sur la dynamique moléculaire de l'absorbat.

I - METHODE DE REGIME PERMANENT

1° - Description

C'est un spectromètre du type "large bande" utilisant le dispositif classique de BLOCH dont le schéma de principe est visible sur la figure (2). Sur cette figure, le champ magnétique directeur H_0 suivant l'axe Oz est produit par un aimant permanent.

Un générateur HF centré sur la fréquence ($\omega_0 = \gamma H_0$) de LARMOR des protons dans le champ magnétique H_0 , délivre à travers deux bobines en position de Helmholtz d'axe O_x un champ excitateur H_1 de niveau réglable

Les signaux sont recueillis dans une bobine d'axe Oy et leur observation nécessite une exploration lente et linéaire entre $H_0 - \Delta H$ et $H_0 + \Delta H$ produite par un générateur TBF de dent de scie à travers deux bobines d'axe Oz fixées chacune sur les pôles de l'aimant et approximativement en position de Helmholtz.

2° - Fonctionnement

Le schéma synoptique de l'appareil est représenté figure(1). On remarque sur ce schéma les deux possibilités de fonctionnement du spectromètre.

a) Observation directe

Dans le cas de signaux importants, le signal reçu dans la bobine est amplifié détecté et envoyé directement sur une table traçante ou sur l'oscilloscope de mise au point.

FIG:1 - SCHEMA SYNOPTIQUE DU MONTAGE.

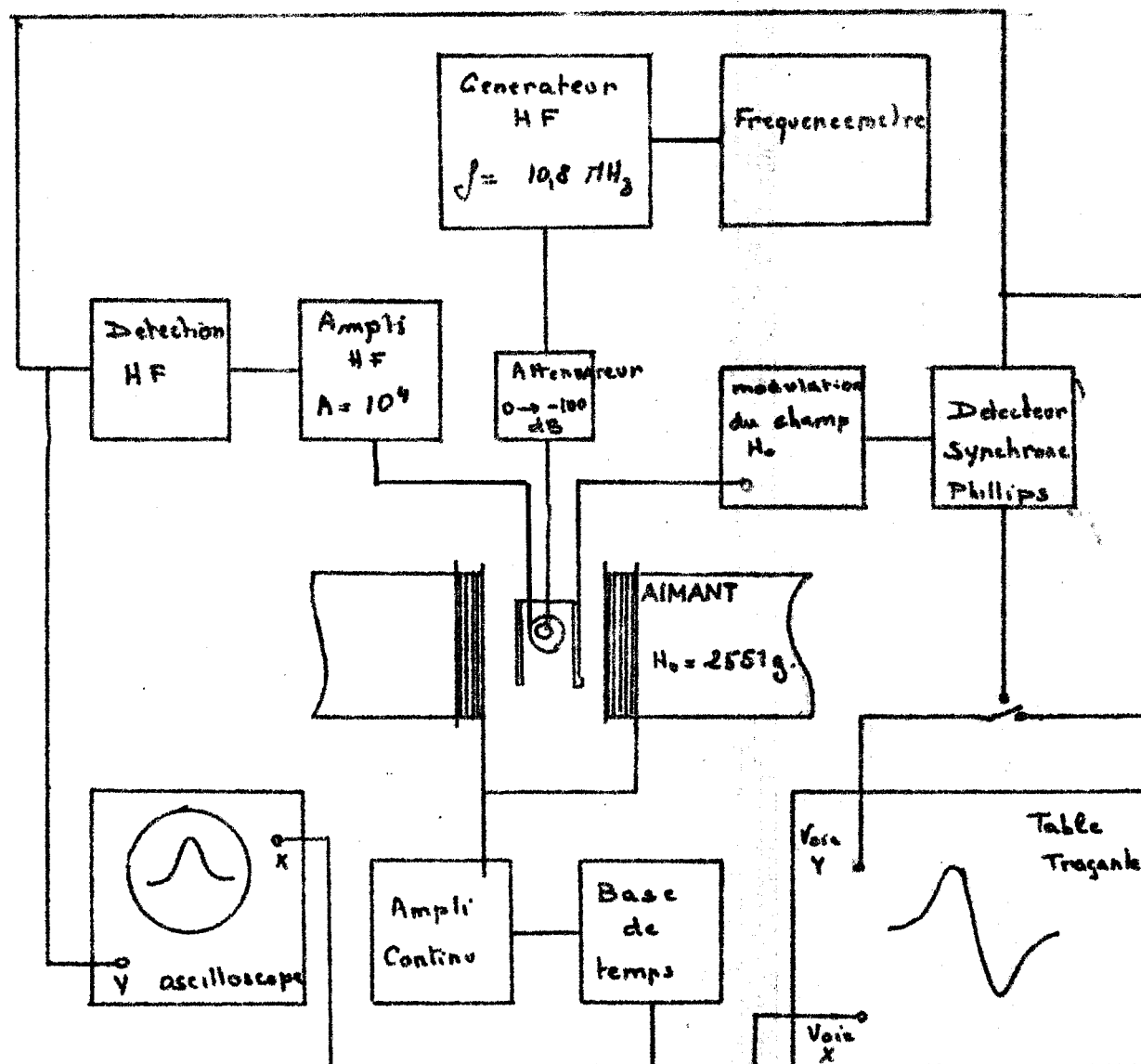
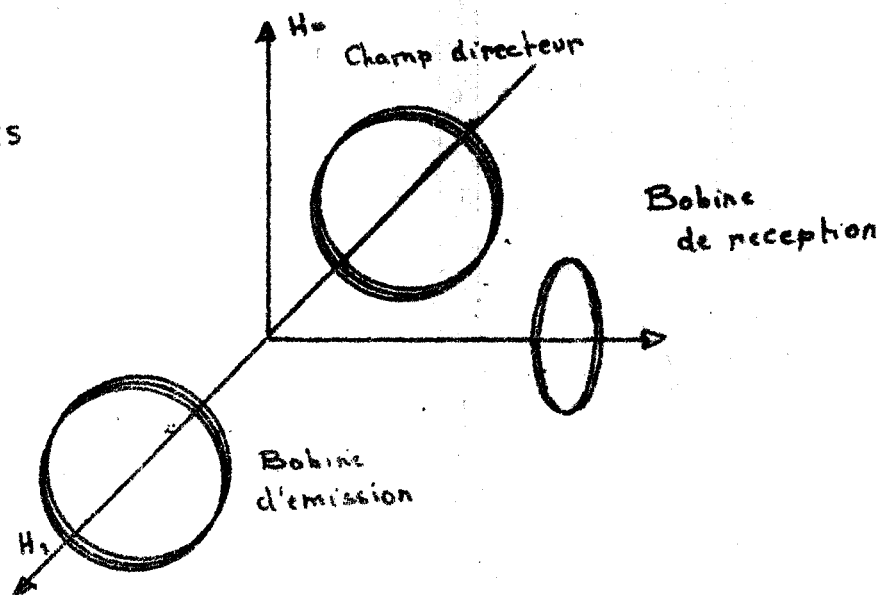


FIG:2
DISPOSITIF DE
BOBINES CROISEES



b) Modulation BF

Dans le cas de faibles signaux noyés dans le bruit on superpose au champ directeur H_0 par l'intermédiaire de deux bobines de même axe un champ sinusoïdal $H_1 \cos \omega_1 t$ de basse fréquence ω_1 de façon à recueillir après amplification et après détection HF un signal sinusoïdal BF dont l'amplitude est proportionnelle en chaque point à la pente de la courbe observée directement.

Un détecteur synchrone permet alors d'améliorer considérablement le rapport signal sur bruit et les signaux dérivés observés sont alors enregistrés sur table traçante.

3° Caractéristiques

a) Le champ directeur

La valeur du champ magnétique au centre de l'entrefer de l'aimant permanent type Alleward est

$$H_0 = 2551 \pm 0,25 \text{ gauss.}$$

b) L'excitation

Le générateur radiofréquence émet à $10,8 \text{ MHz}$ et peut produire un champ H_1 d'amplitude maximum de $0,4 \text{ gauss}$.

c) La réception

La tension aux bornes de la bobine de réception est amplifiée environ 10^6 fois par l'observation directe.

Pour l'enregistrement des signaux dérivés, le gain est variable et peut atteindre 10^8

d) Le balayage lent

Le champ lentement variable de période $2 \leq T \leq 2500 \text{ s}$ nécessaire à l'observation des signaux a au maximum la valeur crête $\Delta H = 38 \text{ gauss}$

e) La modulation BF

Sa fréquence est de 32 Hz et son amplitude varie entre 0 et 12 gauss crête

4° Performance et utilisation

a) Limitation

La limite de notre spectromètre est principalement fixée par l'inhomogénéité importante ΔH_0 du champ directeur qui est de l'ordre de $0,5 \text{ gauss/cm}^3$

La largeur des raies observée en champ directeur inhomogène en supposant une distribution Lorentzienne des fréquences de Larmor pour tout l'échantillon s'écrit :

$$\Delta H = \frac{2}{\gamma} \left[\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} (1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2} \right] \quad \text{ou} \quad T_+ = \frac{2}{\gamma \Delta H_0} \quad \text{est un}$$

temps associé à l'inhomogénéité.

T_1 et T_2 sont respectivement les temps de relaxation longitudinal de transversal de l'échantillon ; γ le rapport gyromagnétique.

Les courbes ΔH en fonction de H_1 sont représentées figure (4) dans 3 cas : le cas 1 correspond à une largeur de raie en champ homogène supérieure à la largeur de l'inhomogénéité ; dans le cas 2 la largeur de raie en champ homogène est inférieure à la largeur de l'inhomogénéité ; Le cas 3 est un cas intermédiaire .

Nous voyons immédiatement que nous ne pouvons mesurer que des temps de relaxation inférieurs à $T_+ = 10^{-3}s$

D'autre part, comparons l'évolution en fonction de H_1 des signaux obtenus en régime permanent en champ homogène :

$$\text{dispersion } u = \frac{\gamma H_1 T_2^2 M_0 \delta H(t)}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\delta H(t))^2}$$

$$\text{absorption } v = \frac{\gamma H_1 T_2^2 M_0}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 + T_2^2 (\delta H(t))^2}$$

et en champ inhomogène :

$$\text{dispersion } u = \frac{\gamma H_1 M_0}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \times \frac{T_2 T_+}{T_2' + T_+} \times \frac{1}{1 + (\gamma \delta H(t) T_0)^2}$$

$$\text{absorption } v = \frac{\gamma H_1 M_0}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \times \frac{T_2' T_+}{T_2' + T_+} \times \frac{1}{1 + (\gamma \delta H(t) T_0)^2}$$

$$\text{avec } T_2' = \frac{T_2}{(1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2)^{1/2}} \quad \text{et } T_0 \quad \text{tel que } \frac{1}{T_0} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_+}$$

Les courbes $v = f(H_1)$ et $u = f(H_1)$ sont représentées figure (3) dans 2 cas :

Le cas 1 correspond à une largeur de raie en champ homogène supérieure à la largeur de l'inhomogénéité.

le cas 2 correspond à une largeur de raie en champ homogène inférieure à la largeur de l'inhomogénéité.

Nous remarquons très vite l'impuissance de la méthode pour les échantillons à temps de relaxation longs pour lesquels seule la dispersion est observable, l'absorption disparaissant complètement.

Les informations physiques sur les mouvements des molécules que l'on tire de ces courbes sont très réduites : la largeur de la dispersion est masquée par l'inhomogénéité et l'absence de l'absorption ne permet pas d'atteindre le second moment (13).

Fig: 3

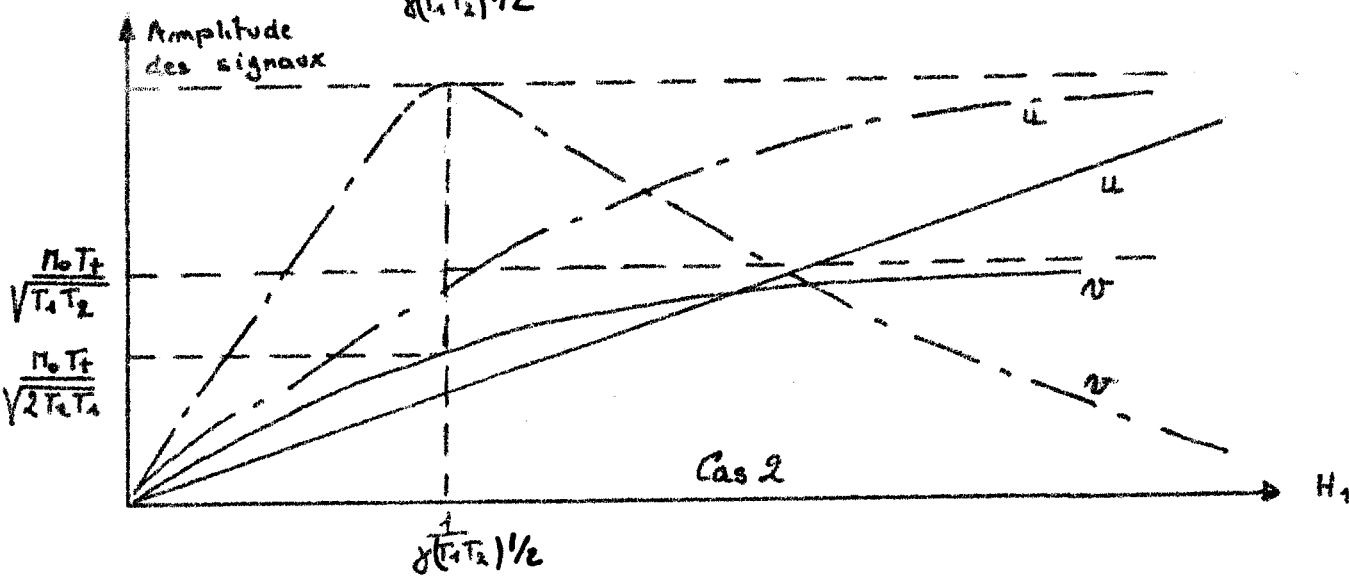
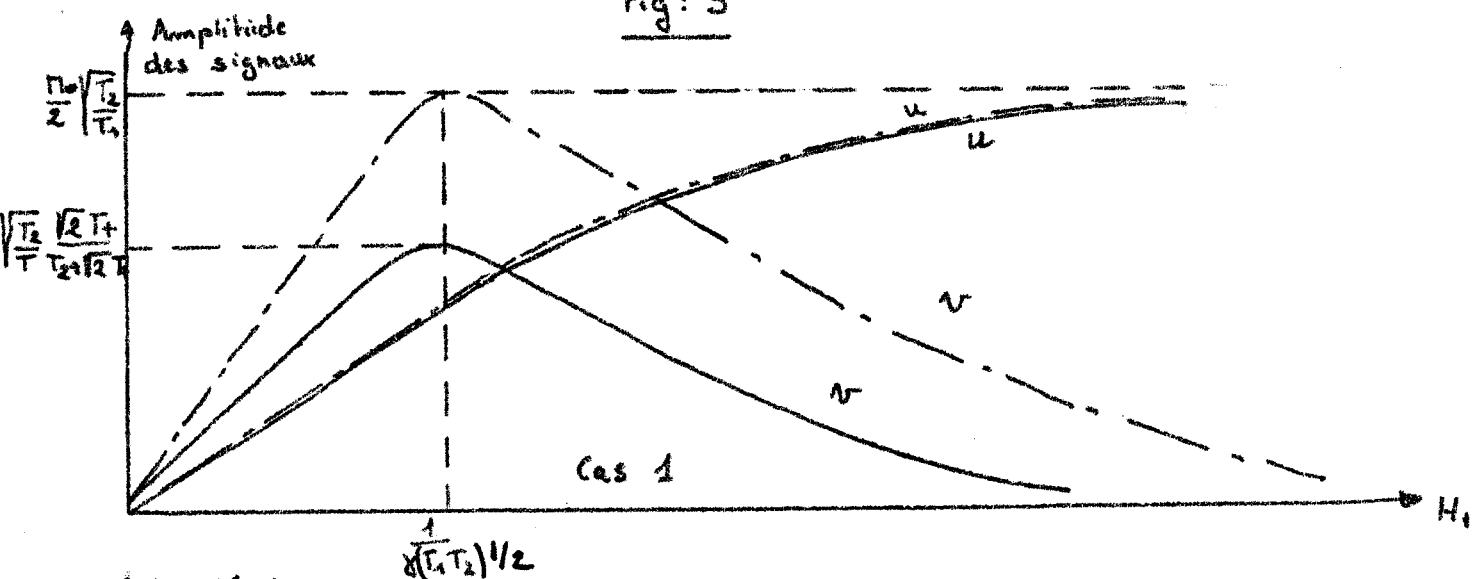
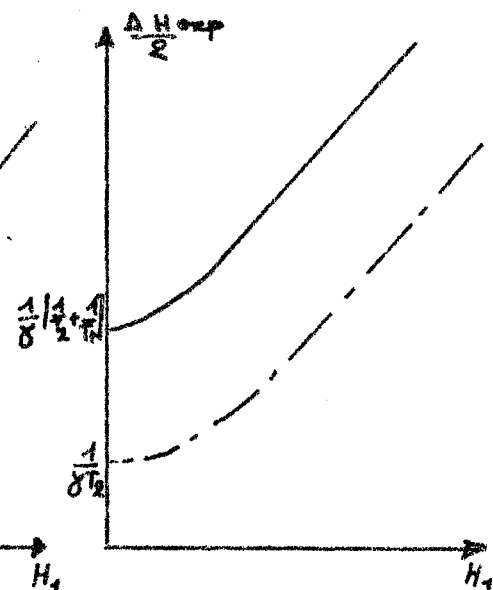
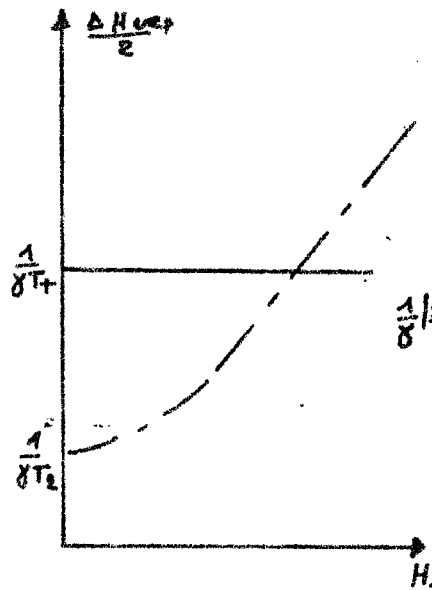
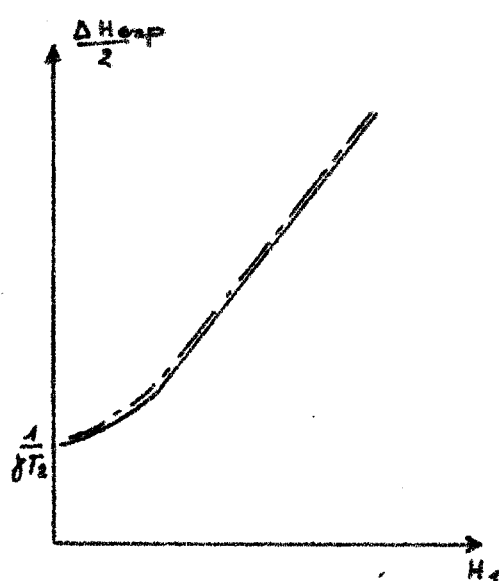


Fig: 4



b) Utilisation

Nous utiliserons cette méthode de mesure des temps de relaxation pour des échantillons dont la largeur de raie naturelle sera toujours très supérieure à l'inhomogénéité du champ directeur (cas du nylon par exemple).

En pareil cas, il y a néanmoins quelques précautions à prendre.

α) Choix du niveau d'excitation H_1

Sur la figure (4) nous voyons que plus H_1 est faible plus la largeur des signaux tend vers $\Delta H = \frac{2}{\delta T_2}$ mais en contre partie

l'amplitude diminue. Si H_1 est élevé nous risquons de saturer trop l'absorption. Le compromis consiste donc à se placer avant la limite de saturation obtenue pour $H_1 = \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}}$

afin d'éviter un élargissement radiofréquence prohibitif.

β) Réglage de la tension de fuite (14)

Il existe en l'absence de signal, une tension induite aux bornes de la bobine de réception par couplage avec les bobines d'excitation. Cette tension dite de "fuite" minimisée par réglage mécanique et par compensation électronique, pour éviter la saturation des étages de réception, sert dans la méthode de BLOCH de porteuse du signal.

Nous allons voir que le niveau de cette tension de fuite est un paramètre important qu'il est nécessaire d'ajuster avant chaque expérience.

Pour fixer l'amplitude de la tension de fuite, par rapport au signal il est nécessaire de partir de l'expression donnant la forme du signal observé en régime permanent:

$$M_y = u \sin \omega_0 t + v \cos \omega_0 t$$

On recueille également dans la bobine de réception la tension de fuite $v_f \cos(\omega_0 t + \varphi)$. Lors de la résonance la composante M_y de l'aimantation induit une tension kM_y . Le signal total observé aux bornes de la bobine de réception qui s'écrit $V_s = V_s \cos(\omega_0 t + \varphi) + ku \sin \omega t + kv \cos \omega t$ a pour module :

$$V_s = \sqrt{(kv)^2 + 2vf \cos \varphi \cdot kv + v_f^2 + 2vf \sin \varphi \cdot ku + (ku)^2}$$

Notre système de compensation de la tension de fuite nous permet de réaliser plusieurs cas expérimentaux.

Cas 1 : $\varphi = 0$

Le module du signal résultant a pour expression

$$V_s = \sqrt{(kv)^2 + vf^2 + 2vf(kv) + (ku)^2} = (vf + kv) \sqrt{1 + \frac{(ku)^2}{(kv+vf)^2}}$$

- Si $V_f \gg ku$ et kv alors : $V_s \approx vf + kv$

Nous obtenons après détection un signal proportionnel à l'absorption v .

- Si $V_f \approx ku$ et kv , nous observons une forme de courbe voisine de la forme d'absorption généralement élargie à mi-hauteur.

Cas 2 : $\varphi = \frac{\pi}{2}$

Le module du signal résultant possède alors l'expression :

$$V_s = \sqrt{(ku)^2 + vf^2 + 2vfk u + kv^2} = (vf + ku) \sqrt{1 + \frac{(kv)^2}{(ku + vf)^2}}$$

- si $V_f \gg ku$ et kv alors : $V_s \approx vf + ku$

Le signal détecté est maintenant proportionnel à la dispersion u

- Si $V_f \approx ku + kv$ le signal observé a une forme très particulière voisine de la dispersion.

En conclusion nous veillerons à ce que la condition :

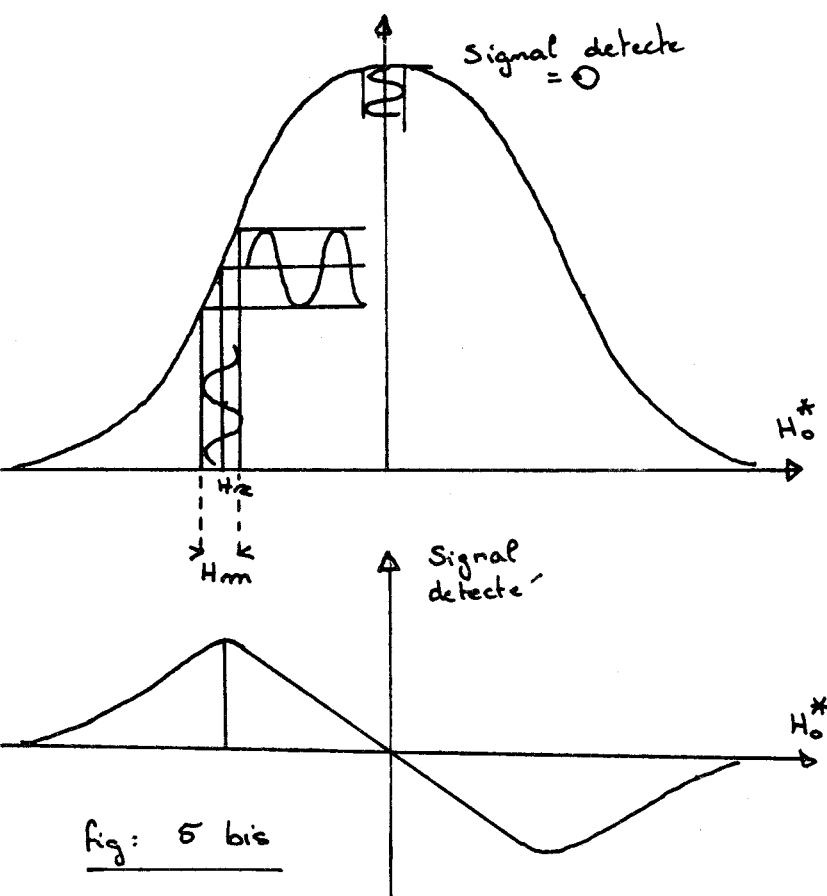
$vf \gg ku$ et kv soit toujours réalisée.

c) Réglage de la durée de balayage

Le régime permanent impose un temps de passage sur la raie très supérieur aux temps de relaxation de l'échantillon. Un balayage trop rapide déforme les signaux. La durée du balayage dépend donc essentiellement de l'échantillon à étudier.

d) Réglage de la modulation basse fréquence (15)

Si l'amplitude de ce balayage est petite par rapport à la largeur de la raie observée le signal détecté est proportionnel à cette amplitude et à la valeur de la dérivée $\frac{dy}{dH}$ de la raie $y(H)$ observée directement.



L'explication graphique ci-contre fig (5b) rend compte de ce résultat. Elle est néanmoins trop simpliste car il est aussi nécessaire d'imposer la condition $\omega_m T_2$ et $\omega_m T_1 \ll 1$

sur la fréquence de modulation.

Les expériences montrent que pour une amplitude crête à crête égale au dixième de la largeur de raie, le signal ainsi dérivé ne subit aucune déformation: fig (5).

e) Mesure des temps de relaxation du nylon

Nous avons mesuré à l'aide de notre méthode les temps de relaxation du nylon

Une étude en fonction de H_1 des amplitudes maximum de l'absorption et de la dispersion (figure 6) et de la largeur des raies (figure 7) nous permet de mesurer correctement les 2 temps de relaxation du nylon.

La courbe $V_{\max} = f(H_1)$ passe par un maximum pour

$$H_1 = \frac{1}{\gamma \sqrt{T_1 T_2}} \quad \text{qui est appelé limite de saturation ; pour cette valeur}$$

du champ radiofréquence, la largeur des courbes mesurée ΔH est reliée à la largeur de raie vraie ΔH_v par l'expression

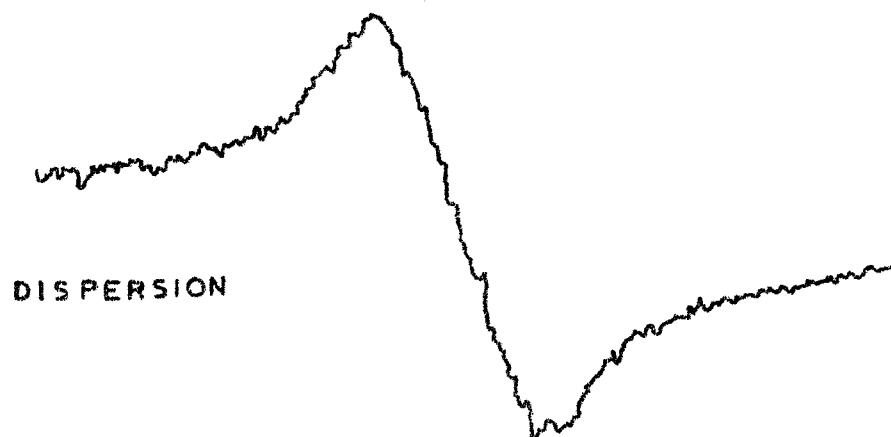
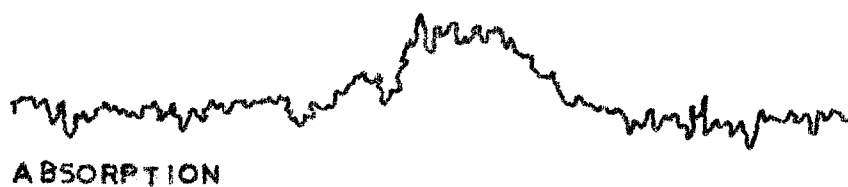
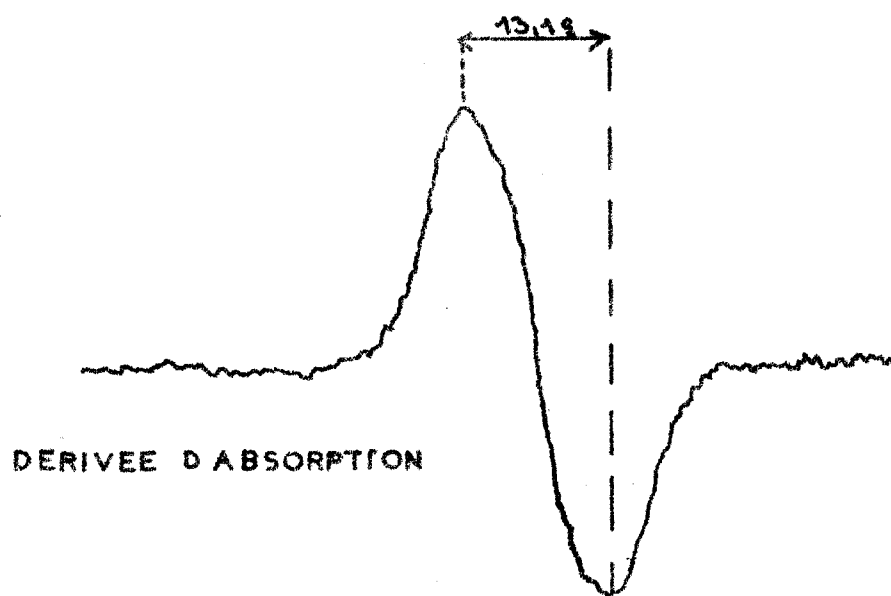
$$\Delta H = \Delta H_v \sqrt{2}. \quad \text{Des valeurs de } \Delta H_v \text{ et de la limite de saturation}$$

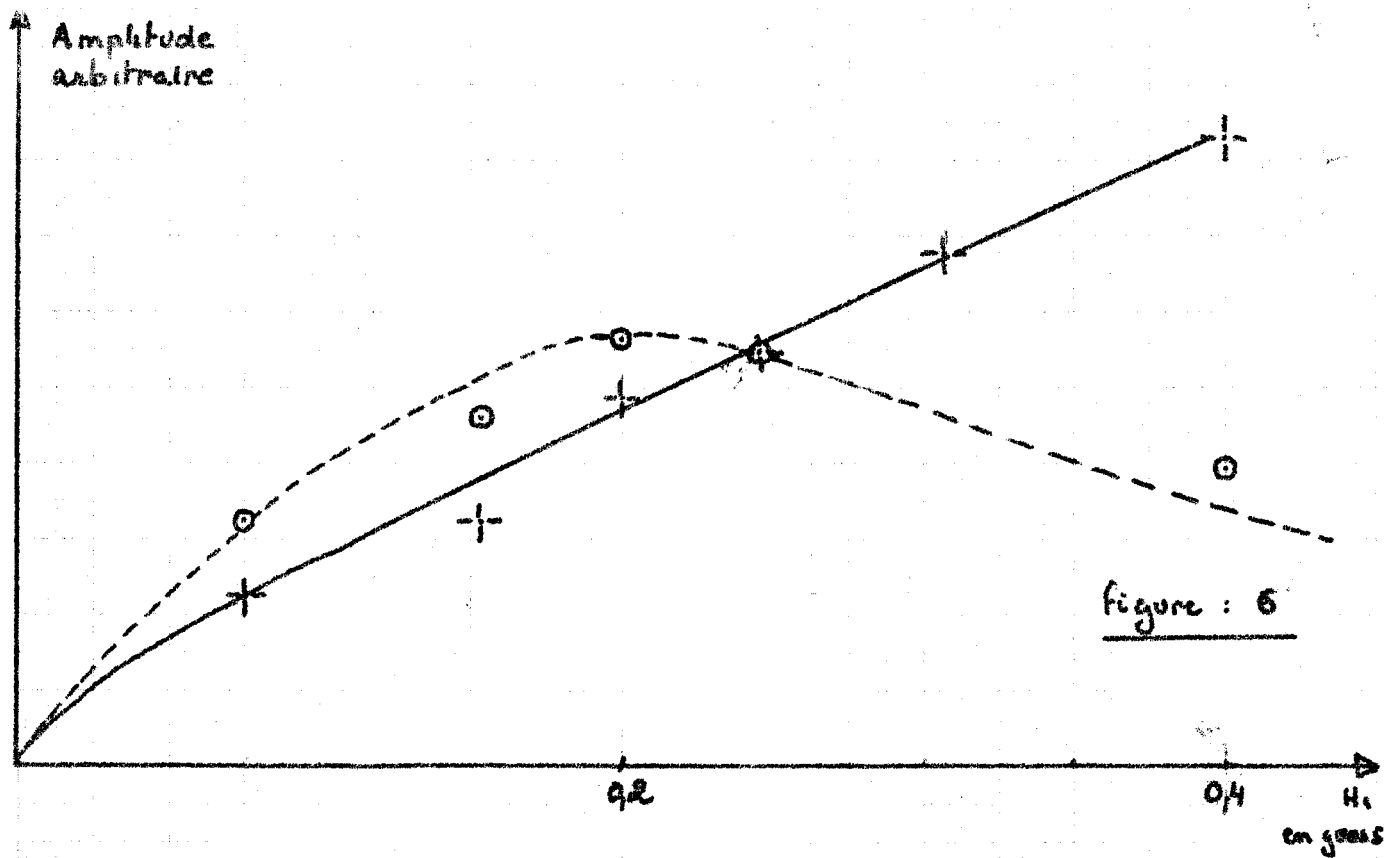
on déduit pour le nylon : $T_2 = 7,4 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$

$$T_1 = 4,75 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$$

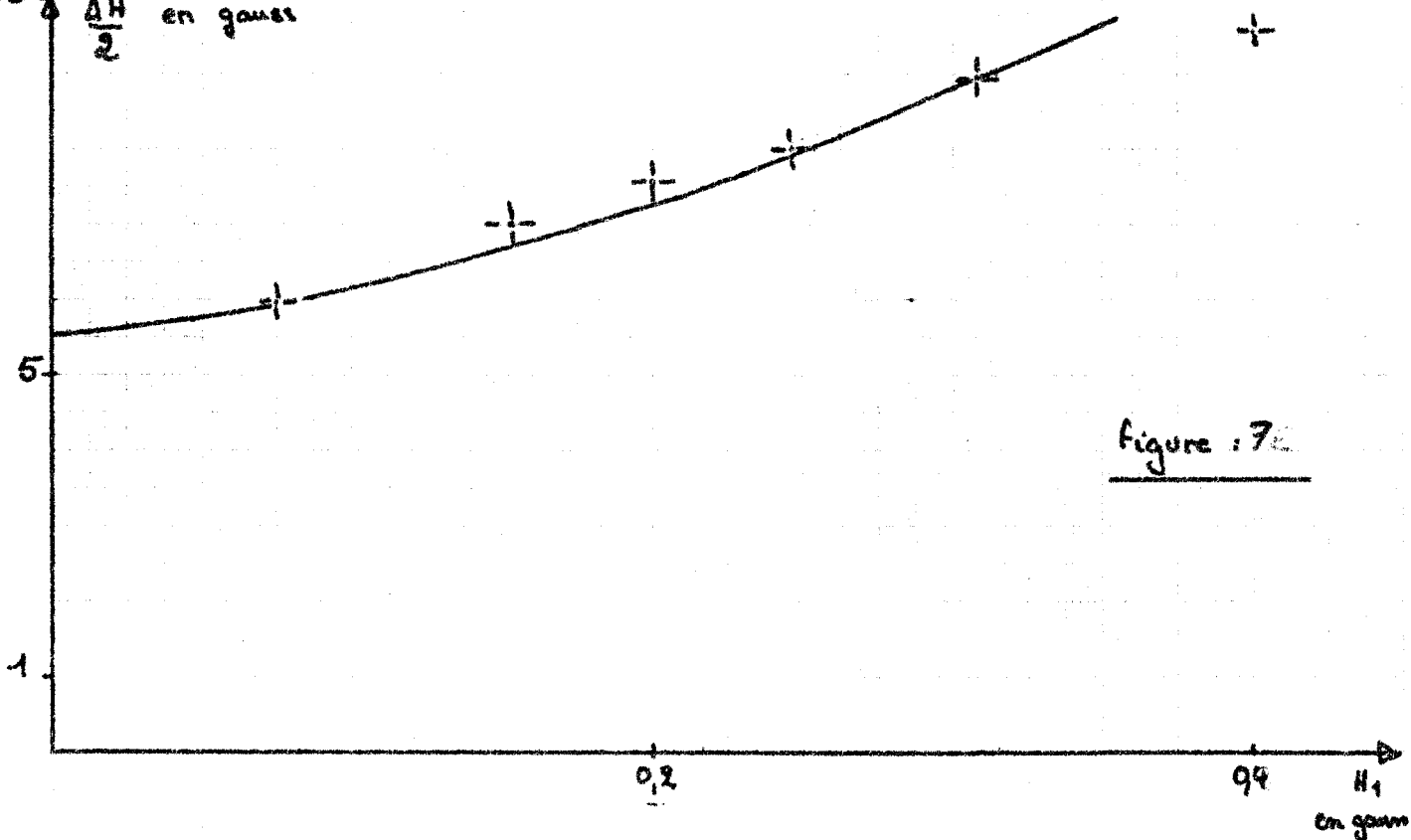
NYLON

figure : 5





$10 \delta \frac{\Delta H}{2}$ en gauss



Etude du Nylon

II METHODE DE REGIME TRANSITOIRE

oooooooooooooooooooooooooooooooooooo

1° - DESCRIPTION

Le passage adiabatique rapide s'apparente beaucoup à la méthode des "échos de spin" car elle permet de réorienter l'aimantation d'équilibre $\vec{M}_0 = \chi \vec{H}_0$ de sa position parallèle au champ directeur $\vec{H}_0$ vers une position perpendiculaire ou antiparallèle et, autorise la mesure directe des temps de relaxation en s'affranchissant de l'inhomogénéité du champ directeur.

Contrairement à la méthode des échos de spin où les réorientations de l'aimantation sont obtenus en imposant certaines conditions au champ radiofréquence, le PAR s'obtient en faisant varier brutalement le balayage en champ à travers la zone de résonance

A condition de respecter la double inégalité :

$$\frac{1}{T_1}, \frac{1}{T_2} \ll \frac{1}{H_1} \frac{dH_0^*}{dt} \ll \gamma H_1$$

ou H_0^* est le champ instantané suivant O_z

$$H_0^* = H_0 + \Delta H(t)$$

et H_1 est l'amplitude du champ radiofréquence dont la pulsation est telle que $\omega_0 = \gamma H_0$;

L'aimantation suit instantanément le champ magnétique efficace dans le référentiel tournant sans être influencée par la relaxation.

- MESURE DU TEMPS DE RELAXATION LONGITUDINAL T_1

Les différentes phases de la mesure sont déterminées par les variations imposées au champ directeur figure (8). La figure (9) représente les positions successives du champ efficace H_{eff} et de l'aimantation aux temps :

$$t_2 + t_1/2, t_2, t_3, t_4 + t_3/2 \quad \text{dans le référentiel tournant.}$$

Le passage par la résonance ($H_0^* - H_0 = 0$) se produit à l'instant $t = \frac{t_1 + t_2}{2}$. A cet instant, l'aimantation transversale

est M_0 (fig 9, 2).

A la fin du passage, c'est-à-dire à $t = t_2$ l'aimantation se retrouve dans une position antiparallèle au champ directeur fig (9 - b) et : $M_z(t_2) = -M_0$

La relaxation agissant, par $t_3 > t_2$, $M_z(t)$ devient alors (fig. 9, c) :

$$M_z(t_3) = M_0 (1 - 2 \exp -(T_3 - T_2) / T_1)$$

Donc, si à $t = t_3$ nous recommençons un passage en sens inverse, ce nouveau passage par la résonance $\left(t = \frac{t_4 + t_3}{2}\right)$ sera caractérisé par l'aimantation transversale $-M_z(t_3)$ (fig. 9,d).

DE l'évolution de $M_z(t)$, on déduit directement T_1 (fig 10)

MESURE DU TEMPS DE RELAXATION TRANSVERSAL T_2

Les phases de la mesure sont déterminées par la variation du champ directeur H_0 figure (11).

Au temps t_1 l'aimantation est suivant Oz et vaut M_0

Au temps t_2 l'aimantation est perpendiculaire à Oz et vaut M_0

Cet état n'étant pas un état d'équilibre, la résolution des équations de BLOCH avec l'hypothèse d'une forte saturation radiofréquence

$$\gamma H_1 T_1 \gg 1$$

$$\gamma H_1 T_2 \gg 1$$

conduit à l'expression de l'aimantation transversale dans le référentiel tournant

$$M_x' = M_0 e^{-t/T_2}$$

dont l'observation donne directement T_2 figure (12)

2° - Fonctionnement

Le schéma synoptique du spectromètre est représenté sur la figure (13) ; nous utilisons pratiquement le même appareillage que celui nécessaire à l'observation directe des signaux en régime Permanent.

L'enregistrement des courbes s'effectue sur oscilloscope à mémoire dans la phase de mise au point, sur photographie dans la phase de mesure.

3° - Caractéristiques

a) Le champ directeur

C'est le même champ magnétique que celui utilisé dans la méthode de régime permanent $H_0 = 2551 \pm 0,25$ gauss.

b) L'excitation

Le générateur produit un champ H_1 de 10,3 MHz suffisant supérieur à l'inhomogénéité du champ H_0 et répondant à la condition de passage rapide.

c) La réception est également identique mis à part la suppression de l'ensemble filtrage après détection qui augmentait les temps de réponse de l'appareil.

d) Le balayage trapézoïdal du champ directeur fig(18) permet de répéter des doubles passages pour différentes durées $t_2 - t_3$. Des intervalles de temps T entre chaque double passage doivent être supérieurs à plusieurs fois T_1

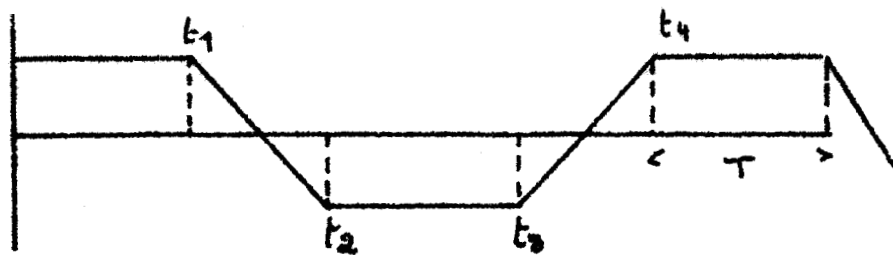


Figure: 8

Figure: 9

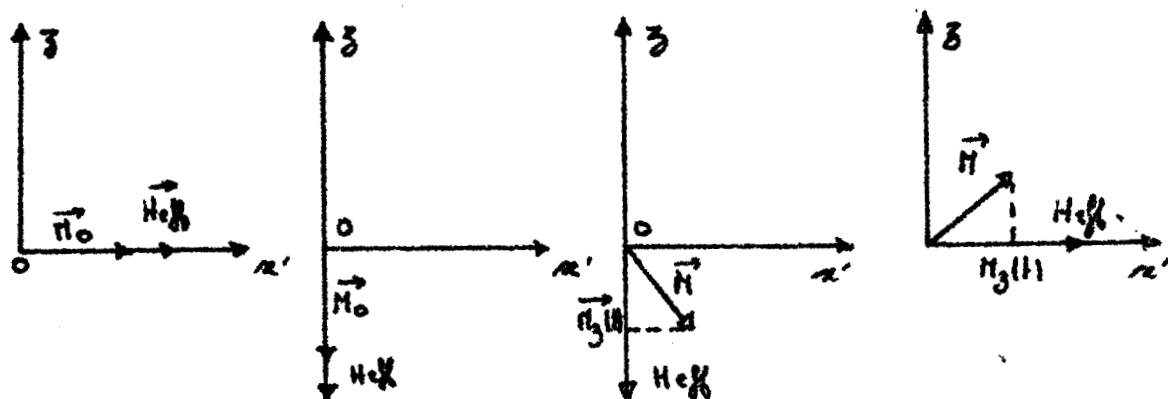


Figure: 10

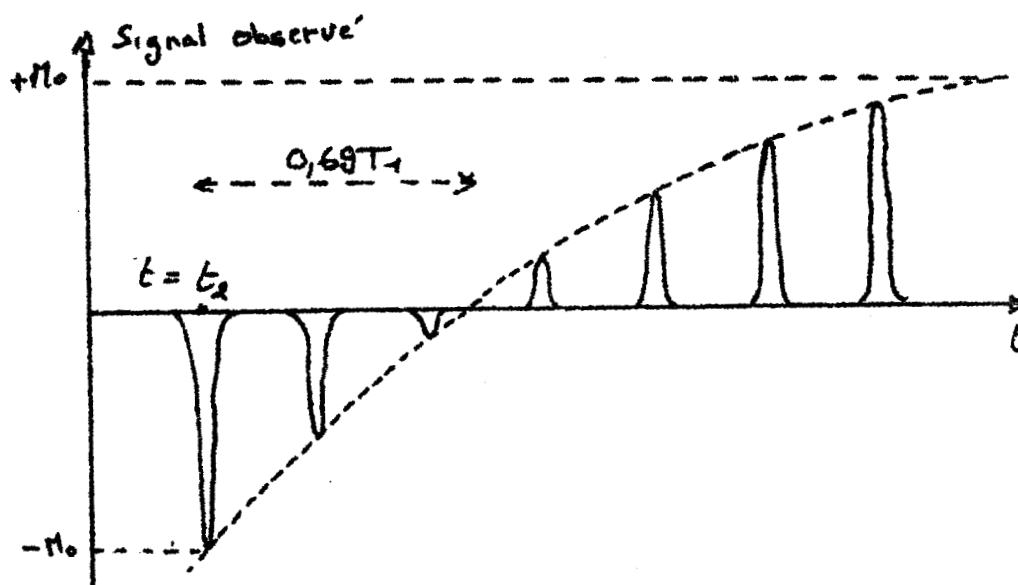


Photo: 1

$M_3(t)$

(0,5 sec/carreau)

Photo: 2 (0,2 sec/carreau)

$0.69 T_1$

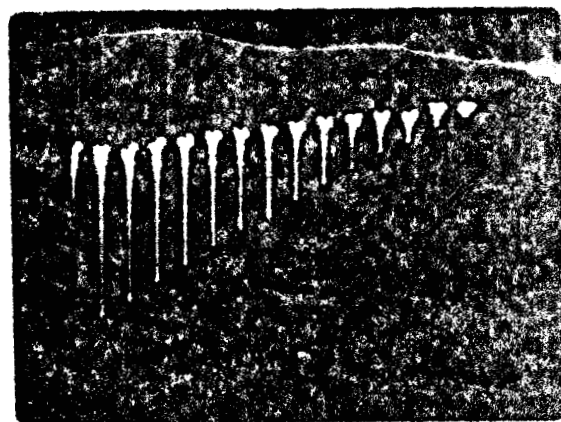
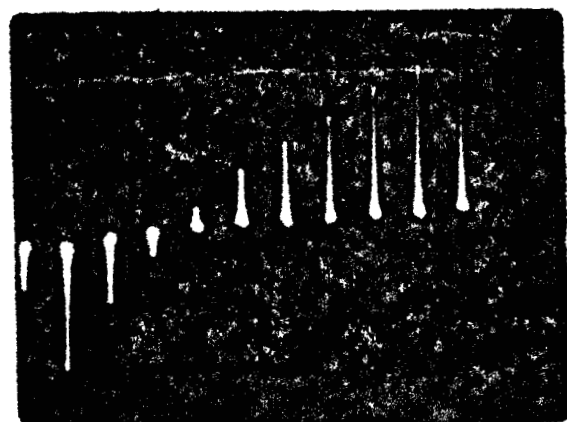


fig: 11

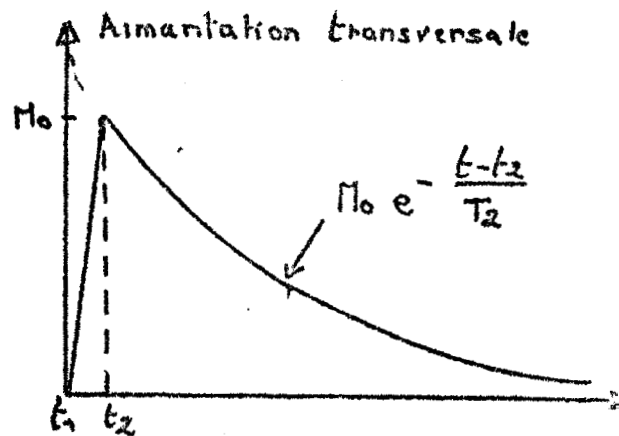
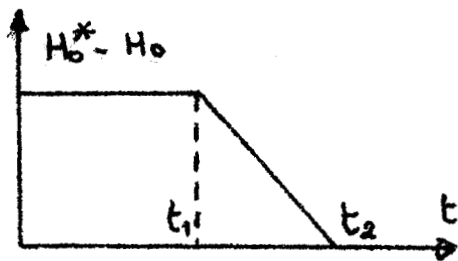


Figure : 12

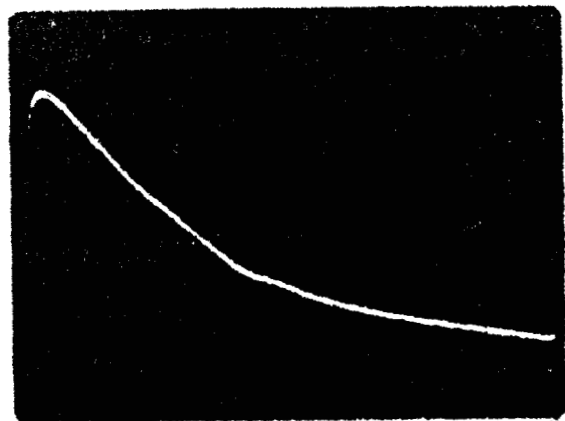


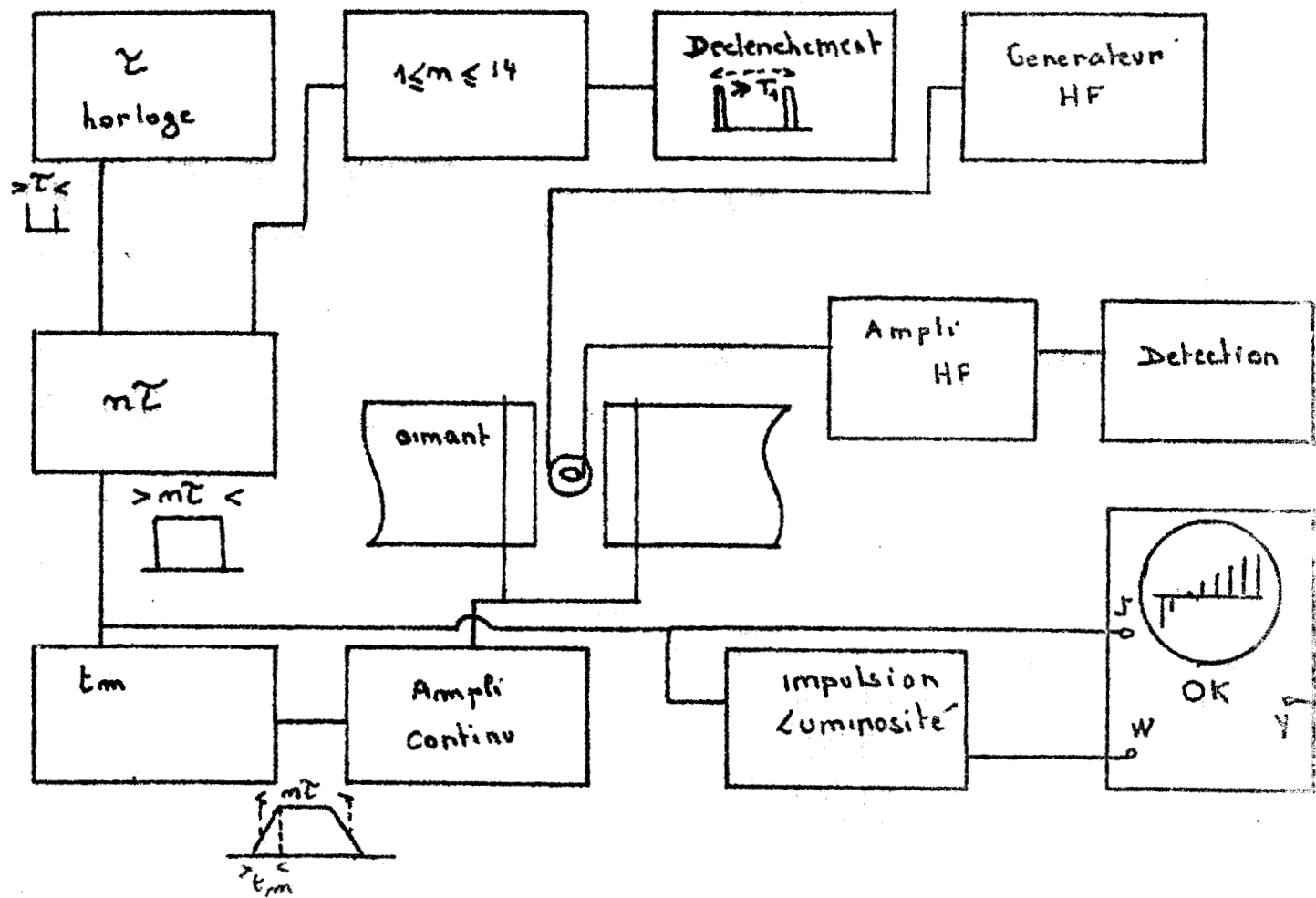
Photo 3

Mesure de T_2

$\left\{ \begin{array}{l} 0,5 \text{ V / carreau} \\ 0,5 \text{ sec / carreau} \end{array} \right.$

Figure 13

Schema synoptique du montage



4° - Performance et limitation

Bien que la condition de renversement de l'aimantation par PAR semble à première vue indépendante de l'inhomogénéité du champ H_0 , un examen plus approfondi montre que ce renversement n'a pas lieu si la largeur de raie en champ inhomogène de l'échantillon à étudier ΔH est telle que $\Delta H \gg H_1$ (18)

L'amplitude maximum du champ radiofréquence H_1 étant fixée à 0,4 gauss, nous ne pourrions mesurer par cette méthode que des temps de relaxation supérieurs à quelques millisecondes.

5° - Application à la mesure des temps de relaxation de l'eau

Des photos 1, 2 et 3 nous déduisons les temps de relaxation de l'eau à 20°C

$$T_1 = 2,3s$$

$$T_2 = 1,7s$$

III - DISPOSITIF PERMETTANT DE FAIRE VARIER LA TEMPERATURE.

Notre dispositif de montée et de descente en température est constitué par une circulation d'azote.

Les échanges thermiques sont réalisés par un serpentin en cuivre baignant dans un dewar d'azote liquide pour obtenir les basses températures. Pour les hautes températures, ce serpentin est entouré par des tresses chauffantes.

La régulation en température est réalisée à 3°C près par le débit du courant gazeux ; son efficacité étant contrôlée par un thermocouple cu-const placé au niveau de l'échantillon.

Ce dispositif permet de faire varier la température entre - 150° C et 100°C

CHAPITRE III

oooooooooooooooooooo

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous rendons compte dans ce chapitre de nos premières observations. Celles-ci ont été faites en utilisant la méthode du P.A.R. et se rapportent principalement aux propriétés des fluides libres et absorbés à la température ambiante.

I - LES ECHANTILLONS

1) L'adsorbant

C'est une céramique désignée sous le nom de P 10-C fournie par l'Institut Français du Pétrole. Les diamètres des pores en présence se situent entre 7 et 11 microns. Le facteur de remplissage en volume de ce corps poreux est de l'ordre de 26 %

Ce solide est porté préalablement à 400°C pour éliminer son humidité naturelle ; par la méthode de régime permanent on ne décèle aucun signal de résonance de protons pouvant appartenir à ce solide. Par contre, le spectre RPE révèle la présence de centres paramagnétiques.

2) Les adsorbats

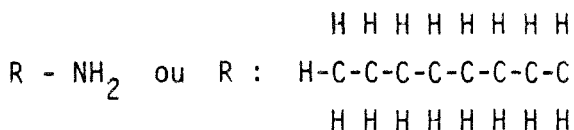
Les adsorbats étudiés sont respectivement

- l'eau
- l'Octylamine $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$
- l'Hexane $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

et les mélanges à 50 % en volume,

eau + hexane
eau + octylamine

L'Octylamine est une huile soluble amine primaire (19) contenue à l'état de traces dans le pétrole brut dont la formule générale est :



Cette substance possède la propriété de former un film hydrophobe à la surface des roches qui sont généralement hydrophiles. Le groupe primaire amine NH_2 est physiquement adsorbé par le solide, alors que la partie R reste pointée normalement à la surface et procure l'affinité à la phase hydrocarbure.

II - RESULTATS

1) Mesures

Le tableau ci-dessous regroupe nos résultats :

adsorbant	adsorbat	relaxation nucléaire	T liquide libre	T ₁ liquide adsorbé	figure
céramique P-10-C	eau	exponentielle	2,3 s		14
	octylamine	exponentielle	1,15 s	0,13 sec	14 et 15
	Hexane	exponentielle	1,5 s		15
	octylamine + hexane	exponentielle	0,85 sec		15
	octylamine + eau	non exponentielle		0,075 sec	14

2) Commentaires

L'étude de la relaxation longitudinale en fonction du temps des divers liquides libres nous a permis de distinguer les affinités respectives des deux mélanges

- eau + octylamine
- Hexane + octylamine

Le mélange Hexane + octylamine semble se comporter comme une solution parfaite (20) que l'on obtient généralement lorsque les constituants sont chimiquement très semblables (affinité de l'octylamine à la phase hydrocarbure).

Par contre, la relaxation non exponentielle du mélange eau+octylamine nous montre l'existence d'un phénomène d'adsorption à la surface des liquides qui se traduit pour ce mélange, par une émulsion. Le fait qu'après un temps relativement long, nous retrouvons la relaxation de l'octylamine ($T_1 = 1,25s$) laisse supposer qu'au sein du mélange le liquide dispersé est l'eau ($T_1 = 0,3$ sec). La mesure des conductivités du mélange et de ses constituants confirme le fait que l'émulsion obtenue est du type eau dans l'huile

eau	0,2	Ω/m
octylamine	$0,9 \cdot 10^{-3}$	Ω/m
eau+octylamine	$7 \cdot 10^{-3}$	Ω/m

Nous réservons nos commentaires sur nos mesures de la relaxation nucléaire des fluides adsorbés car nos résultats sont encore trop fragmentaires. Ceux-ci se heurtent encore à certaines difficultés expérimentales. En particulier, lorsque nous contrôlerons parfaitement la formation des films d'adsorption (22), nous pourrions envisager l'étude quantitative systématique de la mouillabilité des corps poreux schématisés au chapitre I

amplitude
du signal

FIGURE : 14

x Octylamine

• eau

o Octylamine + eau
(émulsion d'eau dans l'huile)

t en Sec

0,5

1

1,5

2

2,5

3

amplitude
du signal

FIGURE : 15

x Octylamine

• Hexane

o Octylamine + hexane,

t en sec

1

2

3

C O N C L U S I O N

Les méthodes de relaxation nucléaire doivent permettre d'étudier quantitativement et systématiquement la mouillabilité des corps poreux. Les techniques d'observation s'apparentent beaucoup à celles rencontrées dans l'étude des phénomènes d'adsorption dans les structures microporeuses. Elles se particularisent cependant par la présence simultanée d'au moins deux fluides en contact avec les surfaces au lieu d'un seul, dans le cas général.

Notre travail a consisté cette année à construire un spectromètre spécialement adopté à l'observation de la relaxation nucléaire des systèmes adsorbant adsorbat.

En outre, nous avons cherché à définir et à contrôler les paramètres expérimentaux qu'il est nécessaire de maîtriser pour mener à bien cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) G. EMSCHWILLER Cours de chimie Physique chap:39 tome 2 PUF
- (2) T. BRIANT , L. CUIEC Colloque ARTEP. Mai 1971 communication n° 14
ref. IFP n° 19213
- (3) J. COHEN ADDAD These doct d etat GRENOBLE (1967)
- (4) R. S. BROWN et I. FATT, Trans. AIME 207, 262 (1956)
- (5) N. BLOEMBERGEN, R. M. PURCELL, R. W. POUND Phys Rev 73, 679 (1948)
- (6) A. ABRAHAM Les Principes du Magnetisme Nucleaire PUF Paris (1961)
- (7) P. TABOURIER These 3^e Cycle Lille (1972)
- (8) H. WINKLER Z. Naturforsch 16 a, 780, (1961)
- (9) J. R. ZIMMERMAN et W. F. BRITTIN Journal Phys Chem, 61, 1328 (1957)
- (10) T. TORREY K. KORRINGA S. SEEVERS et U. EBERSFELD
Phys. Rev. Letters 3, 418 (1959)
- (11) T. THOMPSON K. KREBS et R. RESING J Phys Chem 68, 1961 (1964)
- (12) J. CITERNE Cours specifiques AEA Lille (1972)
- (13) J. H. VAN VLECK Phys Rev 74, 1168 (1948)
- (14) R. GABILLARD CERN PS RGB 9, rapport interne
- (15) P. CORNAZ These doct. Lausanne (1966)
- (16) J. G. POWLES Proc. Phys. Soc. London 71, 497-500, (1958)
- (17) H. C. TORREY Phys. Rev. 76, 1059 (1949)
- (18) D. C. ALLION C. P. SLICHTER Phys. Rev. 137, A 235 (1965)
- (19) M. MUGAN SPE (1963)
- (20) G. EMSCHWILLER Cours de chimie physique Chapitre:22
Tome:2 PUF

