



**HAL**  
open science

# Microstructure observation and statistic modeling of composites dielectric properties

Anthony Le Coent

► **To cite this version:**

Anthony Le Coent. Microstructure observation and statistic modeling of composites dielectric properties. Mathematics [math]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1995. English. NNT : . pastel-00005000

**HAL Id: pastel-00005000**

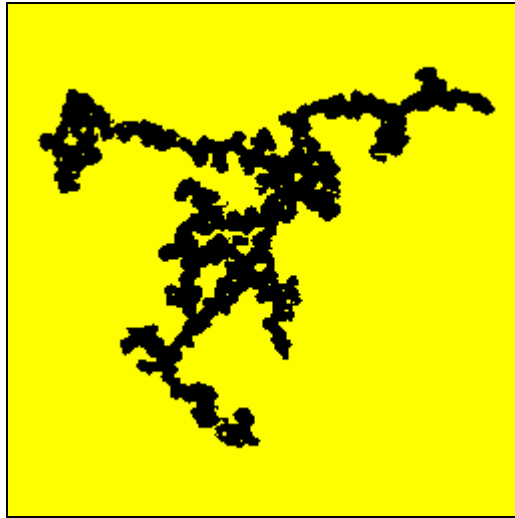
**<https://pastel.hal.science/pastel-00005000>**

Submitted on 9 Apr 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES ET  
MODELISATION STATISTIQUE  
DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE COMPOSITES**



---

**Thèse présentée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris  
pour obtenir le titre de Docteur en Géostatistique  
par Anthony LE COENT**



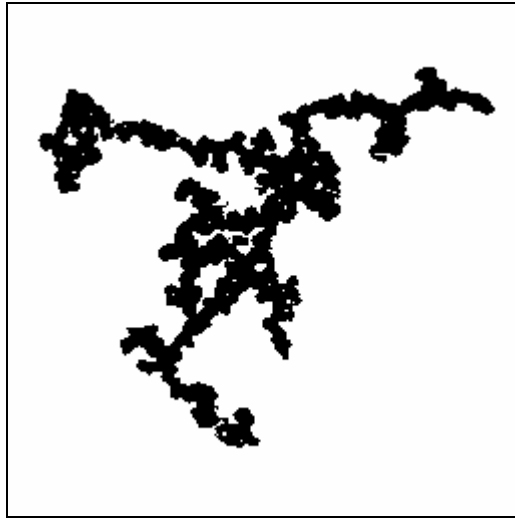
**MINES DE PARIS**

Thèse soutenue le 29 mars 1995, devant le Jury :

|                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| M. Georges MATHERON  | Président          |
| M. Jean-Louis GREFFE | Rapporteur         |
| M. Guy LAVAL         | Rapporteur         |
| Mme Catherine DRUEZ  | Examineur          |
| M. Dominique JEULIN  | Directeur de thèse |
| M. André ROUSSET     | Examineur          |
| M. Jean-Loup STRUDEL | Directeur de thèse |



**OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES ET  
MODELISATION STATISTIQUE  
DES PROPRIETES DIELECTRIQUES DE COMPOSITES**



---

**Thèse présentée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris  
pour obtenir le titre de Docteur en Géostatistique  
par Anthony LE COENT**



**MINES DE PARIS**

Thèse soutenue le 29 mars 1995 devant le Jury :

|                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| M. Georges MATHERON  | Président          |
| M. Jean-Louis GREFFE | Rapporteur         |
| M. Guy LAVAL         | Rapporteur         |
| Mme Catherine DRUEZ  | Examineur          |
| M. Dominique JEULIN  | Directeur de thèse |
| M. André ROUSSET     | Examineur          |
| M. Jean-Loup STRUDEL | Directeur de thèse |







« J'ai regardé encore les martinets.  
Ils vivaient dans le furtif,  
mais la vision d'un visage est aussi brève.  
Les yeux nous désincarnent,  
et les paroles, plus encore. »

MARC GUYON

Le voyage transparent





# PRESENTATION

|                              |    |
|------------------------------|----|
| I. PREFACE                   | 11 |
| REMERCIEMENTS                |    |
| AVANT-PROPOS                 |    |
| II. PREAMBULE                | 13 |
| NOTATIONS                    |    |
| SOMMAIRE                     |    |
| MOTS-CLEFS                   |    |
| INTRODUCTION                 |    |
| III. PRESENTATION EN ANGLAIS | 20 |
| KEY WORDS                    |    |
| INTRODUCTION                 |    |





## I. PREFACE

### REMERCIEMENTS

**C**omment décide-t-on d'entamer un travail de thèse de doctorat ? Pourquoi consacre-t-on plusieurs années sur un sujet, une théorie, un matériau, un montage expérimental... ? Apprendre, découvrir beaucoup sur rien (ou presque), voici un projet étrange. Les principaux résultats de ces années de recherche sont consignés dans cette thèse. Cette dernière a profité de collaborations et de remarques perspicaces de personnes aux connaissances variées.

Ce travail se situe à la croisée de plusieurs domaines, d'où ma présence sur plusieurs sites différents. Cette étude s'inscrit dans le cadre des recherches en cours dans les laboratoires du Centre de Géostatistique, du Centre des Matériaux Pierre-Marie Fournier des Mines de Paris et du Centre Commun Département de Base Physique et Mathématique d'Aérospatiale. Cela m'a permis de conjuguer des aspects aussi théoriques qu'appliqués.

*C'est devenu un lieu commun de dire que de nombreux progrès à réaliser dans la production de nouveaux matériaux [...] dépendront d'une maîtrise accrue dans le domaine du passage du microscopique au macroscopique [1].* Les premiers ouvrages cités datent du XIX<sup>e</sup> siècle. Les articles utilisés ont été écrits ces vingt dernières années. Ces auteurs poursuivent probablement un but semblable, avec des outils différents.

*La formation par la recherche*, plus qu'un slogan, est le résumé d'un programme ambitieux, permettant de conjuguer étude et apprentissage ; compréhension d'un thème physique particulier, mais aussi rencontre des réalités économiques, industrielles et surtout humaines. C'est pourquoi :

Je tiens à remercier MM. Jean-Yves MONDON, Georges MATHERON et Jean-Pierre TROTTIER, ainsi que Mme Catherine DRUEZ, MM. Dominique JEULIN et Jean-Loup STRUDEL qui m'ont accueilli respectivement dans leur département et dans leur équipe de recherche.

Je suis reconnaissant envers M. Loïc NAZÉ, Mme Marie-Hélène BERGER et M. Richard BOULOM pour leur disponibilité en microscopie électronique à transmission. Je remercie Mme Michèle VALENTIN et M. Alain CŒURET pour l'aide apportée à la réalisation et caractérisation des matériaux composites, MM. Gérard PIAU, Hubert GALINAT, Patrick CAILLEU et Alain TARLÉ pour la qualité de leurs conseils en électromagnétisme.

M. Pascal LOUIS, Mlles Emmanuelle LE STRAT et Corinne DUBOIS m'ont fait le plaisir de participer à cette étude, qu'ils soient assurés de ma gratitude. Au cours de mon année de service national, j'ai eu l'honneur de collaborer avec l'équipe du Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, en particulier MM. Jean-Louis GREFFE, Hervé VIVIER, Pascal GILORMINI, et Mlle Sandrine HOPPE. J'exprime toute ma reconnaissance à Mme Christiane PATURLANNE, de la Direction des Recherches et Etudes Techniques, qui a suivi au long de cette année le travail réalisé.

Il m'est agréable que M. Guy LAVAL, après avoir été son élève de DEA, et M. André ROUSSET soient les rapporteurs de ce jury de thèse.

Un grand merci aussi à toutes les personnes rencontrées et qui m'ont aidé, sur de nombreux sites, en particulier à Evry et à Fontainebleau, pour l'Ecole des Mines de Paris, et à Suresnes, pour Aérospatiale.



Enfin, après l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, j'ai bénéficié d'une rémunération complémentaire de l'association Armines, ce qui m'a permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions.

## AVANT-PROPOS

J'ai essayé de rendre ce rapport attrayant, en particulier en donnant de nombreuses illustrations des phénomènes observés (22 tableaux, 23 micrographies, 88 graphiques), toujours plus expressives que l'abstraction des formules mathématiques ; Les équations, réduites à leur plus simple expression, peuvent rester malgré tout un peu compliquées.

Que le lecteur m'excuse par avance des erreurs et coquilles éventuelles pouvant s'être malencontreusement glissées, malgré les relectures et les corrections effectuées suite aux propositions émises lors de la soutenance orale.

Je pense que les années de thèse, quels que soient les chemins que prennent les *thésards*, ou plutôt les docteurs, par la suite, apportent une expérience importante et ouvre des horizons variés ; même si, la conjoncture actuelle ne permet pas toujours de valoriser ce parcours au niveau souhaité.

J'ai eu la chance d'effectuer ces années dans des conditions satisfaisantes. Cela ne va pas sans penser aux étudiants, techniciens, responsables... qui officient avec des conditions matérielles ou fonctionnelles notoirement déficientes. La recherche et l'innovations sont souvent considérées comme centres de coût.

Nombreux sont les chercheurs qui passent plus de temps à régler des problèmes administratifs et de financement que dans leurs domaines d'excellence. « *Administrer et chercher sont deux démarches antagonistes. Un administrateur doit prévoir, fixer des cadres, normer [...]. Un chercheur doit accepter le saut dans l'inconnu, le risque, le flou des idées encore incertaines [...]. Chacune de ces deux démarches ayant sa légitimité, il faut des chercheurs pour défendre les besoins de la recherche, des administrateurs pour défendre les nécessités de l'administration. Aujourd'hui, la victoire de l'administration sur la recherche est à peu près complète. Un chercheur - administrateur n'est plus qu'un administrateur [...]. L'histoire montre que l'anonymat collectif de bureaucrates se renvoyant systématiquement les responsabilités peu causer autant de dégâts que la folie de quelques-uns* » [2].

Cela ne va pas sans nous poser un certain nombre de questions actuelles. Pourquoi des pans entiers de la recherche, dont certains dans des secteurs prometteurs, semblent délaissés ? Alors que d'autres semblent avoir dépassé leur taille critique ? Les structures de contrôle, d'éthique ou de suivi sont-elles toutes en place et actives ? Pourquoi, comparé à certains autres pays industrialisés, anticipons et déposons-nous moins de brevets et créons-nous moins d'applications pratiques ? Alors que la recherche non institutionnelle ou académique est-elle aussi anémique ? Est-ce la complémentarité et la subsidiarité, ou parfois une concurrence asséchante qui gère les relations entre laboratoires et équipes ? Toutes les possibilités de financement de la recherche (mécénat, incitations...) ont-elles été envisagées, sont-elles accessibles, sont-elles utilisées ? Et la politique de subvention ne conduit-elle pas à un assistanat stérilisant ? Pour combien d'emplois réels créés ? Malgré de nombreux programmes et plusieurs très belles réussites, la coopération européenne est-elle suffisante et optimisée dans tous les secteurs concernés ; n'y-a-t-il pas encore des potentialités d'économies substantielles ? Pourquoi dénombrons-nous peu d'entreprises nouvelles et de haute technologie ? Alors que ces trop rares sociétés ont tant de problèmes de partenariat ?

Pourquoi certaines se délocalisent-elles, pourquoi leurs compétences s'évadent-elles ? Les charges administratives n'ont-elles pas parfois tendance à décourager les initiatives



responsables ? Ces prises de risques, ces progrès, n'ont-ils pas participé au développement, pendant des décennies, autrement ? Les matériaux, connaissances, progrès nouveaux ne doivent-ils pas être accessibles au plus grand nombre ?



## II. PREAMBULE

### NOTATIONS

#### Conventions

Les conventions suivantes sont implicitement appliquées :

- un indice "zéro", entre parenthèses, placé en haut et à droite, indique que l'on se réfère à un système non perturbé. Les indices "un, deux", dans la même position, se réfèrent à un ordre de perturbation ;
- les unités utilisées, ainsi que leur abréviation, sont celles du système international (SI), Mètre (m), Kilogramme (kg), Seconde (s) & Ampère (A), ainsi que leurs composées ;
- le séparateur numérique est la virgule ;
- le sens de rotation positif est le sens trigonométrique ;
- $d\vec{r} = d^3r$  ;
- $\varepsilon$  est le tenseur d'ordre deux des permittivités ;
- les références bibliographiques [ ] sont triées par ordre d'apparition ;
- les figures, schémas, illustrations et micrographies ( ) sont ordonnées par ordre d'apparition.

#### Lettres grecques, symboles

|                   |  |                    |
|-------------------|--|--------------------|
| $\theta$          | angle (entre paires stéréoscopiques, entre vecteurs) | rad                |
| $\pi$             | nombre pi  |                    |
| $\kappa$          | indice d'absorption                                  |                    |
| $\rho$            | masse volumique, densité                             | kg.m <sup>-3</sup> |
| $\varepsilon$     | permittivité   | F.m <sup>-1</sup>  |
| $\lambda$         | longueur d'onde                                      | m                  |
| $\Xi$             | énergie volumique                                    | J.m <sup>-3</sup>  |
| $\Sigma$          | symbole somme  |                    |
| $\mu$             | perméabilité magnétique                              | H.m <sup>-1</sup>  |
| $\sigma$          | conductivité   | S.m <sup>-1</sup>  |
| $\sigma^2$        | écart type   |                    |
| $\phi$            | fraction, concentration                              | %                  |
| $\phi^*$          | seuil de percolation                                 | %                  |
| $\varphi$         | potentiel électrique                                 | V                  |
| $\varnothing$     | diamètre   | m                  |
| $\nu$             | viscosité dynamique                                  | PI                 |
| $\vec{\nabla}$    | Nabla  | m <sup>-1</sup>    |
| $\infty$          | infini   |                    |
| ( )               | ordre de développement                               |                    |
| .                 | module, norme, valeur absolue                        |                    |
| ( $\bar{\quad}$ ) | moyenne  |                    |
| < . >             | espérance mathématique                               |                    |
| ( .   . )         | produit scalaire                                     |                    |
| [ ]               | référence bibliographique                            |                    |
| $\vec{\quad}$     | vecteur  |                    |

#### Lettres latines

|           |                  |                   |
|-----------|------------------|-------------------|
| $\vec{B}$ | champ magnétique | T                 |
| c         | vitesse          | m.s <sup>-1</sup> |



|              |   |            |
|--------------|---|------------|
| C            | carbone   |            |
| d            | dérivée   |            |
| div          | opérateur divergence                                | $m^{-1}$   |
| $\vec{D}$    | déplacement électrique                              | C.m        |
| D            | dimension (de l'espace ou d'un objet fractal)       |            |
| e            | charge de l'électron                                | C          |
| $\vec{E}$    | champ électrique                                    | $V.m^{-1}$ |
| f            | fréquence   | Hz         |
| $\vec{grad}$ | opérateur gradient                                  | $m^{-1}$   |
| $\vec{H}$    | induction magnétique                                | $A.m^{-1}$ |
| H            | hydrogène   |            |
| i            | $\sqrt{-1}$   |            |
| i            | indice relatif à la phase considérée                |            |
| K            | paramètre ajustable                                 |            |
| m            | masse   | kg         |
| M.E.B.       | microscope électronique à balayage                  |            |
| M.E.T.       | microscopie électronique à transmission             |            |
| M.O.         | microscopie optique                                 |            |
| n            | indice muet, ordre de développement                 |            |
| O            | oxygène   |            |
| $\vec{r}$    | affiche, vecteur définissant la position d'un point | m          |
| $\vec{rot}$  | opérateur rotationnel                               | $m^{-1}$   |
| R            | rayon, indice de réflexion                          | m          |
| S            | fonction de corrélation                             |            |
| s            | surface   | $m^2$      |
| T            | température, indice de transmission                 | K          |
| $\vec{v}$    | vitesse   | $m.s^{-1}$ |
| v            | volume  | $m^3$      |
| x, y, z      | coordonnées cartésiennes de $\vec{r}$               | m          |
| Z            | impédance   | $\Omega$   |

## SOMMAIRE

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| PRESENTATION .....                | 9  |
| I. PREFACE.....                   | 11 |
| Remerciements                     | 11 |
| Avant-propos                      | 12 |
| II. PREAMBULE .....               | 13 |
| Notations                         | 13 |
| Sommaire                          | 14 |
| Mots-clefs                        | 17 |
| Introduction                      | 18 |
| III. PRESENTATION EN ANGLAIS..... | 20 |
| Key words                         | 20 |
| Introduction                      | 20 |





Première partie :

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| PRESENTATION DU MATERIAU .....       | 25 |
| PRESENTATION.....                    | 27 |
| I. ELABORATION DES MATERIAUX .....   | 28 |
| Présentation                         | 28 |
| I.1. Noir de carbone                 | 29 |
| I.2. Résine                          | 29 |
| I.3. Composite                       | 30 |
| Introduction                         |    |
| Tronc commun                         |    |
| Options                              |    |
| Conclusion                           |    |
| Conclusion                           | 36 |
| II. CARACTERISATION .....            | 37 |
| Présentation                         | 37 |
| II.1. Mesures diélectriques          | 37 |
| Présentation                         |    |
| Résultats                            |    |
| Ajustement                           |    |
| II.2. Mesures électriques            | 40 |
| Introduction                         |    |
| Analyse                              |    |
| II.3. Autres mesures physiques       | 43 |
| Densité                              |    |
| Granulométrie                        |    |
| Conclusion                           | 46 |
| III. OBSERVATION.....                | 47 |
| Présentation                         | 47 |
| III.1. Agrégats isolés par M.E.T.    | 47 |
| Introduction                         |    |
| Observation des agrégats libres      |    |
| III.2. Matériaux biphasés par M.E.T. | 53 |
| III.3. Matériaux biphasés par M.E.B. | 55 |
| Conclusion                           | 57 |
| IV. ANALYSE DES IMAGES .....         | 58 |
| Présentation                         | 58 |
| IV.1. Analyse d'images               | 58 |
| IV.2. Agrégats isolés                | 59 |
| Prétraitement                        |    |
| Marqueurs                            |    |
| Diamètre des granules                |    |
| Reconstruction 3D                    |    |
| Exemple                              |    |
| IV.3. Matériaux biphasés             | 67 |
| Présentation                         |    |
| Mesures                              |    |
| Conclusion                           | 69 |
| CONCLUSION.....                      | 70 |



|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| BIBLIOGRAPHIE .....                   | 70  |
| Deuxième partie :                     |     |
| LES LOIS DE COMPORTEMENT .....        | 81  |
| PRESENTATION.....                     | 83  |
| I. ELECTROMAGNETISME .....            | 84  |
| Présentation                          | 84  |
| I.1. Equations de l'électromagnétisme | 85  |
| I.2. Résultats expérimentaux          | 86  |
| Introduction                          |     |
| Phase physique                        |     |
| Inclusion                             |     |
| Onde                                  |     |
| Autres                                |     |
| Conclusion                            | 87  |
| II. DIFFERENTES APPROCHES.....        | 88  |
| Présentation                          | 88  |
| II.1. Lois des milieux effectifs      | 88  |
| Présentation                          |     |
| Formules                              |     |
| Paramètre                             |     |
| Encadrement                           |     |
| Conclusion                            |     |
| II.2. Méthodes numériques             | 92  |
| Conclusion                            | 92  |
| III. MODELES STATISTIQUES.....        | 93  |
| Présentation                          | 93  |
| III.1. Traitement mathématique        | 93  |
| III.2. Bornes                         | 95  |
| III.3. Logiciel                       | 103 |
| Conclusion                            | 108 |
| CONCLUSION.....                       | 109 |
| BIBLIOGRAPHIE .....                   | 109 |

Troisième partie :

|   |     |
|---|-----|
| APPLICATION AU MATERIAU ET A D'AUTRES COMPOSITES..... | 121 |
| PRESENTATION.....                                     | 123 |
| I. MATERIAUX MODELES .....                            | 124 |
| Présentation  | 124 |
| I.1. Inclusion  | 124 |
| I.2. Distribution                                     | 131 |
| I.3. Propriétés                                       | 137 |
| Mosaiques   |     |
| Feuilles mortes                                       |     |
| Booléen   |     |
| Impénétrable  |     |
| Conclusion  | 159 |
| II. COMPOSITE A AGREGATS.....                         | 160 |



|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| Présentation                          | 160 |
| II.1. Agrégat                         | 160 |
| II.2. Modèle hiérarchique             | 160 |
| Conclusion                            | 164 |
| CONCLUSION.....                       | 166 |
| BIBLIOGRAPHIE.....                    | 166 |
| CONCLUSION GENERALE.....              | 175 |
| ANNEXES .....                         | 179 |
| PRESENTATION.....                     | 181 |
| I. CARACTERISTIQUES TECHNIQUES .....  | 181 |
| I.1. Matériaux                        | 181 |
| Résine                                |     |
| Charge                                |     |
| Dispersants                           |     |
| Solvant                               |     |
| I.2. Matériels                        | 183 |
| Analyse d'images                      |     |
| Microscopie                           |     |
| Granulométrie                         |     |
| Principes des mesures hyperfréquences |     |
| II. BIBLIOGRAPHIE GENERALE .....      | 189 |
| II.1. Outils                          | 189 |
| Microscopie                           |     |
| Ultrasons, granulométrie              |     |
| Analyse d'images                      |     |
| Mathématiques, informatique           |     |
| II.2. Matériaux                       | 193 |
| Noir de carbone                       |     |
| Polymère                              |     |
| II.3. Théories                        | 195 |
| Agrégats, fractals                    |     |
| Electromagnétisme                     |     |
| Lois statistiques                     |     |
| Autres lois                           |     |
| III. APPENDICE.....                   | 210 |
| III.1. Résumé illustré                | 210 |
| III.2. Nomenclature                   | 217 |
| Lexique                               |     |
| Notations                             |     |
| III.3. Sommaire                       | 221 |
| COPYRIGHT .....                       | 224 |
| NOTES .....                           | 226 |



## MOTS-CLEFS

- microscopie électronique ;
- analyse d'images ;
- noir de carbone ;
- matériau composite ;
- agrégat ;
- hyperfréquence ;
- logiciel scientifique ;
- loi de changement d'échelle ;
- fonction de corrélation.

## INTRODUCTION

Les campagnes de recherche en science des matériaux -comprenant la conception, la prospection, la réalisation, puis la caractérisation de ces nouveaux composites- sont longues. Pour l'ingénieur ou le chercheur, lier la structure fine (microstructure) et les propriétés physiques macroscopiques des matériaux composites, le plus en amont des développements, permet de réduire la durée et le coût de ces études. C'est l'objectif de notre travail, les matériaux étant des composites à agrégats et les grandeurs macroscopiques étant leurs propriétés diélectriques. Les caractéristiques électriques des noirs de carbone en font la charge privilégiée de nombreux polymères. Intéressons-nous donc aux propriétés diélectriques d'un composite particulier, formé d'une matrice polymère et d'inclusions d'agrégats de noir de carbone. Ce document est constitué de trois parties principales.

Chaque partie est subdivisée en chapitres et sections (sous chapitres). Enfin, pour une meilleure compréhension, certaines sections sont séparées en paragraphe<sup>1</sup>. Chaque partie se termine par les légendes des figures, micrographies et tableaux et par une bibliographie (163 références). Figures, micrographies et tableaux sont classés par ordre d'apparition. Les références bibliographiques sont suivies par une phrase en italique présentant rapidement l'article ou l'ouvrage.

Dans la première partie, nous allons apprendre à mieux connaître ce composite. Tout d'abord, nous apprenons à élaborer les composites ; puis, nous varions les paramètres de préparation pour réaliser différents échantillons ; enfin, nous mettons en forme ces échantillons (usinage, polissage, ultramicrotomie, métallisation) pour les étudier. Des mesures diélectriques (permittivité pour les hyperfréquences), des mesures électriques (conductivité en régime permanent) et des mesures physiques (granulométrie des inclusions, densité des échantillons...) situent le niveau de ses propriétés macroscopiques. Ensuite l'observation par microscopie électronique à transmission, de la structure nanométrique des inclusions isolées, puis à l'échelle micrométrique du composite, permet d'appréhender la morphologie du composite. Ces micrographies sont numérisées, puis traitées par analyse d'images, ce qui caractérise la géométrie du composite en quelques grandeurs (densité régionalisée d'inclusions...).

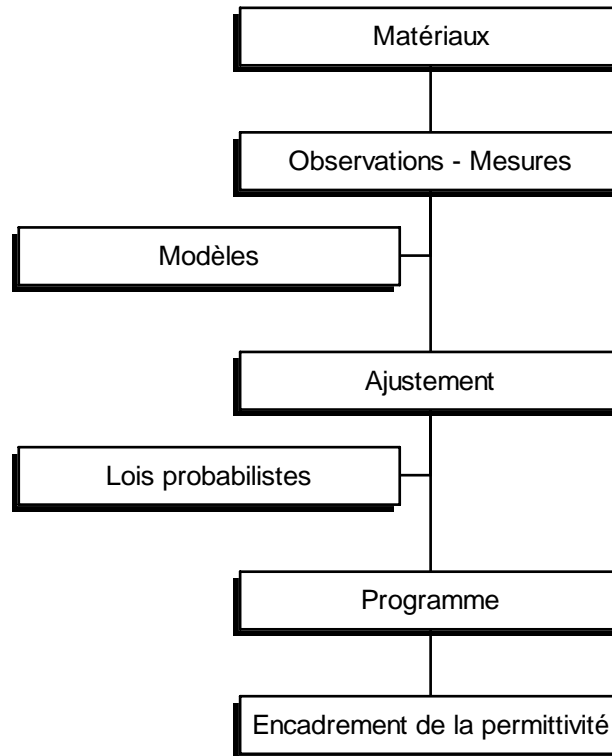
La seconde partie, essentiellement bibliographique, analyse les lois de changement d'échelle. Ces lois permettent d'estimer les propriétés diélectriques d'un composite. Une théorie

---

<sup>1</sup> Le texte, les équations, les organigrammes, les tableaux et la mise en page sont réalisés à l'aide de Microsoft Word pour Windows 95.



particulière, les lois statistiques de changement d'échelle, est décrite. En effet, moins onéreuse que les méthodes numériques (éléments finis...), mais plus proches de la morphologie que les théories des milieux effectifs (percolation...), elle permet le calcul d'un encadrement de la permittivité du composite. Cette modélisation repose sur une approche perturbative des champs, dans l'approximation quasi statique, couplée à une approche variationnelle minimisant l'énergie. Les informations sur la microstructure sont incorporées via des fonctions de corrélation adaptées.



**Tableau 1.** Synoptique simplifié des étapes et de l'articulation du travail sur les observations microstructurales et la modélisation statistique de composites.

Afin d'exploiter les résultats expérimentaux, c'est-à-dire les observations microstructurales dans les lois de changement d'échelle, il faut utiliser au mieux les données quantitatives extraites des matériaux composites. L'interprétation des équations utilisées peut-être délicate. Donc, pour résoudre certains cas, nous avons réalisé un code de calcul numérique. Dans la dernière partie, ce logiciel informatique est validé par quelques exemples analytiques originaux. Il est utilisé sur de nombreux matériaux modèles aux structures variées (mosaïques, feuilles mortes, booléens de polyèdres, de sphères, de diverses tailles...). Il est appliqué à notre composite à agrégat. Le tableau 1 schématise ce plan de travail.

Enfin, une conclusion générale fournit une vision globale du travail réalisé, les résultats importants, ainsi que les perspectives de développement de ce sujet, envisageables à court et plus long terme. Les caractéristiques techniques, des lexiques et une bibliographie thématique complète (classée par thème, outils, matériaux et théories, puis par ordre alphabétique des noms d'auteurs, comportant 388 références) sont regroupés à la fin de ce document.



### **III. PRESENTATION EN ANGLAIS**

#### **KEY WORDS**

- electron microscopy;
- images analysis;
- carbon black;
- composite material;
- aggregate;
- hyperfrequency;
- scientific code;
- change of scale theory;
- correlation function.

#### **INTRODUCTION**

Research work, from thinking about and looking for new materials, to making composites and characterising them, takes a great amount of time. For the engineer or the scientist, correlating the microstructure and the macroscopic physical properties, as soon as possible, saves time and money. This is the main topic of this study, the materials are composite materials containing aggregates, and we will focus our attention on their physical properties, in particular dielectric properties. Electrical properties of carbon black make it useful when associated with various polymeric matrices. Let us look at dielectric properties of a specific composite made of polymer and inclusions of carbon black aggregates.

This document is divided into three main parts. Each of the three parts is divided into chapters and sections.

In the first part, we are going to learn more about this composite material. Making first several materials, with different parameters. These samples are adapted to the way of study (machining, polishing, cutting, metallisation). Dielectric measurements (permittivity for hyperfrequencies), electrical measurements (direct current conductivity) and other physical measurements (granulometry of inclusions, density...) provide us with a variety of physical properties for the material. Then, the transmission electron microscopy allows us to observe the nanometric configurations of the isolated carbon black aggregates, made of spherical particles with a turbostratic structure, and the composite material structure is also observed at a larger scale. The micrographies are transformed thanks to image processing techniques that give a fast access to geometrical parameters (local density...).

The second part, that mostly comes from literature, analyses the change of scale laws that evaluate the dielectric properties of composites. Precise models, less time-consuming than numerical methods (finite elements or finite differences), but with more experimental parameters than mixture laws (percolation...), can be developed: analytical treatment of probabilistic change of scale theories links the microstructure and the dielectric behaviour of a stochastic heterogeneous medium. We use a perturbative approach of field, in a quasi-static approximation, together with a variational approach minimising energy. The information concerning the microstructure is incorporated by use of the appropriate correlation functions.

In order to introduce the experimental results, i.e. the observations of microstructure, into a statistical change of scale theory, because of the rather complex equations, the data are introduced in a numerical code. In the last part, the code is validated on a few original analytical examples, and used on various model materials (cell material, dead leaves material, Boolean



material of spheres, polyhedra of various sizes...), and also on our material with aggregates. Array 1 summarises the overall procedure followed during this program.

Finally, the main results are summarized in a conclusion, giving also a general overview of this research project and a few short term potential development are suggested. The technical data, lexical and references are gathered at the end of this document.

« Quoi qu'il arrive, j'apprends.  
Je gagne à tous les coups. »  
MARGUERITE YOURCENAR





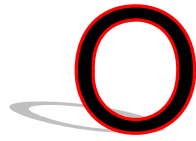
# Première partie :

## PRESENTATION DU MATERIAU

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| PRESENTATION                         | 27 |
| I. ELABORATION DES MATERIAUX         | 28 |
| PRESENTATION                         |    |
| I.1. NOIR DE CARBONE                 |    |
| I.2. RESINE                          |    |
| I.3. COMPOSITE                       |    |
| CONCLUSION                           |    |
| II. CARACTERISATION                  | 37 |
| PRESENTATION                         |    |
| II.1. MESURES DIELECTRIQUES          |    |
| II.2. MESURES ELECTRIQUES            |    |
| II.3. AUTRES MESURES PHYSIQUES       |    |
| CONCLUSION                           |    |
| III. OBSERVATIONS                    | 47 |
| PRESENTATION                         |    |
| III.1. AGREGATS ISOLES PAR M.E.T.    |    |
| III.2. MATERIAUX BIPHASES PAR M.E.T. |    |
| III.3. MATERIAUX BIPHASES PAR M.E.B. |    |
| CONCLUSION                           |    |
| IV. ANALYSE DES IMAGES               | 58 |
| PRESENTATION                         |    |
| IV.1. ANALYSE D'IMAGES               |    |
| IV.2. AGREGATS ISOLES                |    |
| IV.3. MATERIAUX BIPHASES             |    |
| CONCLUSION                           |    |
| CONCLUSION                           | 70 |
| BIBLIOGRAPHIE                        | 70 |



## PRESENTATION



n associe deux matériaux différents pour que le composite ait les propriétés désirées. Les matrices sont des matières plastiques, métaux ou céramiques, et les renforts sont des fibres ou particules de verre, polymère, bore, alumine ou carbone. Ici, nous étudions des composites époxy (pour ses propriétés mécaniques) et noir de carbone (pour ses propriétés diélectriques). Dans cette partie, constituée de quatre chapitres, nous allons apprendre à mieux connaître ce composite.

Dans le premier chapitre, nous décrivons la physico-chimie élémentaire de chacune des phases formant le composite (le noir de carbone et la résine époxy) et du composite global. Nous recensons les diverses méthodes d'élaboration du composite (ultrasons, broyage...). Nous faisons ensuite varier les paramètres de préparation (taux d'inclusion) pour réaliser différents échantillons. Ces échantillons sont mis en forme (usinage, polissage, ultramicrotomie, métallisation) pour les différentes études qui seront effectuées.

Les résultats des mesures physiques réalisées sur le composite sont donnés dans le second chapitre. Des mesures diélectriques dans le domaine des hyperfréquences nous intéressent au premier plan ; c'est la permittivité du composite que nous essayons de caractériser. Des mesures électriques (conductivité en régime permanent) fournissent de nouvelles informations (seuil de percolation, reproductibilité). D'autres mesures physiques (granulométrie des inclusions, absorption dans le visible, densité...) permettent d'étudier les inclusions seules, ou le composite en cours de polymérisation (facteur temps), ou de rejeter rapidement les échantillons de mauvaise facture.

Le chapitre suivant est développé par ordre croissant de complexité, ce qui suit d'ailleurs la chronologie de l'étude expérimentale. Le noir de carbone est observé d'abord seul, par microscopie électronique à transmission (M.E.T.) à très fort grandissement (X1 000 000) pour observer l'organisation des plans de carbone. La poudre de noir de carbone est aussi observée par M.E.T. à fort grandissement (X100 000) -comme référence- pour visualiser la structure des agrégats. Puis, ces observations sont comparées à celles de la charge "in situ", c'est-à-dire incorporée à la matrice, à plus faible grandissement (X10 000), par M.E.T. et microscopie électronique à balayage (M.E.B.). Ces observations délicates des matériaux par microscopie sont un axe important de ce travail.

Enfin, dans le dernier chapitre de la première partie, nous déterminons les paramètres métriques et topologiques prépondérants intervenant (taille des inclusions, densité régionalisée...). Ces informations permettent de relier, dans les parties suivantes, la microstructure réelle dans des lois de changement d'échelle. Etant donné le grand nombre et la diversité des observations réalisées, une telle synthèse aurait été impossible sans l'aide de l'analyse d'images, un domaine de pointe en fort développement.

Nous utilisons principalement des fractions massiques (pour la résine ou les inclusions) lorsque nous fournissons des résultats expérimentaux. En effet, mesurer des masses est plus facile que des volumes lors des expériences que nous menons. En revanche, nous utilisons principalement des fractions volumiques lorsque nous fournissons des résultats théoriques ou d'analyse d'images, la masse n'étant pas un paramètre intervenant directement.

Les données de cette partie sont issues de l'expérimentation. Elles doivent être interprétées avec l'objectivité nécessaire à une bonne compréhension du sujet. Nous tenterons dans les parties suivantes de proposer une interprétation. En sciences physiques, une modélisation tient toujours plus de la caractérisation que de l'explication.

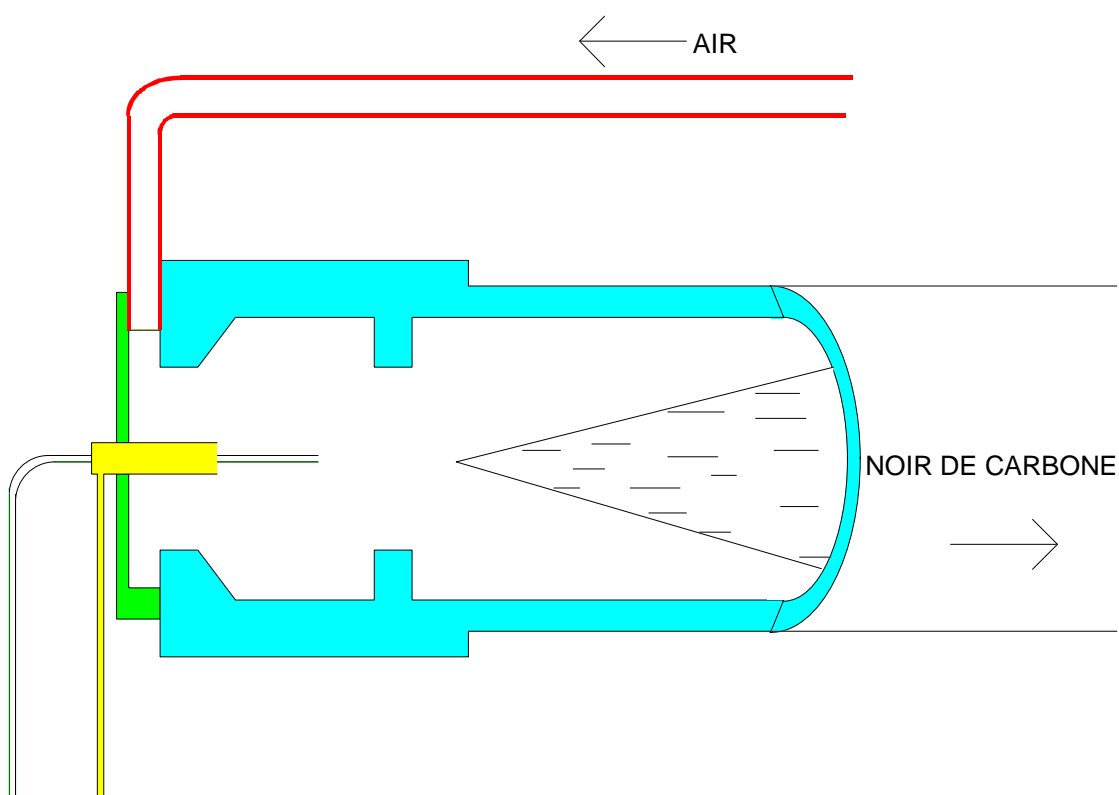


## I. ELABORATION DES MATERIAUX

### PRESENTATION

Vernis, pneumatique, boîtier électronique, pile bouton... ont en commun de parfois contenir du noir de carbone. Nous nous intéressons seulement aux composites dont la matrice est une résine organique.

Les contraintes techniques d'utilisation du matériel de caractérisation et d'observation fine (mesures physiques, microscopie électronique...) nécessitent un processus de préparation et de mise en forme des échantillons, afin de les adapter à ces possibilités. Leur préparation nécessite une certaine attention, et lors de la fabrication, nous essayons de minimiser les perturbations apportées au matériau. Une étape critique est la dispersion du noir de carbone. Mais avant cela, étudions les grandes propriétés des noirs de carbone et des résines époxy. Ce chapitre est constitué de trois sections.



**Figure 1.** Représentation schématique<sup>1</sup> du réacteur procédé au four<sup>2</sup> pour la production de noir de carbone.

<sup>1</sup> Schéma réalisé à l'aide de Micrografx Designer 4 pour Windows.

<sup>2</sup> La flamme du four tourbillonnaire est à 1300°C. Le combustible est appelé le *feedstock*. Afin d'éviter une trop grande oxydation du noir, la réaction est stoppée par injonction d'eau : *quench*. La suite du procédé est constituée d'un système de refroidissement, de filtration et de granulation.



## I.1. NOIR DE CARBONE

Les noirs de carbone sont des formes de carbone à l'état divisé<sup>1</sup>. Les premières fabrications industrielles datent de 1850. A titre indicatif, la production mondiale annuelle 1993 est de plus de 7 millions de tonnes. Ils sont actuellement synthétisés de plusieurs manières, suivant les propriétés désirées.

- procédé tunnel [3] channel  
la flamme de gaz naturel s'écrase sur une surface solide froide. Le noir obtenu est fin, mais pas très pur ;
- procédé au four furnace  
combustion incomplète d'un hydrocarbure dans une flamme turbulente, on peut ainsi préparer une gamme très large de noirs de carbone (figure 1) ;
- procédé thermique thermal  
décomposition d'un hydrocarbure gazeux sans combustion. Ainsi sont obtenus les plus grosses particules de noirs de carbone ;
- noirs d'acétylène acetylene  
la décomposition de l'acétylène est fortement exothermique, donc auto-entretenue. Ces noirs de carbone sont fins, purs, agglomérés et conducteurs ;
- autres procédés  
arc électrique, Lampback, procédés catalytiques, action oxydante du chlore, additifs...
- Pelletisation  
des traitements a posteriori permettent la purification et la densification de ces noirs de carbone.

## I.2. RESINE

Les systèmes époxydes sont des matières plastiques thermodurcissables composées d'une résine et d'un durcisseur visqueux. Les fonctions époxydes (figure 2) sont les groupements réactifs de la résine. Les durcisseurs contiennent des terminaisons capables de s'additionner sur les cycles époxydes de la résine ou des fonctions qui déclenchent la copolymérisation des résines : ce sont des amines (primaires ou secondaires) ou des acides ou bases de Lewis. La réticulation peut faire intervenir différents sites à l'intérieur de la résine.

Les résines époxy sont des copolymères résultant le plus souvent de la réaction de polyaddition entre le bisphénol\_A, l'épichlorhydrine et la soude, dont voici quelques étapes importantes :

- pétrole ou gaz naturel ;
- propylène ;
- chlorure allylique ;
- glycérol dichlorure ;
- résine époxy.

Une résine époxy<sup>2</sup> a été choisie en raison de ses propriétés :

- réticulation rapide (grande réactivité des groupes époxydes) ;
- faible retrait (réaction d'addition) ;
- faible densité ;

---

<sup>1</sup> Voir annexe Charge.

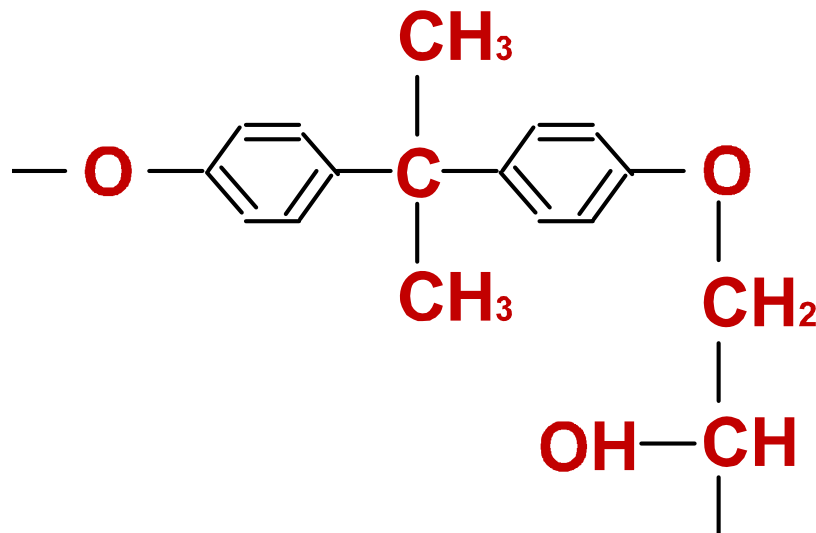
<sup>2</sup> Voir annexe Résine.



- grande résistance mécanique (structure tridimensionnelle rigide) ;
- stabilité thermique ;
- bonne tenue chimique ;
- propriétés adhésives (groupes polaires et liaisons hydrogènes) ;
- faible conductivité électrique (quelques électrolytes présents) ;
- permittivité (groupes polaires sur les chaînes principales et latérales) ;
- la permittivité décroît avec la fréquence (flexibilité moléculaire) ;
- la permittivité augmente avec la température (mobilité accrue).

Mais ces résines présentent quelques contraintes :

- la fabrication doit être soignée ;
- démoulage nécessitant un bon état de surface ;
- uniquement soluble à l'acide sulfurique bouillant concentré avec addition d'eau oxygénée ;
- jaunissement et abaissement des propriétés optiques en vieillissant ;
- prix élevé [4].



**Figure 2.** Formule développée de la structure chimique de base de la résine époxyde (formule brute  $-C_{17}H_{18}O_3-$ ).

### I.3. COMPOSITE

#### INTRODUCTION

Les propriétés physiques des composites dépendent fortement de la qualité des liaisons interfaciales résine-noir de carbone [5]. En général, la présence de noir de carbone améliore certaines propriétés caractéristiques de la résine seule :

- augmentation de la conductivité électrique ;
- augmentation de la résistance thermique ;
- plus grande résistance aux agressions chimiques ;
- plus grande résistance à la lumière ;

En revanche, le noir de carbone dégrade certaines autres propriétés :



- résistance à la traction ;
- coloration de la résine qui devient opaque.

Le noir de carbone sert aussi de charge pour les polymères phénoliques et quelques thermoplastiques (polyamides, polyéthylène, polypropylène...), pour des utilisations diverses (colorants, vernis, laques, peintures, encres, rubans de machines à écrire, plastiques antistatiques, caoutchoucs, pneumatiques, joints...).

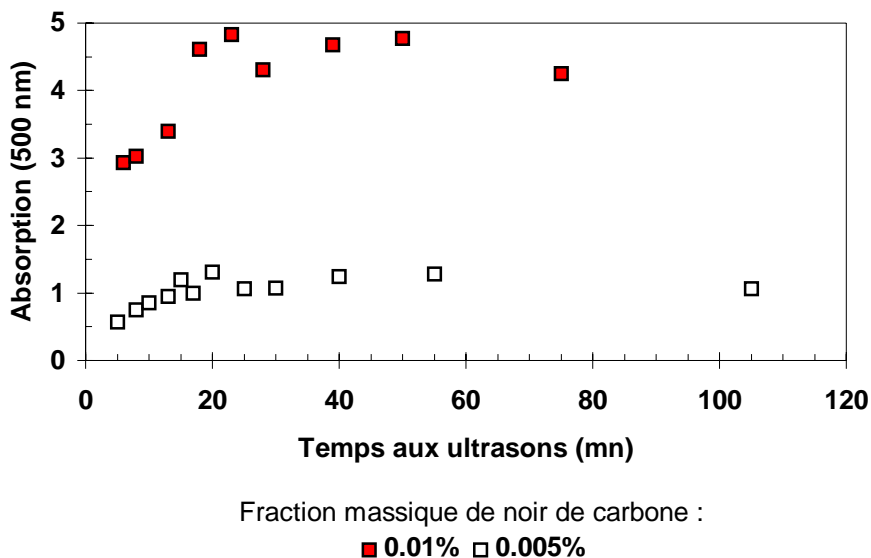
### I.3.1. TRONC COMMUN

#### Introduction

La matrice et la charge interagissent par l'intermédiaire des forces de tension superficielles [6]. Les composites les moins chargés sont plus faciles à préparer. Les composites les plus chargés (à partir de 50 % du taux de charge à saturation) sont réalisés à titre indicatif. Différentes méthodes ont été utilisées. Certains principes sont immuables et appliqués sur tous les matériaux (tronc commun), d'autres sont facultatifs (options) suivant les propriétés désirées.

#### Broyage

Le noir de carbone se présente sous forme de grains millimétriques formés par des amas compactés. Donc avant son utilisation, ces grains doivent être broyés. Un broyage mécanique laisse souvent quelques grains. Le meilleur moyen est le cisaillement entre deux plaques de verre planes. Mais le noir de carbone tend légèrement à s'agglomérer en fines lamelles.



**Figure 3.** Absorption dans le visible (longueur d'onde = 500 nm) en fonction du temps de présence aux ultrasons du durcisseur [10], avec  $1.10^{-2}$  % et  $5.10^{-3}$  % en masse de noir de carbone<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Expérience menée avec l'aimable collaboration de M. Yves Marciano.

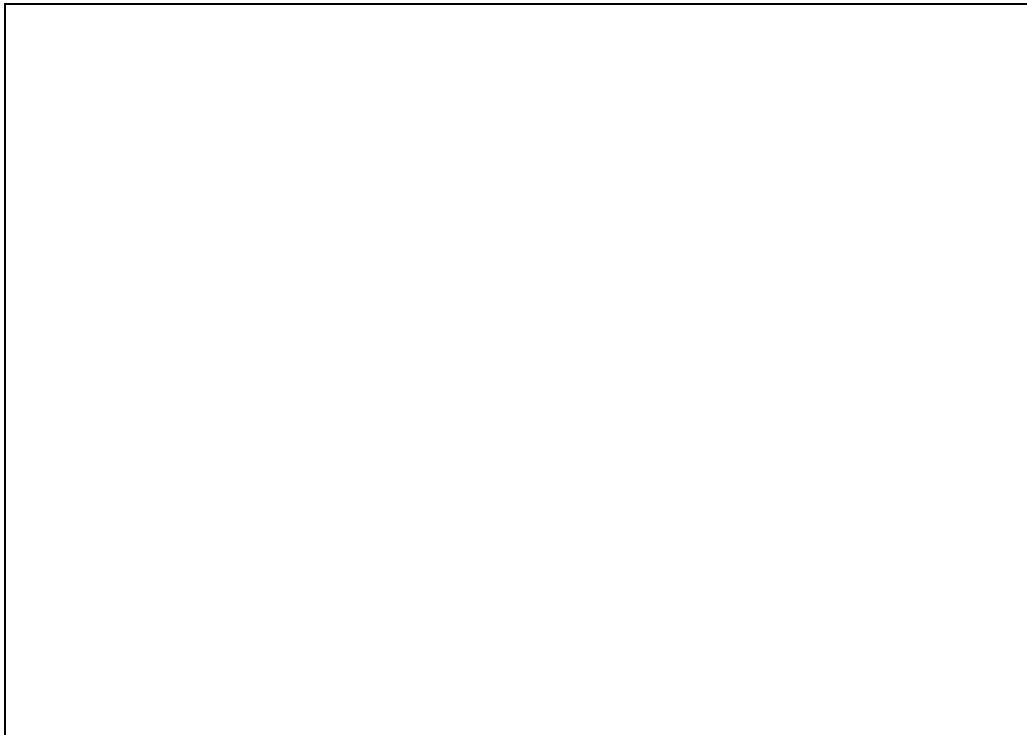




## Ultrasons

L'utilisation des ultrasons [7] permet le *dés-enchevêtrement* des agrégats plongés dans la résine et le durcisseur, et une répartition plus homogène. Le temps d'exposition optimal aux ultrasons [8] est d'environ 20 minutes (figure 3).

200 nm



**Micrographie 1a.** Observation par M.E.T. d'un agrégat de noir de carbone<sup>1</sup> enrobé d'acide tannique, déposé sur un film de Formvar (grandissement X80 000, 300 kV).

On observe une augmentation très légère de la masse du durcisseur en fonction de son exposition aux ultrasons [9], probablement par dissolution d'air dans le durcisseur.

## Chauffage

Un chauffage modéré (50°C) du durcisseur et de la résine séparément, donne des composants deux fois plus fluides, ce qui permet une dilution de noir de carbone supérieure. En présence d'ultrasons, les solutions s'échauffent aussi un peu ( $\approx 30^\circ\text{C}$ ). A titre indicatif, nous rappelons que le temps de polymérisation est fonction décroissante de la température, le moulage doit donc être plus rapide à chaud.

<sup>1</sup> Les méthodes de reproduction du document original utilisées dans ce document, et pour les micrographies suivantes, ne rendent peut être pas compte de l'ensemble des détails.

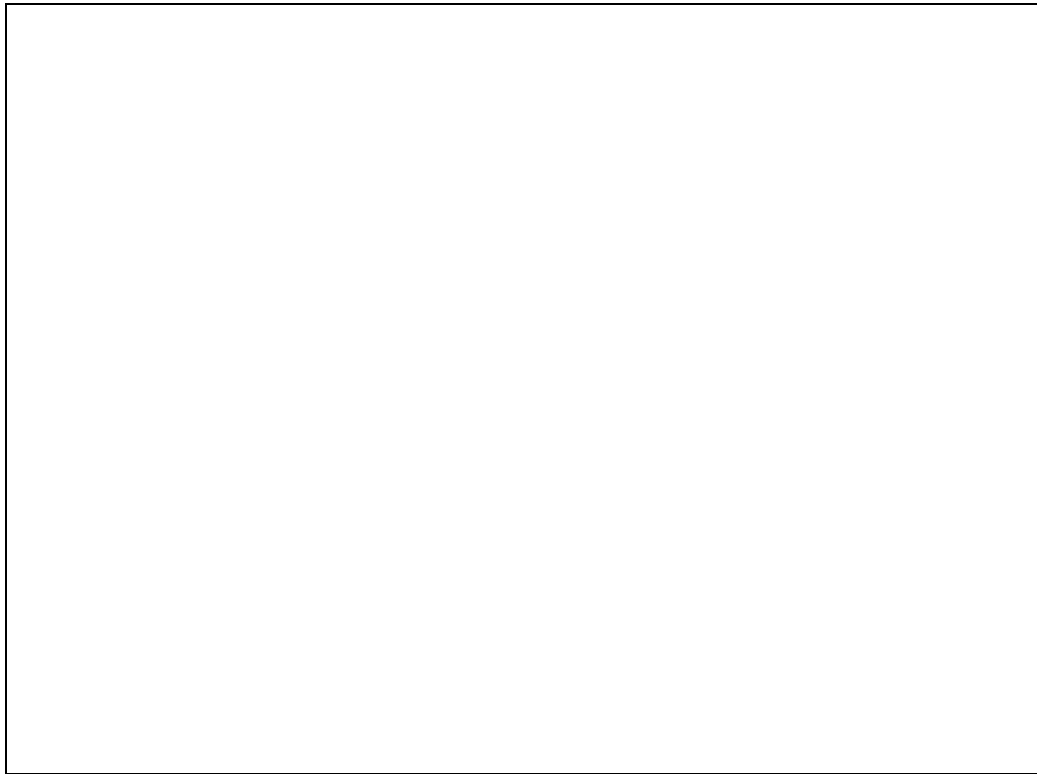


## Mélange

Le mélange résine - durcisseur - noir de carbone s'effectue en deux étapes :

- mélange mécanique de la poudre et du durcisseur, en proportion désirée, pendant 5 mn ;
- mélange mécanique de la préparation et de la résine pendant 5 mn ;

300 nm



**Micrographie 1b.** Observation par M.E.T. d'un agrégat de noir de carbone, déposé sur un film de Formvar (grandissement X46 000, 300 kV).

## Moulage sous pression

En raison des nombreuses cavités, présentes à fort taux de charge, une injection sous pression a aussi été tentée (seringue...), mais sans amélioration sensible. Le composite est donc coulé dans un moule usiné à façon, en Téflon<sup>1</sup>, recouvert d'un agent siliconné pour faciliter le démoulage.

Le composite non encore polymérisé est soumis à une pression en vissant un bouchon en Téflon sur le moule.

---

<sup>1</sup> Matière plastique, dérivée de l'éthylène et du fluor, très résistante aux agents chimiques et à la température



## Polymérisation

Le composite polymérise à température ambiante pendant 24 heures dans le moule, est démoulé et repose 24 heures supplémentaires avant usinage.

### I.3.2. OPTIONS

#### Agents dispersants

Trois agents dispersants<sup>1</sup> différents, spécifiques aux noirs de carbone, sont disponibles :

- linoléate de sodium ;
- acide tannique [11 & 12] ;
- sulfosuccinate dioctyle.

3 μm



**Micrographie 1c.** Observation par M.E.T. d'une répartition régulière (non-agglomération) d'agrégats de noir de carbone bien dispersés, enrobés d'acide tannique, déposés sur un film de Formvar (grandissement X4 600, 300 kV).

Quelques autres agents dispersants sont aussi commercialisés, mais nous n'avons pas testé leur efficacité :

- petro dispersant 98 (Witco) [13]...

---

<sup>1</sup> Voir annexe Dispersant.



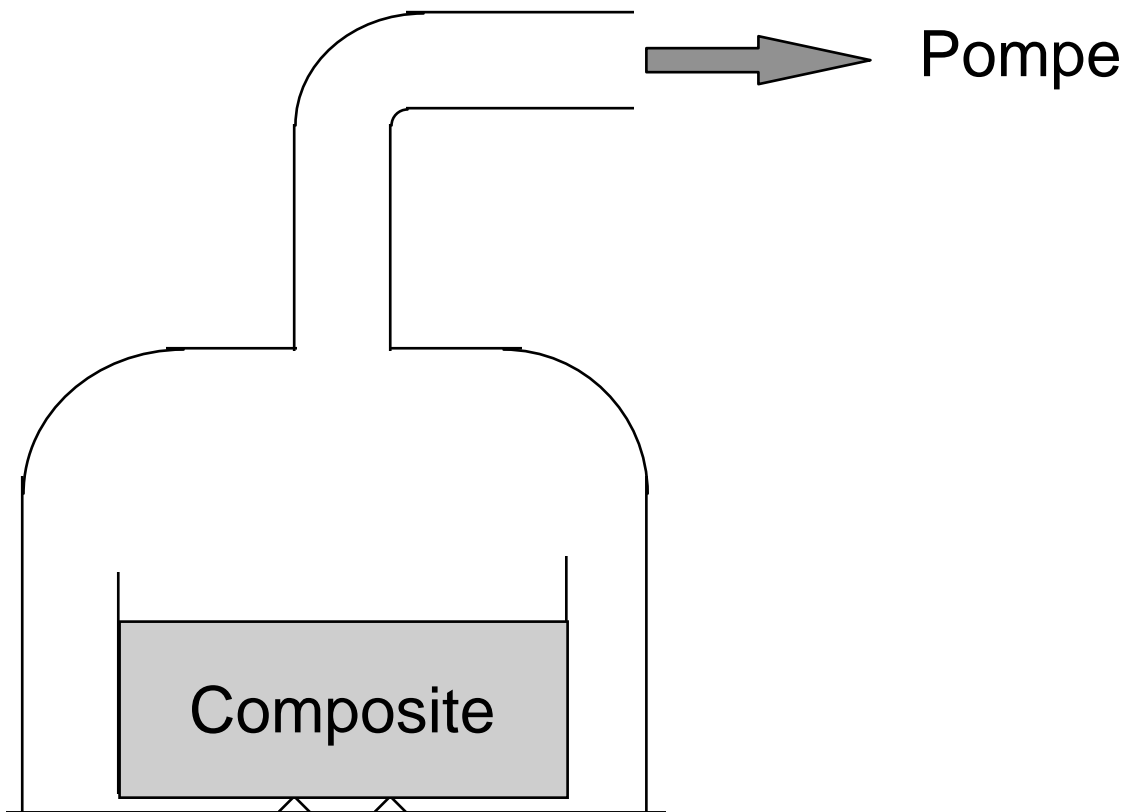
Tous ces produits sont des dispersants efficaces du noir de carbone en solution dans l'alcool ou l'acétone. Mais ni le durcisseur, ni la résine ne sont des solvants du dispersant, cette option [14] n'a donc pas été utilisée (Micrographies 1a, b & c).

### Solvants

L'acétone et surtout le xylène -solvants du durcisseur- et le durcisseur ont été mélangés en égale proportion. Puis le noir de carbone et la résine ont été ajoutés au mélange. Le composite est resté souple, avec de nombreuses porosités, donc inutilisable.

### Dégazage

Un dégazage dans un dessiccateur (figure 4) du composite en cours de polymérisation doit être mené avec attention. Plusieurs fois, un retour à pression atmosphérique évite un foisonnement excessif, sous forme de mousse qui déborde du conteneur.



**Figure 4.** Dégazage réalisé par un dessiccateur formé par une cloche à vide et une pompe primaire à ailettes.

Un vide trop poussé provoque de nombreuses cavités dans le matériau polymérisé. Un essai mené sur des moules en élastomère (R.T.V.), allongés et de faible épaisseur (plaques 20X30X4 mm), permet un dégazage plus rapide, mais le composite n'est pas soumis à une pression.

**Remarque**

La méthode de préparation reste artisanale, mais adaptée aux petites quantités préparées. La reproductibilité est donc moins fiable que lors d'une préparation industrielle, utilisant des moyens d'élaboration plus conséquents.

**CONCLUSION**

Des matériaux composites ont été préparés à tous taux de charge accessibles, c'est-à-dire de 0 à 12 % massique de noir de carbone ; ce qui permet maintenant de caractériser les paramètres de fabrication de façon macroscopique (conductivité, permittivité, densité...), puis d'observer les différences de microstructures.



## **II. CARACTERISATION**

### **PRESENTATION**

Dans ce chapitre, constitué de trois sections, nous allons caractériser les échantillons dont la préparation a été décrite dans le chapitre précédent. Ces échantillons de composite comprennent entre 0 et 12 % en masse de noir de carbone. Des mesures effectuées en cellule coaxiale, entre un et neuf giga-hertz (GHz), donnent la permittivité complexe (et la perméabilité complexe) des échantillons. Ensuite, des mesures de conductivité 4 et 2 points, en régime permanent, permettent de déterminer les paramètres de percolation, et d'étudier l'influence des diverses méthodes d'élaboration. Enfin, des mesures de la densité des composites et de granulométrie des agrégats de noir de carbone affinent nos conclusions.

### **II.1. MESURES DIELECTRIQUES**

#### **Présentation**

Les mesures sont délicates et dépendent des moyens mis en œuvre [15] :

- mesure en câble coaxial ;
- mesure en guide d'onde ;
- mesure sur banc en onde libre.

Chaque méthode présente avantages et inconvénients [16] :

- bande de fréquence et polarisation imposées ;
- précision limitée ;
- forme de l'échantillon déterminée ;
- position de l'échantillon fixée.

Les mesures des constantes diélectriques et magnétiques ont été effectuées à Aérospatiale avec une cellule coaxiale et un analyseur de réseau<sup>1</sup> [17 & 18].

#### **Résultats**

Quelques schémas 3D donnent une vue de synthèse des mesures diélectriques (figures 5a & b). L'axe des ordonnées indique la permittivité  $\varepsilon$  (réelle, puis imaginaire :  $\varepsilon(f)=\varepsilon'(f)-i.\varepsilon''(f)$  ;  $i^2=-1$ ) des matériaux. La fréquence  $f$  (comprise entre 1 et 9 GHz) de l'onde électromagnétique est portée en abscisse, le dernier axe indique la fraction massique de charge  $\phi_2$  (jusqu'à saturation).

Ces graphiques sont tracés après une résonance (relaxation) ; donc à fraction de charge fixée,  $\varepsilon(f)$  est une courbe décroissante (figure 6, projection des figures 5a & b selon un axe). La charge ayant une permittivité plus élevée que la matrice, à fréquence fixée,  $\varepsilon(\phi_2)$  est une courbe croissante<sup>2</sup> (figure 7, projection des figures 5a & b selon l'autre axe), avec  $\phi_2$  le

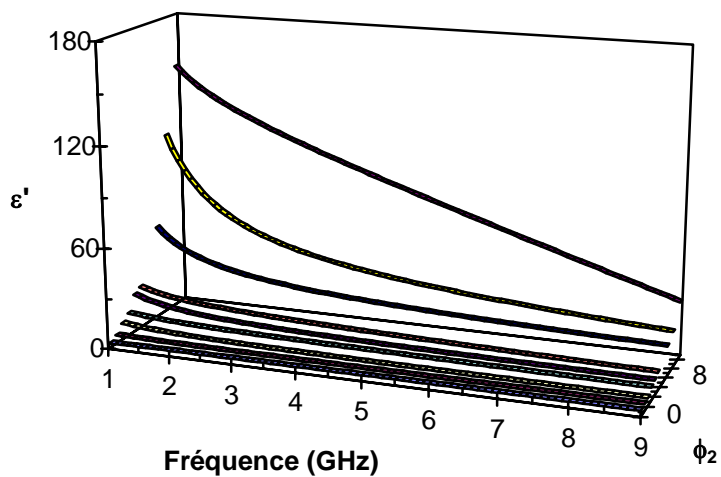
---

<sup>1</sup> Voir annexe Principe des mesures hyperfréquences.

<sup>2</sup> Toutes les lois de comportement données dans la seconde partie prévoient un tel comportement, excepté une loi de X-RS. Cette dernière possède un comportement de type percolation. Le raccordement des courbes pré et post percolation se fait à l'aide d'un coefficient. Certaines valeurs de ce coefficient donnent une légère décroissance de  $\varepsilon(\phi_2)$  au niveau du seuil de percolation. Un tel comportement a parfois été remarqué lors d'expérimentation sur quelques composites. Néanmoins, les mesures très proches du seuil de percolation sont



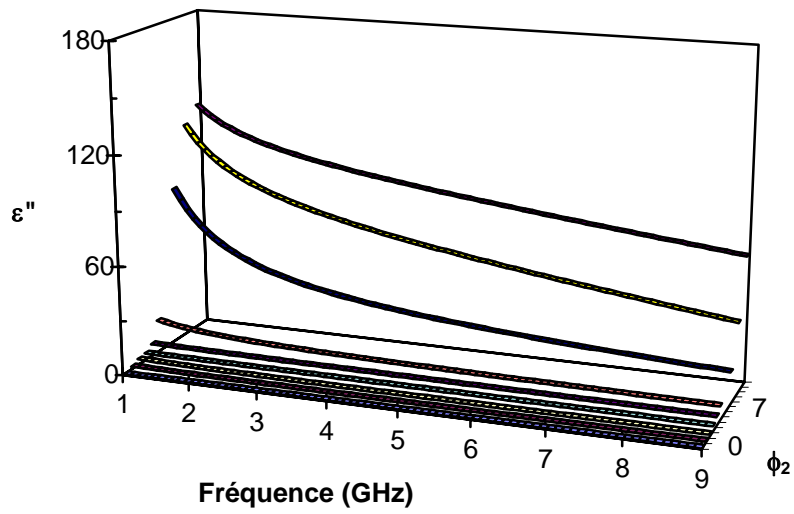
taux de noir de carbone. Ces graphiques sont obtenus en calculant la moyenne des mesures sur différents échantillons, et à plusieurs hauteurs sur un même échantillon (tableaux 3a & b).



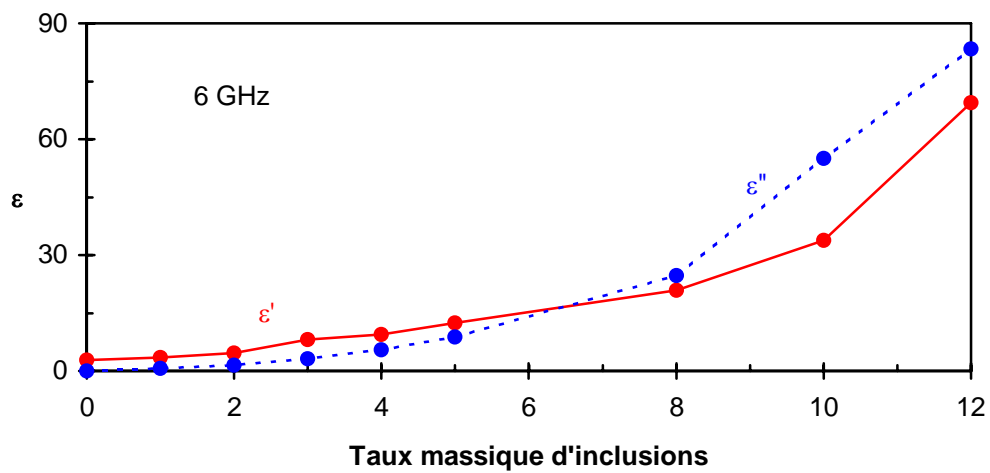
**Figure 5a.** Partie réelle de la permittivité du composite [19], en fonction de la fréquence entre 1 et 9 GHz, et du taux de charge, entre 0 et 12 % massique<sup>1</sup>.

déliçates à mener en raison de la forte variation de  $\varepsilon(\phi_2)$ . Nous n'avons jamais observé un tel comportement.

<sup>1</sup> Graphiques réalisés avec l'aide de Microsoft Excel Pour Windows 95.

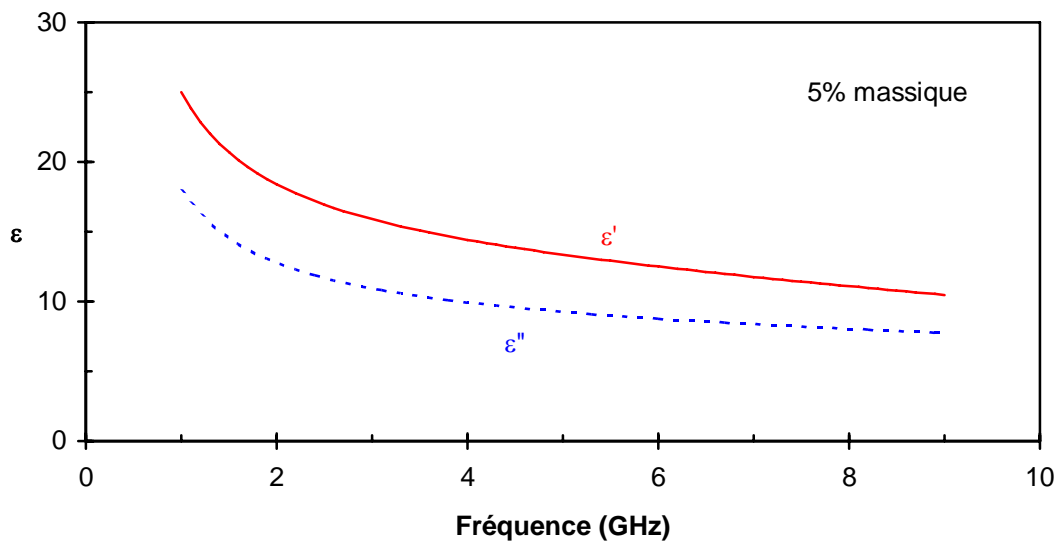


**Figure 5b.** Partie imaginaire de la permittivité du composite, en fonction de la fréquence entre 1 et 9 GHz, et du taux de charge, entre 0 et 12 % massique.



**Figure 6.** Mesure de la permittivité complexe (partie réelle et imaginaire) en fonction de la fraction massique de charge (Courbe expérimentale), pour une fréquence de 6 GHz.





**Figure 7.** Mesure de la permittivité complexe (partie réelle et imaginaire) en fonction de la fréquence en GHz, pour un taux de charge massique de 5 %.

Un test efficace de la mesure expérimentale est effectué en observant l'allure de la courbe de perméabilité complexe  $\mu$ . Le matériau est non magnétique, une mesure idéale donne donc  $\mu=1$  (partie imaginaire nulle). Si la mesure s'éloigne, ou fluctue trop autour de cette valeur constante, elle est douteuse et est écartée.

### Ajustement

Les courbes obtenues sont lissées [20 & 21] en les ajustant (*fit* par la méthode des moindres carrés) par un polynôme généralisé pour la partie réelle de la permittivité du type  $a'.f+b'+c'/f$ , respectivement  $a''.f+b''+c''/f$  pour la partie imaginaire de la permittivité (tableau 2). Les termes prédominants sont les deux derniers. Ceci permet d'éliminer les artefacts de mesure (décalages entre bandes de mesure, erreurs en fin de bande, résonances dues à l'épaisseur du matériau), ou de préparation des matériaux (inhomogénéités macroscopiques, densités régionalisées de cavités ou de charges, mises en forme des matériaux légèrement inexacts). Un meilleur ajustement est bien sûr obtenu en ajoutant des termes supplémentaires ( $f^2...$ ). L'ajustement est moins bon en début de bande (pente importante). Il dépend aussi de la largeur de bande considérée (ici, fréquence comprise entre 1 et 9 GHz).



| $\phi_2$<br>masse<br>% | Permittivité complexe |      |       |                   |      |       |
|------------------------|-----------------------|------|-------|-------------------|------|-------|
|                        | partie réelle         |      |       | partie imaginaire |      |       |
|                        | a'                    | b'   | c'    | a''               | b''  | c''   |
| 0,00                   | 0,00                  | 2,95 | 0,00  | 0,00              | 0,00 | 0,00  |
| 0,50                   | -0,05                 | 3,96 | -0,29 | -0,01             | 0,47 | -1,25 |
| 1,00                   | -0,04                 | 4,62 | 0,09  | 0,03              | 0,41 | -0,34 |
| 2,00                   | -0,14                 | 6,25 | 0,99  | -0,13             | 2,56 | -3,55 |
| 4,00                   | -0,01                 | 6,93 | 15,9  | -0,14             | 6,06 | 1,03  |
| 5,00                   | -0,45                 | 13,1 | 12,3  | -0,15             | 7,99 | 10,2  |
| 8,00                   | -0,34                 | 16,4 | 39,6  | -0,98             | 19,1 | 68,7  |
| 10,0                   | -0,92                 | 14,0 | 152   | -4,27             | 72,2 | 51,2  |
| 12,0                   | -11,4                 | 133  | 26,8  | -3,74             | 101  | 30,5  |

**Tableau 2.** Paramètres d'ajustement des valeurs de permittivités complexe (partie réelle et imaginaire) en fonction de la fraction massique de charge, pour une fréquence comprise entre 1 et 9 GHz.

## II.2. MESURES ELECTRIQUES

### Introduction

Des mesures diélectriques, réalisées en régime permanent, permettent de déterminer :

- le seuil de percolation  $\phi^*$  ;
- les exposants critiques  $s$ , avant et après ce seuil, ;
- l'influence de divers paramètres [22].

Pour cela, des mesures de résistivité quatre points sont menées<sup>1</sup> sur des échantillons de forme cylindrique [23 & 24]. Ce montage permet de s'affranchir des problèmes de résistance de contact, importante pour ces matériaux. Le temps de relaxation du composite est relativement important, il faut attendre quelques minutes avant que les mesures soient totalement stabilisées. L'état de surface du composite est différent de l'intérieur (contact avec le moule en Téflon, présence de démoulant siliconné, ou de poudre de noir de carbone). La pièce est donc usinée selon toutes ses faces.

<sup>1</sup> Voir annexe Principe des mesures électriques.



| $\phi_2$ masse | $\phi_2$ volume | Conductivité        | Précision               | Mesures |
|----------------|-----------------|---------------------|-------------------------|---------|
| %              | %               | S.m <sup>-1</sup>   | S.m <sup>-1</sup>       | Nombre  |
| 1,0            | 0,55            | $6,5 \cdot 10^{-7}$ | $\pm 1,5 \cdot 10^{-7}$ | 4       |
| 1,5            | 0,82            | $2,2 \cdot 10^{-6}$ | $\pm 0,6 \cdot 10^{-6}$ | 2       |
| 2,0            | 1,10            | $5,0 \cdot 10^{-6}$ | $\pm 2,0 \cdot 10^{-6}$ | 2       |
| 2,5            | 1,39            | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | $\pm 0,6 \cdot 10^{-5}$ | 2       |
| 3,0            | 1,65            | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | $\pm 1,0 \cdot 10^{-4}$ | 3       |
| 4,0            | 2,20            | $2,8 \cdot 10^{-3}$ | $\pm 1,0 \cdot 10^{-3}$ | 2       |
| 5,0            | 2,75            | $1,1 \cdot 10^{-2}$ | $\pm 0,7 \cdot 10^{-2}$ | 2       |
| 6,0            | 3,30            | $3,9 \cdot 10^{-2}$ | $\pm 1,3 \cdot 10^{-2}$ | 3       |

**Tableau 3a.** Mesures de conductivité sur des échantillons de 41 mm de section, préparés de façon classique.

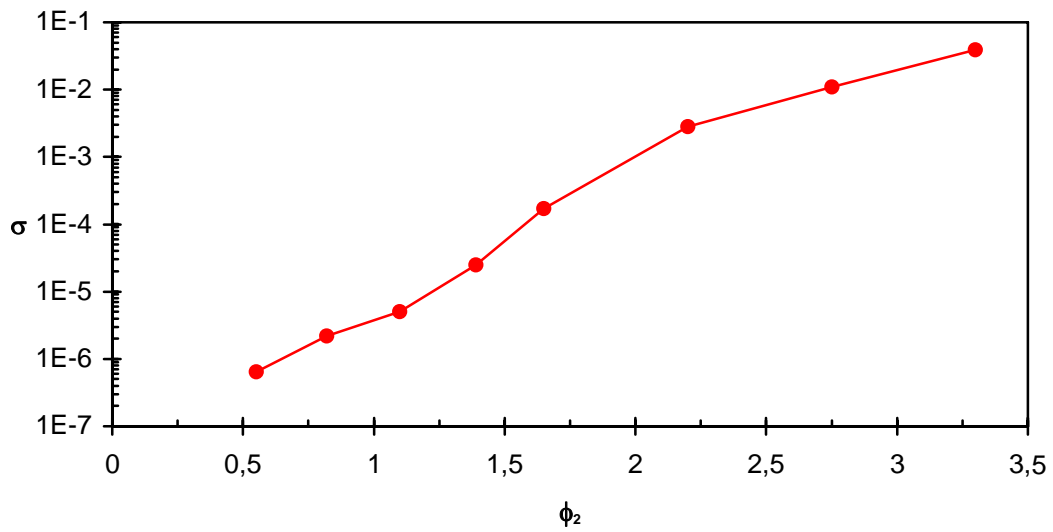
| $\phi_2$ masse | $\phi_2$ volume | Conductivité      | Précision             | Mesures |
|----------------|-----------------|-------------------|-----------------------|---------|
| %              | %               | S.m <sup>-1</sup> | S.m <sup>-1</sup>     | Nombre  |
| 1,0            | 0,55            | $2 \cdot 10^{-6}$ | $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ | 2       |
| 2,0            | 0,82            | $5 \cdot 10^{-7}$ | $\pm 3 \cdot 10^{-7}$ | 2       |
| 3,0            | 1,10            | $7 \cdot 10^{-7}$ | $\pm 4 \cdot 10^{-7}$ | 2       |
| 4,0            | 1,39            | $9 \cdot 10^{-5}$ | $\pm 4 \cdot 10^{-5}$ | 2       |
| 5,0            | 1,65            | $4 \cdot 10^{-3}$ | $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ | 2       |
| 6,0            | 3,30            | $4 \cdot 10^{-3}$ | $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ | 2       |

**Tableau 3b.** Mesures de conductivité sur des échantillons de 41 mm de section, préparés avec des perles de noir de carbone non broyées.

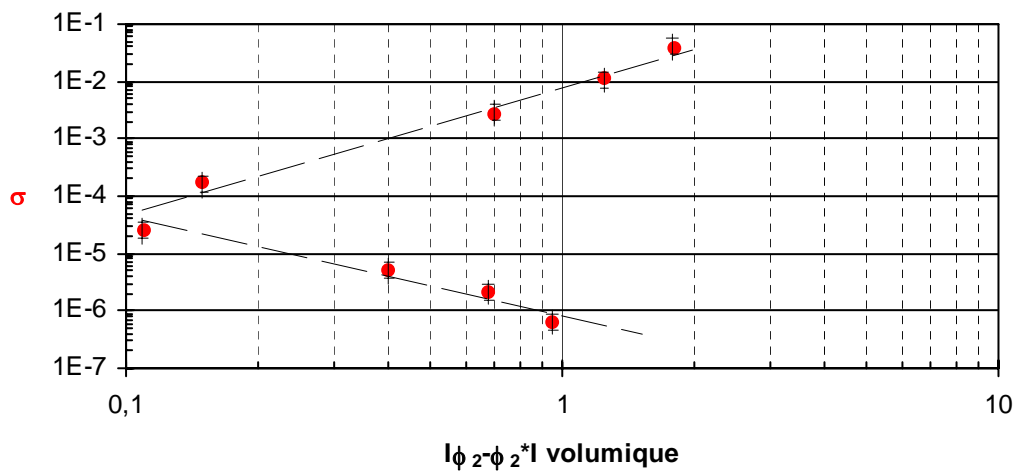
Deux matériaux différents sont mesurés :

- préparation classique (tableau 3a et figure 8) ;
- perles de noir de carbone non broyées (tableau 3b).

Ce dernier est préparé de façon classique, mais les perles de noir de carbone non broyées sont insérées telles quelles dans la résine.



**Figure 8.** Courbe de conductivité en Siemens, fonction du taux volumique de charge compris entre 0,55 et 3,30, pour un matériau préparé de façon classique.



**Figure 9.** Mesures expérimentales (logarithmique) de la conductivité  $\sigma$  en Siemens, en fonction de l'écart de pourcentage volumique d'inclusions au seuil de percolation, pour la préparation classique.

### Analyse

La théorie de la percolation [25] nous indique :

$$\sigma = \sigma_0 |\phi_2 - \phi_2^*|^S$$

Les mesures expérimentales nous permettent de trouver les valeurs des paramètres de percolation qui sont consignées dans le tableau 4.



La faible valeur du seuil de percolation ( $\phi_2^*$ massique  $\approx 2,7\%$  ;  $\phi_2^*$ volumique  $\approx 1,5\%$ ) est due à l'aspect très ramifié du noir de carbone (cf. chapitre suivant : observations). La valeur de l'exposant critique post-percolation ( $s \approx 1,9$ ) est proche de la valeur de l'exposant universel ( $s=2$ ). En revanche, l'exposant critique pré-percolation est différent de l'exposant rencontré pour un réseau cubique (conduction de site [26]) ; cela peut s'expliquer par les incertitudes de mesure, et le faible nombre de mesures rapprochées.

|                     |  |                   |                     |
|---------------------|--|-------------------|---------------------|
| $\phi_2 < \phi_2^*$ | $\sigma_0 = 8,4 \cdot 10^{-7} \text{ S/m}$ | $s \approx -0,75$ | $s = -1,7$          |
| $\phi_2 > \phi_2^*$ | $\sigma_0 = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$ | $s \approx 1,9$   | $s = 2,1$           |
| $\phi_2^*$ massique | $\approx 2,7\%$                            |                   | $\approx 30\%$      |
| Matériau            | Epoxy + noir de carbone                    |                   | Réseau cubique (3D) |

**Tableau 4.** Seuil et paramètres de percolation théoriques pour un réseau cubique et expérimentales pour le composite étudié.

En prolongeant par continuité les mesures de percolation, en supposant celles-ci vérifiées loin du seuil de percolation, on trouve une conductivité d'environ  $10^{-7} \text{ S/m}$  pour la résine ( $\phi_2=0\%$ ) et d'environ  $100 \text{ S/m}$  pour le noir seul ( $\phi_2=100\%$ ). La conductivité de la résine est surévaluée (voir annexes résine), la conductivité fabricant est  $10^{-11} \text{ S/m}$ , ce qui confirme un peu la critique précédente. La conductivité du noir de carbone correspond à celle mesurée sur un noir d'acétylène, sous pression de 50 bars [3]. Mais cette comparaison est à considérer avec beaucoup de réserve.

Pour le composite préparé selon la méthode classique, les mesures sont reproductibles. Mais pour les échantillons préparés avec des perles de noir de carbone non broyées, les mesures sont très dispersées, les composites sont macroscopiquement hétérogènes. Il faudrait effectuer les mesures sur des échantillons de plus grande taille. Néanmoins, la résistivité du composite est plus importante pour le matériau où les perles n'ont pas été cisailées. La conductivité est nettement plus importante pour le composite non cisailé que si les perles étaient restées *monobloc*. Cela indique une dissolution partielle des perles (pelotes d'agrégats) dans la matrice au cours de leur incorporation (ce qui a été confirmé par microscopie optique [24] : éparpillement d'amas agglomérés au voisinage des perles initiales).

### II.3. AUTRES MESURES PHYSIQUES

#### Densité

On peut observer, sur la figure 9 et le tableau 5, la fraction volumique de porosités et de noir de carbone présente dans le matériau, en fonction de la fraction massique de noir de carbone des premiers composites élaborés.

Ces quantités sont déterminées par pycnométrie : connaissant la densité du noir de carbone  $\rho(A)$  et de la résine seule  $\rho(B)$ , la fraction massique du noir de carbone introduit pour la préparation du matériau  $\phi_m(A)$  et la densité finale du composite (mesurée par pesée d'Archimède, par immersion dans un liquide), on peut en déduire la fraction volumique de porosité  $\phi_v(C)$ . Les mesures du poids et du volume sont aussi testées, mais les résultats sont moins précis.



Nous avons les équations suivantes :

$$\phi_v(C) = \frac{v(C)}{v(A) + v(B) + v(C)}$$

$$d(A + B + C) = \frac{m(A) + m(B)}{v(A) + v(B) + v(C)}$$

$$\phi_m(A) = \frac{m(A)}{m(A) + m(B)}$$

En utilisant ces équations, on trouve :

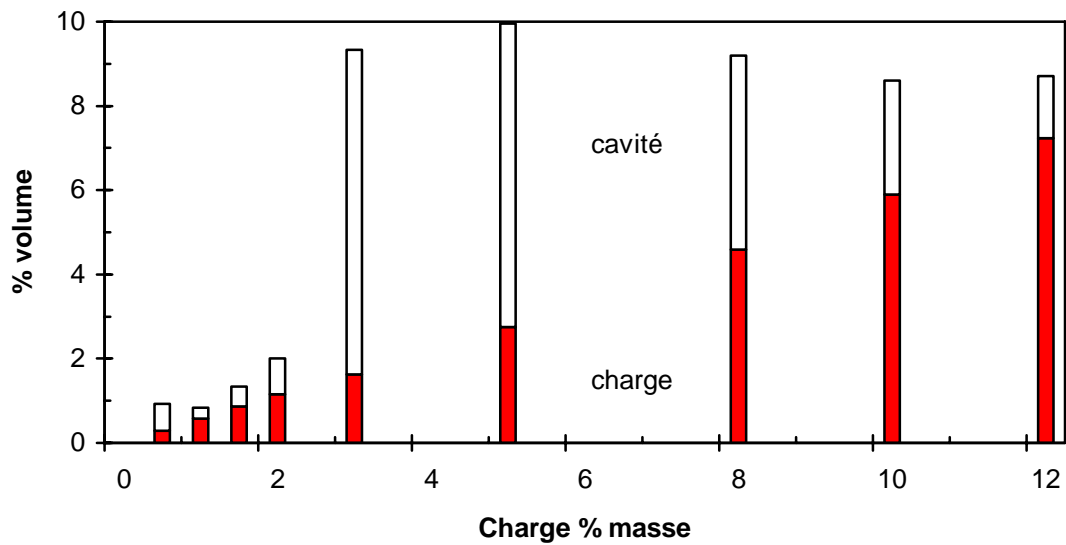
$$\phi_v(C) = 1 - \rho(A + B + C) \left[ \frac{\phi_m(A)}{\rho(A)} + \frac{\phi_m(B)}{\rho(B)} \right]$$

| Charge  |       | Cavité | Composite |
|---------|-------|--------|-----------|
| % masse | % vol | % vol  | densité   |
| 0,0     | 0,00  | 0,00   | 1,150     |
| 0,5     | 0,29  | 0,64   | 1,145     |
| 1,0     | 0,58  | 0,25   | 1,152     |
| 1,5     | 0,87  | 0,46   | 1,152     |
| 2,0     | 1,16  | 0,84   | 1,150     |
| 3,0     | 1,63  | 7,70   | 1,075     |
| 5,0     | 2,75  | 7,21   | 1,090     |
| 8,0     | 4,59  | 4,61   | 1,135     |
| 10      | 5,90  | 2,70   | 1,168     |
| 12      | 7,23  | 1,48   | 1,168     |

**Tableau 5.** Fraction volumique de charge, de porosité et densité du composite en fonction de la fraction nominale massique de charge introduite (entre 0 et 12 %).

La figure 10 présente deux domaines. Pour des fractions massiques de charge inférieures à 3 % (correspondant environ au seuil de percolation), la fraction volumique de porosités est croissante, mais reste faible. Pour des fractions massiques supérieures, et jusqu'à saturation, la somme des fractions volumiques de charge et d'air reste sensiblement constante et égale à 9 %. La densité du composite est donc la plus faible (plus forte proportion de porosités) pour des fractions de charge intermédiaires (entre 3 et 8 %).

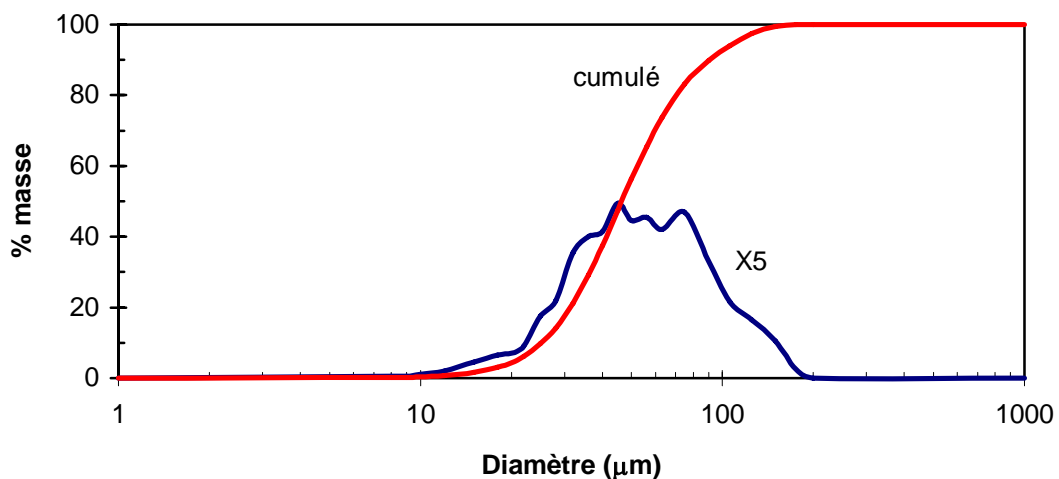
A faible fraction massique, le comportement est similaire à celui de la résine seule, et en ajoutant du noir, on introduit un peu d'air. Ensuite, la résine ne mouillant pas très bien la charge, le noir de carbone introduit va remplir les porosités vacantes. Ceci est aussi dû aux méthodes de préparation, la pression imposée étant plus forte à fort taux de charge. C'est pourquoi les premiers échantillons ont été refaits avec la méthode décrite dans le début de cette partie, les échantillons ainsi préparés présentent peu de porosité jusqu'à un taux de charge supérieur à 5 % massique.



**Figure 10.** Fraction volumique de charge et porosité, en fonction du taux massique de noir de carbone (entre 0 et 12 %) introduit lors de la préparation du composite.

### Granulométrie

A l'aide de la granulométrie laser, nous désirons caractériser la taille des amas d'agrégats (et non pas la taille des agrégats, trop petits et non sphériques). Des mesures ont été menées sur de nombreux appareils (Coulter, Cilas, Malverne), tant par voie sèche que dans un liquide porteur (eau, alcool).



**Figure 11.** Courbe granulométrique en masse (ou en volume) et courbe cumulée, en fonction du diamètre (logarithmique) en micromètre des particules.



Par voie humide la préparation verre de montre (pré-mélange dans un peu de liquide porteur) additionné de dispersant donne les meilleurs résultats. L'alcool mouillant mieux que l'eau, c'est un liquide porteur mieux adapté [27]. L'acétone endommageant l'appareil ne peut malheureusement pas être utilisée.

Un dépouillement rapide des premières courbes granulométriques (figure 11 et tableau 6) nous indique que la granulométrie (distribution unimodale) est imposée par le broyage. Le broyeur utilisé est un broyeur à billes. Mais les mesures sont délicates à mener, le noir de carbone étant très polluant. Elles sont données à titre indicatif et ne seront pas utilisées dans la suite de l'étude.

| Diamètre ( $\mu\text{m}$ ) | Histogramme (%) | Cumulé (%) |
|----------------------------|-----------------|------------|
| 1                          | 0,00            | 0,00       |
| 8                          | 0,05            | 0,10       |
| 10                         | 1,00            | 0,40       |
| 15                         | 4,50            | 1,70       |
| 20                         | 7,00            | 4,40       |
| 25                         | 17,5            | 9,70       |
| 32                         | 35,5            | 21,2       |
| 40                         | 41,5            | 37,5       |
| 45                         | 49,5            | 47,4       |
| 50                         | 44,5            | 56,3       |
| 56                         | 45,5            | 65,4       |
| 63                         | 42,0            | 73,8       |
| 75                         | 47,0            | 83,2       |
| 90                         | 33,0            | 89,8       |
| 106                        | 21,5            | 94,1       |
| 125                        | 16,5            | 97,4       |
| 150                        | 10,5            | 99,5       |
| 200                        | 0,00            | 100        |

**Tableau 6.** Histogramme granulométrique et cumulé en masse (ou en volume) en fonction du diamètre des particules.

## CONCLUSION

Ces mesures de constante diélectrique, de conductivité, de granulométrie, de densité... sont les caractérisations macroscopiques des matériaux nous intéressant. C'est un test de la fabrication, de sa reproductibilité, et de la "qualité" des composites. Elles permettent de déterminer des paramètres macroscopiques (seuil de percolation...), et par la suite de caler et vérifier les modèles de changement d'échelle (permittivité du noir de carbone, taille des amas...).





### **III. OBSERVATIONS**

#### **PRESENTATION**

Le carbone est un élément léger du début de la classification périodique. Les interactions matière-rayonnement sont faibles avec le carbone atomique. Les supports utilisés sont faiblement conducteurs et carbonés (Formvar, résine époxy ou coupe mince de composite par microtome). Cela se traduit par un contraste peu important entre support, résine et charge, tous trois ayant la même similitude chimique. Pour réduire les biais introduits par l'imperfection des systèmes d'observation, nous ne travaillons pas aux limites de possibilité de l'appareillage.

Dans ce chapitre, nous nous attachons à observer la charge seule. Puis, nous considérons cette même charge, mais in-situ, c'est-à-dire incorporée au matériau. Le but avoué est de caractériser expérimentalement la répartition de la charge dans la matrice. La résine est considérée comme un fond continu. Ce chapitre est constitué de trois sections.

#### **III.1. AGREGATS ISOLES PAR M.E.T.**

##### **Introduction**

Voici le matériel utilisé pour les observations :

- microscopie électronique à transmission<sup>1</sup> de 300 kV *Philips EM430* [28 & 29] ;
- caméra C.C.D. Vidicon couplée à la chambre de projection du microscope *Lhesa 4036* ;
- alignement de l'axe optique du microscope, de l'objet et de la caméra ;
- observation sous différentes conditions expérimentales (défocalisation<sup>2</sup>, tension d'accélération, grandissement  $X10^3$ - $10^6$ ...) ;
- variation de l'angle de basculement de la préparation (tilt) par pas de 5° ( $8,7 \cdot 10^{-2}$  rad), pour permettre la reconstruction stéréoscopique [30].

##### **Observation des agrégats libres**

Plusieurs observations<sup>3</sup> ont été menées, le microscope électronique à transmission étant le moyen, disponible au laboratoire, le plus prometteur. Tout d'abord, des agrégats libres sont observés sur une grille recouverte de *Formvar*, après dispersion aux ultrasons dans l'acétone [7, 8 & 9].

Voici le processus de mise en forme retenu, pour cette étude en microscopie [23 & 31] :

- cisaillement entre deux plaques de verre d'une perle (environ  $10^{-3}$  g) de noir de carbone ;
- mélange mécanique dans un bêcher de la poudre dans 5 ml d'acétone ;
- dispersion de la suspension pendant 5 mn, à l'aide d'une cuve à ultrasons<sup>4</sup> ;
- dépose des agrégats sur une grille de microscopie recouverte de *Formvar Taab*<sup>5</sup> ;
- séchage de la réplique, par évaporation à l'air libre, pendant une heure minimum.

---

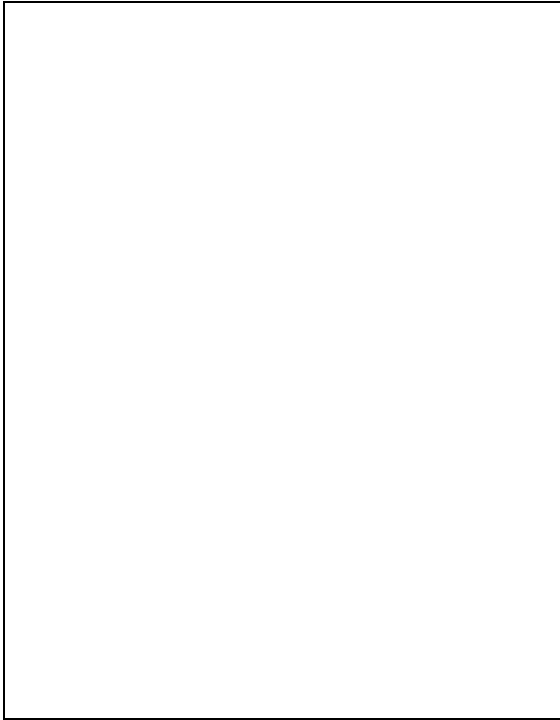
<sup>1</sup> Voir annexe Microscopie électronique à transmission.

<sup>2</sup> Voir annexe Nomenclature Lexique

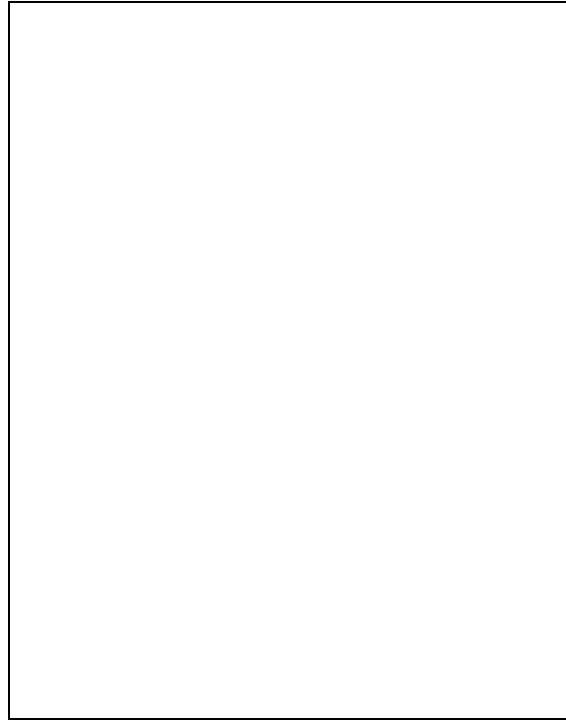
<sup>3</sup> Dans les années 1930, on pensait que le noir de carbone était amorphe. Warren [34] a démontré en 1934, par diffraction X, l'agencement en couches graphitiques.

<sup>4</sup> Voir annexe Ultrasons.

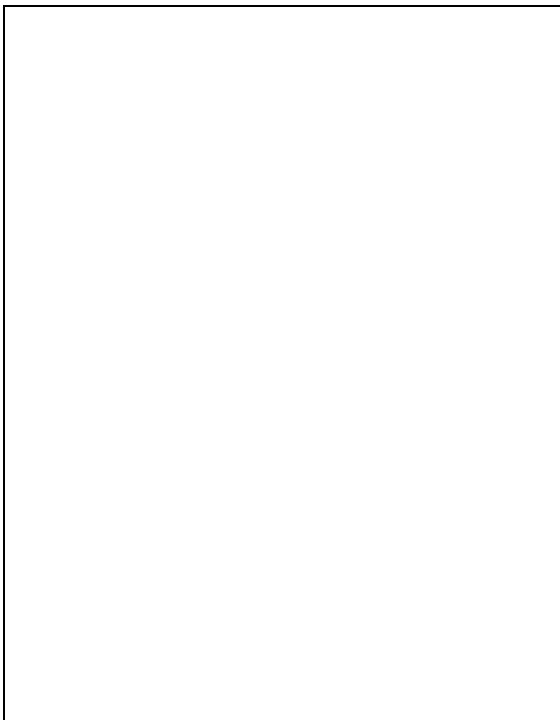
<sup>5</sup> Epaisseur d'environ 5 nm.



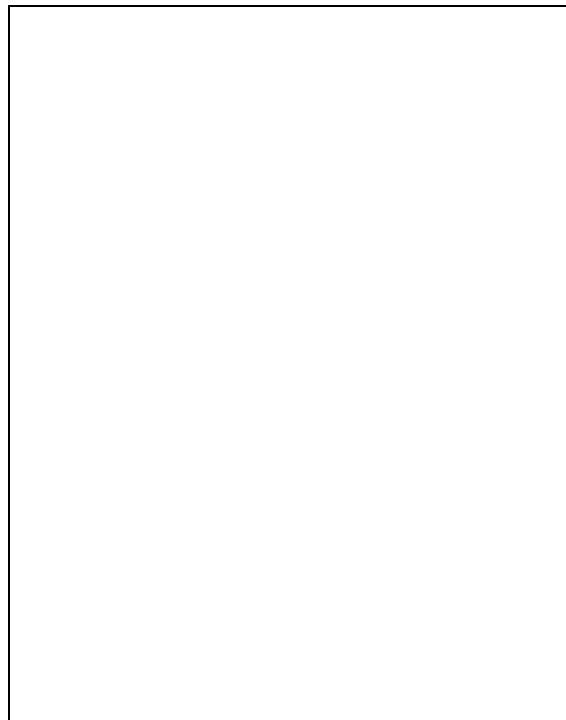
**Micrographie 2a.** Agrégat isolé, angle  $0^\circ$ , sur Formvar, observé par M.E.T. (X70 000, 300 kV).



**Micrographie 2b.** Agrégat isolé, angle  $5^\circ$ , sur Formvar, observé par M.E.T. (X70 000, 300 kV).



**Micrographie 2c.** Agrégat isolé angle  $25^\circ$ , sur Formvar, observé par M.E.T. (X70 000, 300 kV).



**Micrographie 2d.** Agrégat isolé angle  $40^\circ$ , sur Formvar, observé par M.E.T. (X70 000, 300 kV).

200nm

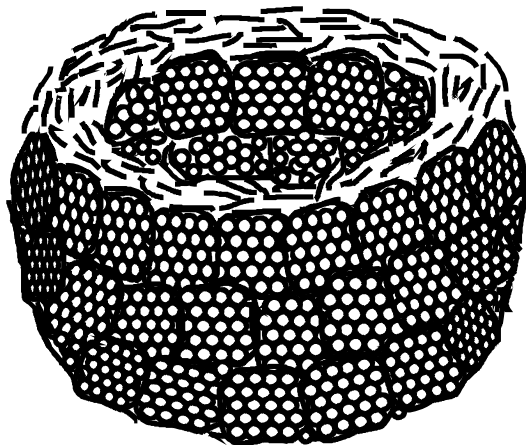


Les images obtenues par M.E.T. sont de bonne qualité à tous grossissements (micrographies 1b, 2a, b, c & d) et utilisables pour un traitement postérieur par analyse d'images. Sur les photographies 2a à d, on observe le même agrégat sous différents angles. En particulier la paire 2a, 2b permet l'observation de l'agrégat par stéréoscopie (l'angle de basculement est de  $7^\circ$  par rapport à l'horizontale, dans le sens trigonométrique)

Ces vues sont effectuées en contraste de diffraction + absorption, c'est-à-dire avec un diaphragme de contraste dans le plan focal image de 20 mm. Donc, seul le faisceau direct, ou faisceau d'électrons transmis, contribue à l'image. Les faisceaux diffractés sont éliminés.

Une frange de focalisation, ou frange de Fresnel [32 & 33], borde les granules de couleur blanche, caractéristique de la sous-focalisation. En condition de sur-focalisation, les grains, bordés d'une frange de couleur noire, sont plus difficiles à analyser, à cause du flou des contours ; cependant, l'écart à la mise au point est équivalent, en valeur absolue.

Ces agrégats sont formés de granules de noir de carbone de diamètre  $30\text{ nm} \pm 20\%$ , qui s'interpénètrent légèrement pour former des agrégats ayant une structure en chaînette ramifiée. Le nombre de granules par agrégats varie de quelques dizaines à plusieurs centaines. Nous verrons par la suite<sup>1</sup> comment estimer le nombre de granules.

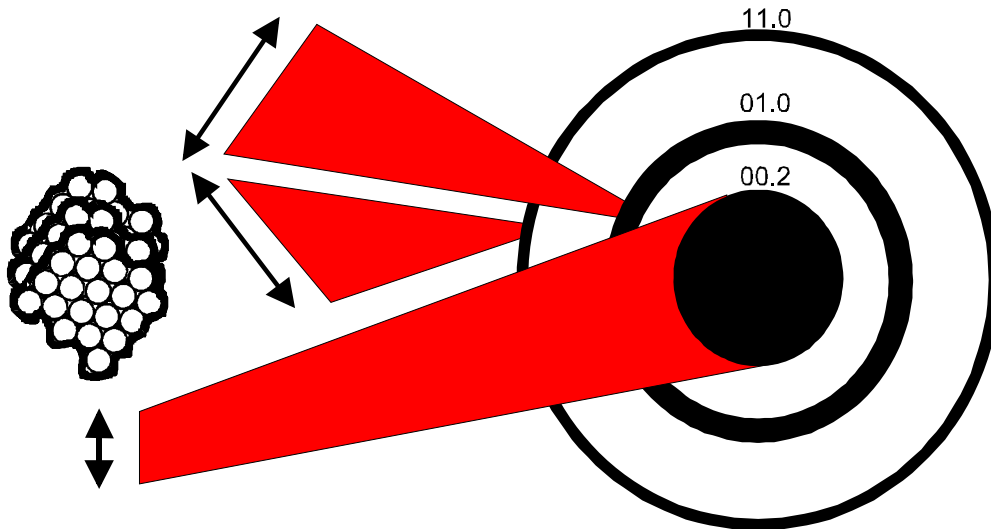


**Figure 12.** Schéma d'une coupe d'un granule de noir de carbone, formé de petits cristallites de carbone turbostratique concentriques.

La deuxième planche (micrographie 3b) est une micrographie M.E.T. haute résolution de la structure turbostratique (en lamelles avec un désordre rotationnel<sup>2</sup>) de quelques granules (figure 12). La technique de contraste de phase a été employée pour obtenir la résolution des plans c du carbone. Le diaphragme d'objectif utilisé a un diamètre de  $50\ \mu\text{m}$  déterminant ainsi une ouverture angulaire au niveau de la lentille objectif de  $18,5\ \text{mrad}$ , ce qui correspond à une résolution théorique de  $2,2\ \text{Å}$ , alors que le microscope Philips EM430 est en pratique limité à  $2,3\ \text{Å}$ .

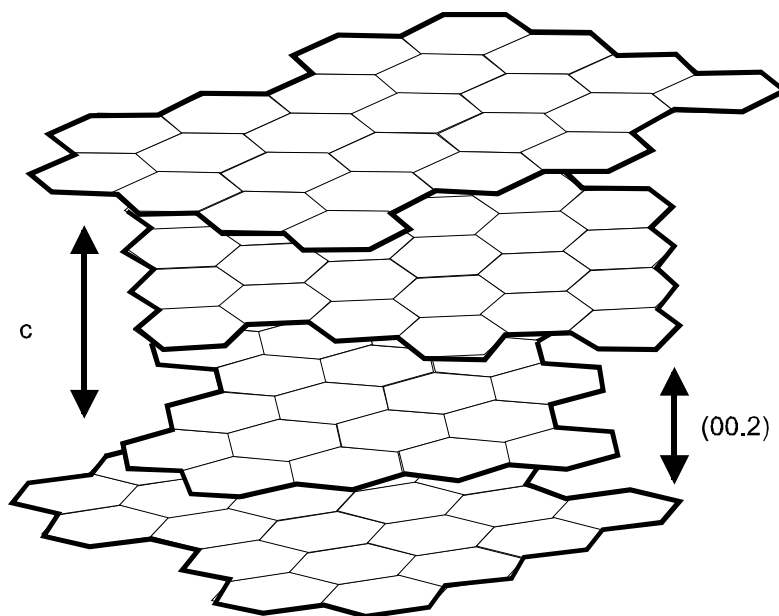
<sup>1</sup> Partie I, chapitre IV.

<sup>2</sup> Biscoe et Warren [35], puis Sweitzer & Goodrich [36] et Hall [37] proposèrent dans les années 1940 des modèles de structures.

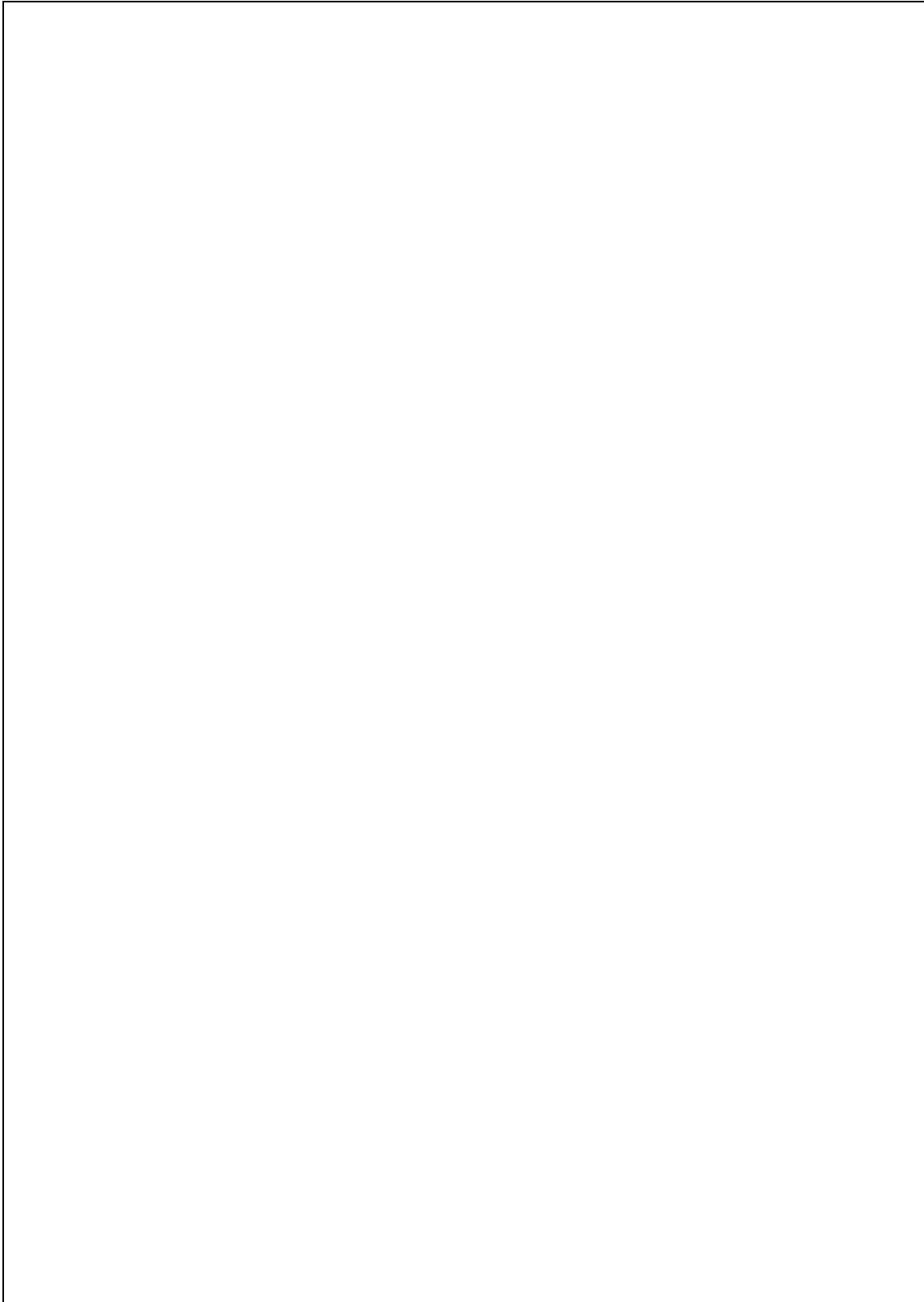


**Figure 13.** Dimensions réduites du cristallite et élargissement induit des anneaux du cliché de diffraction du carbone turbostratique (longueur de caméra  $\approx 3\,500$ ).

La photographie 3a représente le diagramme de diffraction en anneau (diagramme de poudre). Le premier anneau correspond aux empilements turbostratiques (figure 13), les deux suivants aux distances caractéristiques de la maille hexagonale du carbone graphité.



**Figure 14.** Illustration d'un cristallite de noir de carbone. Schéma ( $\approx X30\,000\,000$ ) indiquant la distance inter-réticulaire entre les plans (00.2).



**Micrographie 3b.** Sphérule de noir de carbone à fort grandissement indiquant les plans d'empilement turbostratique, observé par M.E.T. haute résolution (X1 050 000, 300 kV).

10 nm





La distance inter-réculaire de ces empilements turbostratiques, plans (00.2) est de  $3,7 \pm 0,4 \text{ \AA}$  (figure 14). Le désordre rotationnel entre plans réticulaires entraîne une distance entre plans (00.2) plus importante que dans le cas du graphite. La taille des cristallites est de quelques dizaines d'angström. La distance entre les plans atomiques (10.0) est de  $2,32 \text{ \AA} \pm 5 \%$ , et entre les plans atomiques (11.0) de  $1,35 \pm 0,05 \text{ \AA}$ . L'élargissement de ces anneaux indique la taille des trois longueurs caractéristiques des cristallites (figure 13).

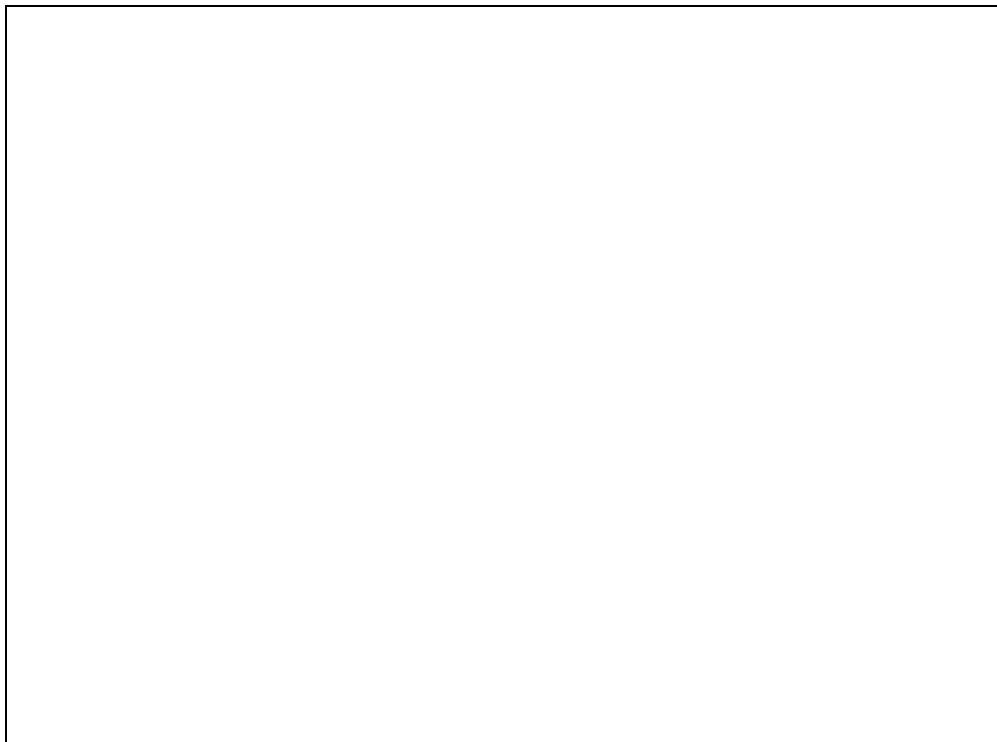


**Micrographie 3a.** Cliché de diffraction du matériau composite obtenu par M.E.T. (longueur de caméra 1 600).

### III.2. MATERIAUX BIPHASES PAR M.E.T.

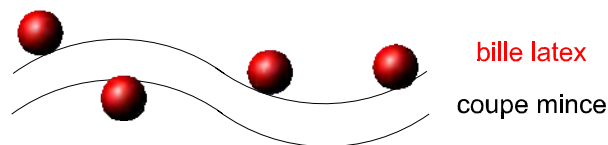
L'observation des composites a posé de nombreuses difficultés expérimentales : de la recherche d'un moyen d'observation adapté, en passant par la reproductibilité des observations et le réglage des paramètres et conditions d'observation. Les quelques observations présentées ici sont obtenues par microscopie électronique à transmission, sur des coupes fines d'environ 70 nm<sup>1</sup>, obtenues par ultra-microtome (figures 15 & 16).

0,5  $\mu\text{m}$



**Micrographie 4a.** Coupe fine du matériau composite comportant 4 % massique de charge observé par M.E.T. (X21 000, 300 kV).

<sup>1</sup> Cette épaisseur est indiquée par le Palmer de l'ultra-microtome. Une tentative de mesure a été menée à l'aide de bille de latex calibrées de 91 nm. En raison de la courbure des coupes fines, ce type de caractérisation s'est révélé trop sensible pour fournir des résultats fiables.

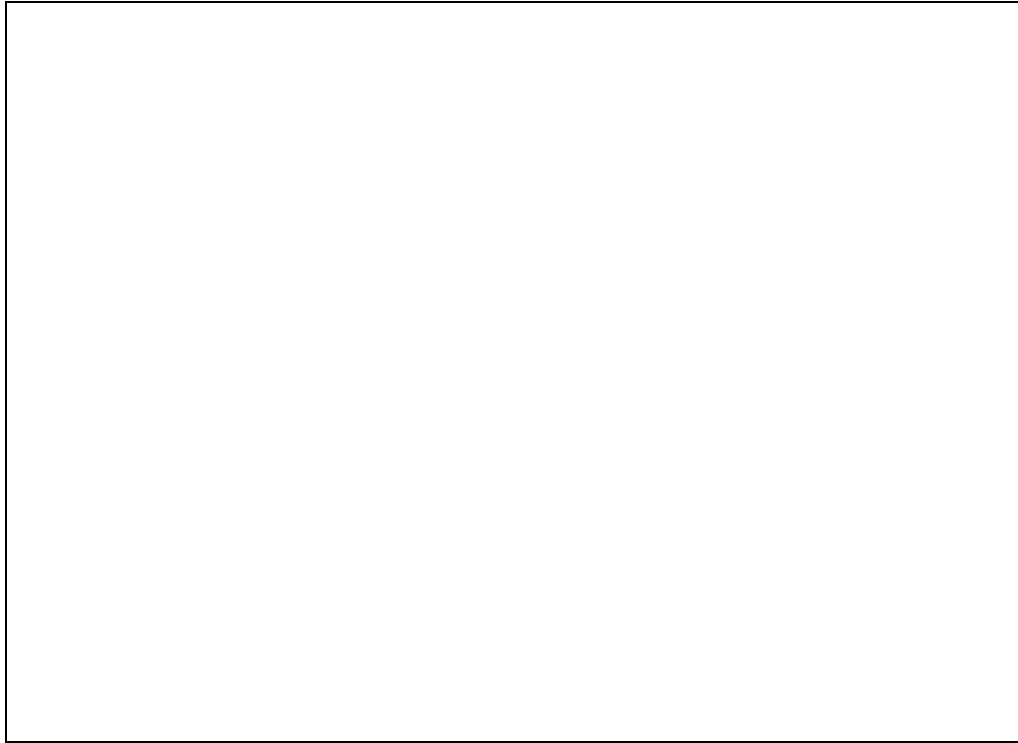


**Figure 15.** Mesure de l'épaisseur des coupes fines ultramicrotomes, à l'aide de billes de latex calibrées.



Pour préparer le composite, deux composants ont été incorporés, la résine époxyde, et le noir de carbone. Ces deux phases se retrouvent sur les différentes micrographies. Le polymère forme la matrice, le "fond continu", et le noir est la charge, les inclusions très foncées.

0,5  $\mu\text{m}$



**Micrographie 4b.** Coupe fine du matériau composite comportant 4 % massique de charge observé par M.E.T. (X21 000, 300 kV).

Les quelques observations présentées sont tirées d'un lot de 70 micrographies. Deux micrographies ont été sélectionnées pour des détails intéressants, contenant 2,4 % volumique de noir de carbone (4 % massique) :

- taux de charge local inférieur au taux de charge nominal (micrographie 4a) ;
- taux de charge local supérieur au taux de charge nominal (micrographie 4b).

Sur les micrographies, on remarque la présence de plusieurs domaines, parfois, la charge est bien dispersée, parfois elle est agglomérée et présente certaine hétérogénéité de dispersion. Ceci est à imputer aux méthodes de préparation des matériaux<sup>1</sup>.

Nous vérifions par microscopie que la découpe par ultra-microtome arrache peu d'agrégats. Toutes les micrographies ont été prises sous la tension d'accélération maximale du microscope à transmission, c'est-à-dire 300 kV, une tension plus faible dégradant le contraste.

A titre indicatif, de nombreux autres composites, d'autres polymères et d'autres noirs de carbone, ont aussi été observés (Printex XE2 dans polyéthylène, carbone V10 dans résine

---

<sup>1</sup> Des méthodes originales de préparation ont été essayées par des laboratoires de Génie Chimique (M. Jean-Louis Greffe, LSGC, Nancy).



époxy, Carbosphère E dans résine époxy...). Pour ne pas alourdir cet exposé, nous ne présentons pas ici les résultats obtenus.

### III.3. MATERIAUX BIPHASES PAR M.E.B.

Les mêmes composites ont aussi été observés par microscopie électronique à balayage (M.E.B.)<sup>1</sup>. De nombreux appareils divers et variés ont été utilisés : le 6400F de l'E.T.C.A., sous l'autorité de Mme FELTZ, Le 6400F de JEOL, sous l'autorité de M. MICHAUD, un microscope TOPCON, utilisé avec M. JEAN...

Les conditions optimales d'observation sont effectuées sur une coupe préparée par ultra-microtome (figure 16). La surface ainsi préparée est de très bonne qualité (meilleure que par un polissage mécanique) sur une surface suffisante pour l'observation par M.E.B. (environ 0,1 mm<sup>2</sup>).

L'utilisation d'un microscope à canon à effet de champ [28 & 29] permet de travailler à basse tension (de 2 à 4 kV). Cela évite une métallisation de l'échantillon pour évacuer l'accumulation de charge électrique. Ainsi, la pénétration du faisceau dans l'échantillon est peu profonde.

Les couches superficielles de noir de carbone apparaissent nettes, aux contours précis et bien définis. En revanche, les couches sous-jacentes de charge apportent des images diffuses, qui se superposent à celles des couches superficielles (micrographies 5a & b). Cet effet empêche un traitement quantitatif des micrographies. Néanmoins, ces observations confirment qualitativement celles effectuées par M.E.T.

Pour poursuivre plus avant ces observations M.E.B. Il pourrait être intéressant d'observer les coupes minces « ultra-microtome » -utilisées en M.E.T.- en M.E.B. à effet de champ. Pour éviter un effet de charge trop important, il faut utiliser des échantillons avec un fort taux volumique de noir de carbone (>3 %), permettant la conduction des charges dans une coupe fine. Il est aussi possible de déposer la coupe fine sur un matériau conducteur n'écrasant pas l'échantillon (béryllium...).

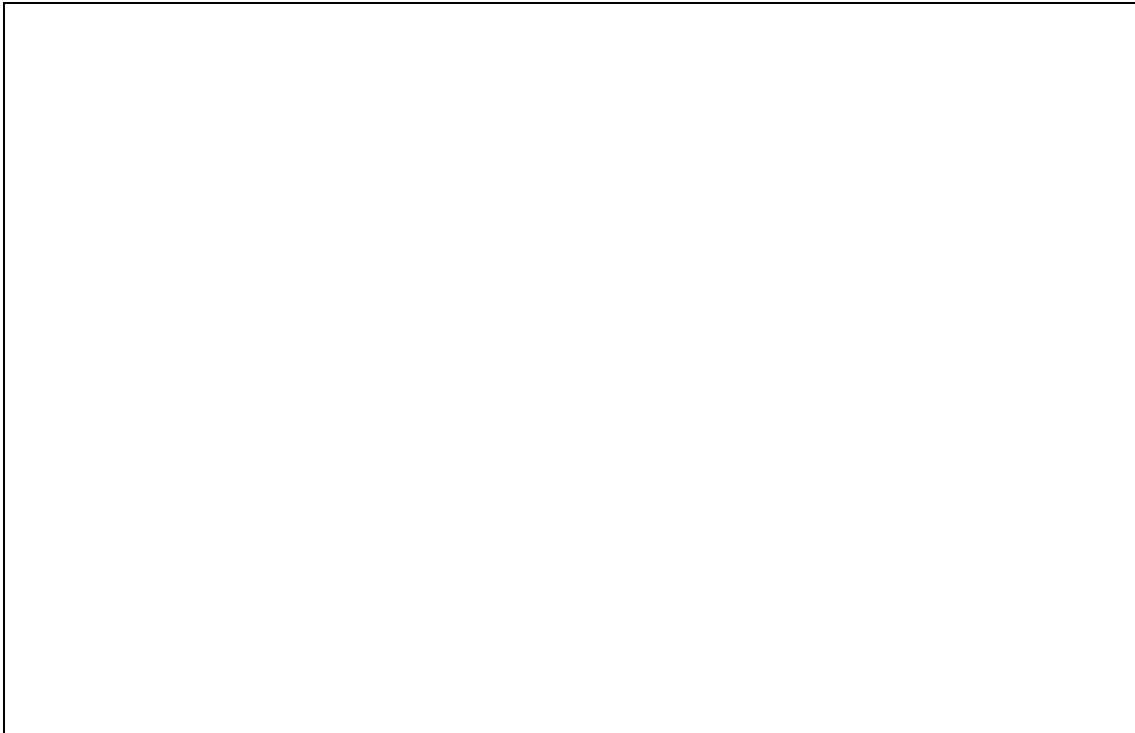
Le composite a aussi été observé par microscopie optique (M.O.) [24 & 38].

---

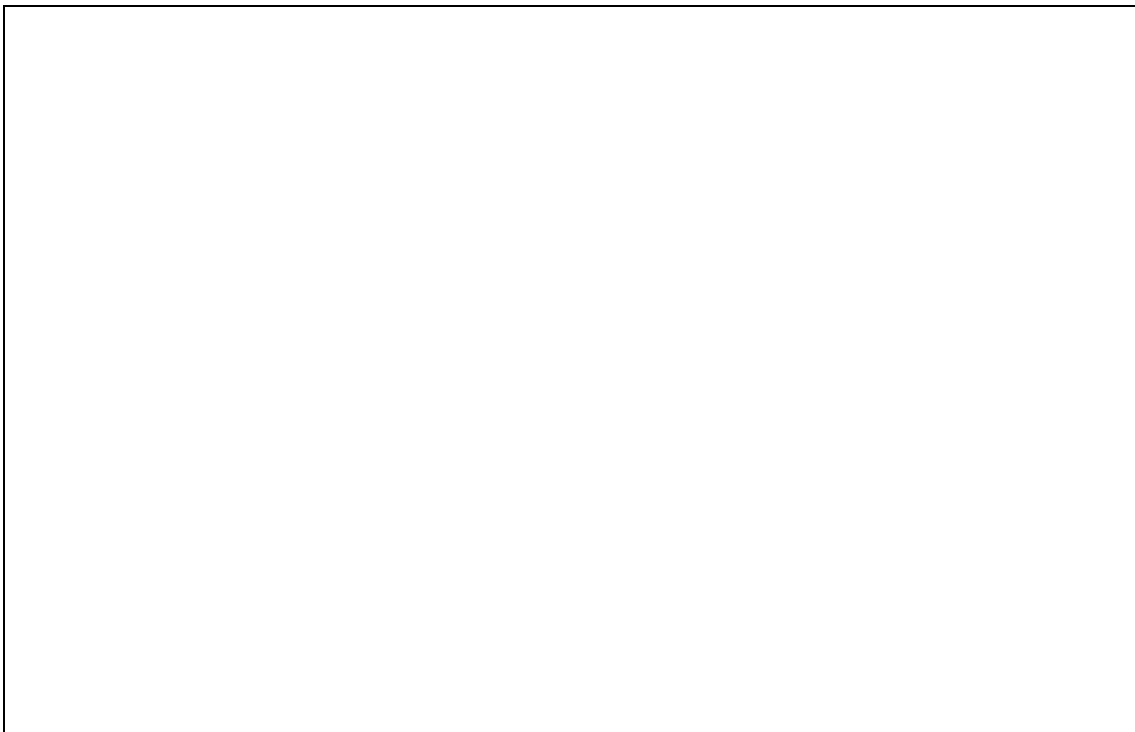
<sup>1</sup> Voir Annexe M.E.B.



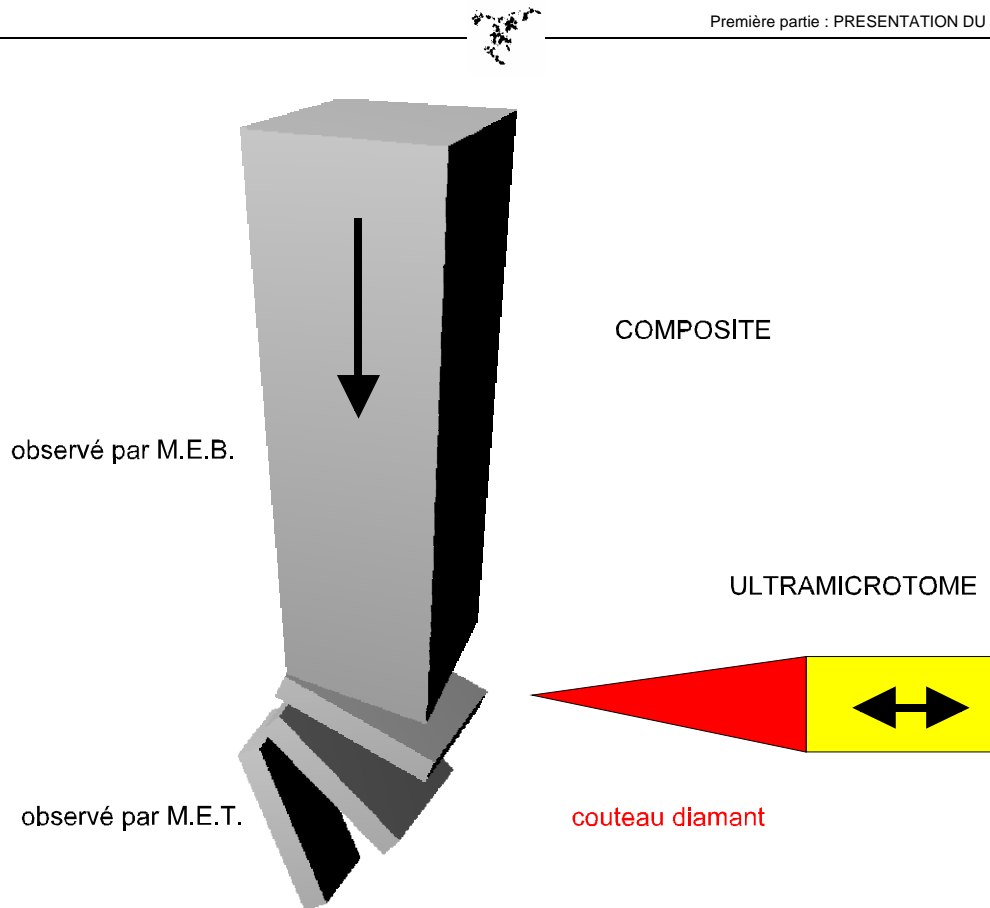
0,5  $\mu\text{m}$



**Micrographie 5a.** Matériau composite comportant 5 % massique de charge observé par M.E.B. (X7 000, 4 kV).



**Micrographie 5b.** Matériau composite comportant 5 % massique de charge observé par M.E.B. (X21 000, 4 kV).



**Figure 16.** Découpe des répliques de composite par ultra-microtome pour observation M.E.T. et M.E.B.

## CONCLUSION

Les observations microscopiques sont indispensables. Le recoupement des observations effectuées sur divers matériaux, avec des moyens d'observation variés et sous différentes conditions expérimentales nous permettent de comprendre la structure intime de la charge et du composite. Nous avons aussi vu que la méthode de préparation des composites reste trop artisanale pour obtenir un matériau homogène. Une étude ultérieure devrait porter sur cet aspect des composites.



## **IV. ANALYSE DES IMAGES**

### **PRESENTATION**

Dans ce chapitre, constitué de trois sections, nous allons analyser quantitativement les images obtenues par microscopie électronique à transmission. Tout d'abord, nous allons expliquer ce qu'est l'analyse d'images. Ensuite, nous traitons par analyse d'images les micrographies numérisées des agrégats isolés. Nous déduisons de cette analyse le diamètre des granules et des agrégats, et nous proposons une méthode de reconstruction 3D partielle des agrégats. Les images numérisées des agrégats isolés sont obtenues à partir de la caméra couplée au M.E.T. Enfin le matériau composite est traité pour comprendre la répartition des agrégats à l'intérieur du polymère. Les images du composite (agrégats in situ) sont obtenues à partir de micrographies M.E.T. numérisées à l'aide d'une caméra optique.

Le travail d'analyse d'images réalisé a un intérêt en lui-même. Mais surtout, nous utiliserons les résultats obtenus dans la troisième partie de cette thèse.

### **IV.1. ANALYSE D'IMAGES**

L'analyse d'images<sup>1</sup> a pour objet :

- la description quantitative d'images ;
- la reconnaissance de formes.

C'est une science moderne, qui s'inspire, entre autres, de quelques outils géométriques développés au 18<sup>ème</sup> siècle. En fait, trois grandes périodes peuvent être discernées [39] dans l'évolution de l'histoire de l'analyse d'images :

- les premières approches jettent les bases des probabilités géométriques (G. Buffon 1777) et de la géométrie intégrale (M. Crofton 1869) ;
- le temps de la stéréologie (A. Delesse 1848) ;
- la période moderne (L. Santalo [40] 1953), avec des méthodes algébriques et surtout la morphologie mathématique (J. Serra [41 & 42] 1967), permet des analyses quantitatives pratiques, et utilisables sur des analyseurs automatisés.

Comme nous l'avons vu, l'analyse d'images est pluridisciplinaire dans ses bases, mais aussi dans ses applications. Néanmoins, elle peut être subdivisée selon quatre axes principaux :

- traitement du signal (usage d'opérateurs linéaires) ;
- méthodes syntaxiques (traitement des primitives significatives de l'image) ;
- morphologie mathématique (description des images fondée sur la théorie ensembliste classique, et les transformations en tout ou rien) ;
- méthodes statistiques (analyse de paramètres à l'aide de modèles probabilistes).

Nous utiliserons principalement les deux dernières approches. On peut classer les filtres en trois catégories :

- filtres linéaires ;
- filtres morphologiques ;
- filtres adaptatifs.

---

<sup>1</sup> Voir annexe Analyse d'images.



## IV.2. AGREGATS ISOLES

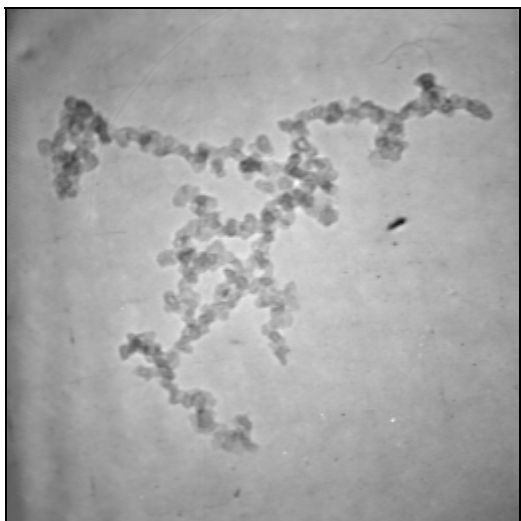
### Prétraitement

Un prétraitement des images est directement effectué sur le site d'acquisition des images, pour régler en temps réel les dérives des appareils (micrographies 6a & b) :

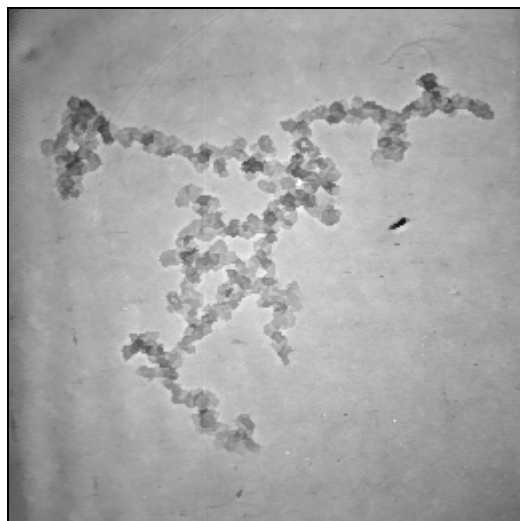
- sub-échantillonnage d'une image carrée ;
- anamorphose<sup>1</sup> linéaire par réglage du boîtier de contrôle de la caméra ;
- addition de 256 images analogiques *Quantel Cristal* ;
- numérisation des images *Tracor Northern 5500* ;
- stockage et transfert par bande magnétique ;
- restauration et traitement des images *Noesis Visilog* [43] en 512X512, 256 niveaux de gris.

D'autres logiciels sont disponibles sur le marché [44] ; mais Visilog est le plus disponible et adapté à nos besoins.

200 nm



**Micrographie 6a.** Image brute d'un agrégat de noir de carbone.



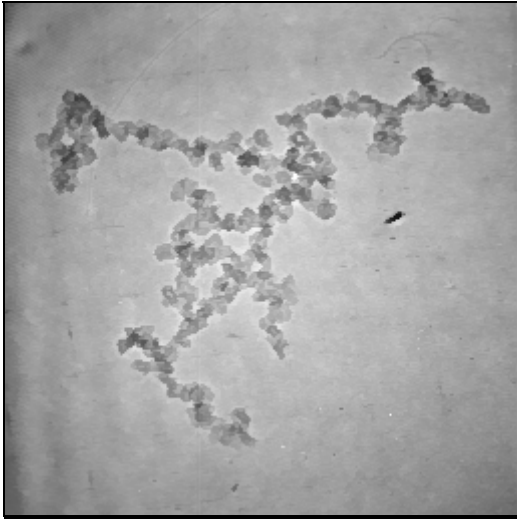
**Micrographie 6b.** Agrégat après prétraitement.

Nous utiliserons les filtres morphologiques [45] afin d'éliminer les défauts résiduels et obtenir une image binaire des agrégats (perte de rendement de la caméra due aux effets de bord...). Un ordinateur standard traite les images (micrographies 7a, b, c, d, e, f, g & h) :

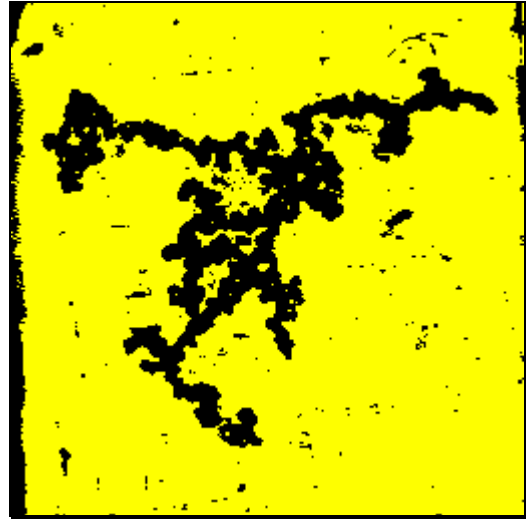
- soustraction de l'objectif caméra seul ;
- chapeau haut-de-forme<sup>2</sup> adaptatif + seuillage automatique ;
- élimination des composantes connexes interceptant la bordure ;
- érosion + reconstruction, dilatation + reconstruction.

<sup>1</sup> Voir annexe Nomenclature Lexique.

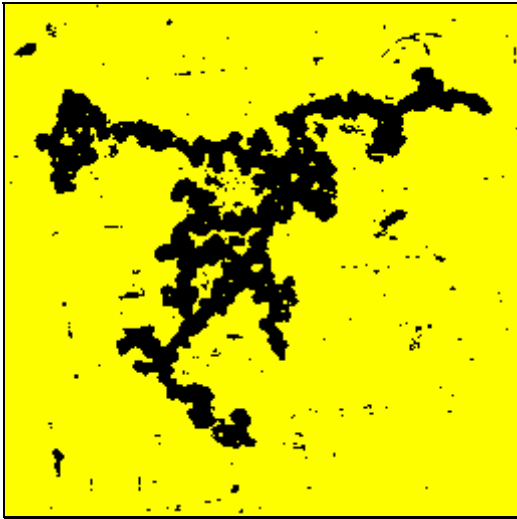
<sup>2</sup> Voir annexe Nomenclature Lexique.



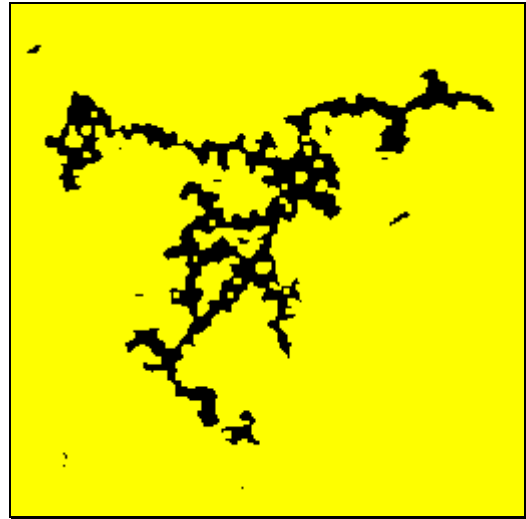
**Micrographie 7a.** Image de départ.



**Micrographie 7b.** Chapeau haut de forme.



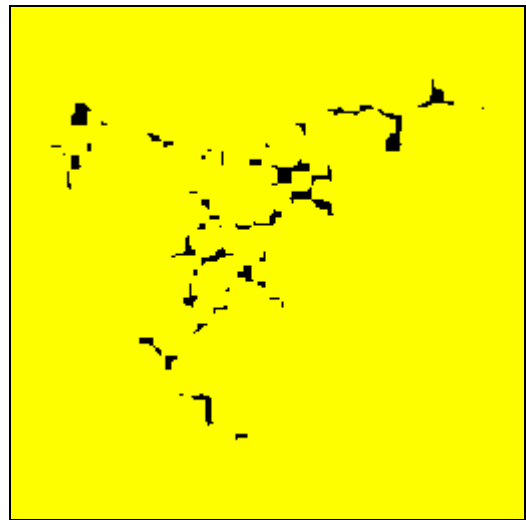
**Micrographie 7c.** Elimination du bord.



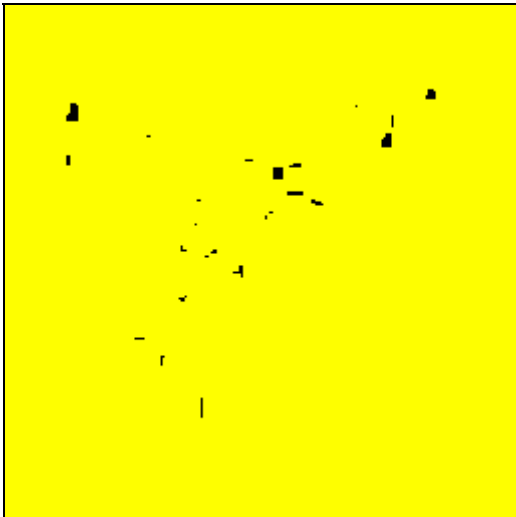
**Micrographie 7d.** Erosion.



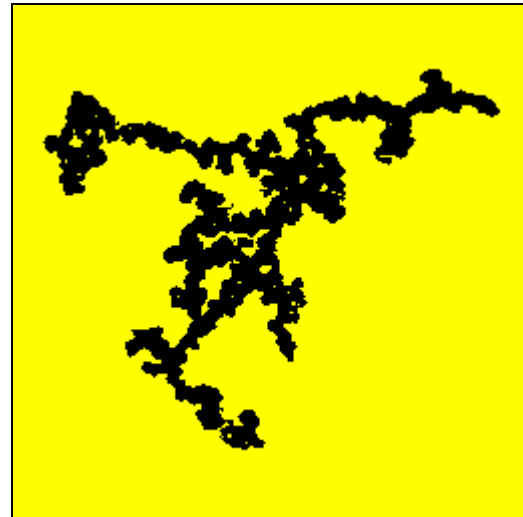
**Micrographie 7e.** Erosion.



**Micrographie 7f.** Erosion.



Micrographie 7g. Erosion.



Micrographie 7h. Reconstruction.

| Moyen  | Visualisation            | Durée       |
|--|--------------------------|-------------|
| Fabrication & Mise en forme Composite            |                          | 3+2 h       |
| Réplique<br>Noir de carbone                      | Microscope optique       |             |
| M.E.T.<br><i>P. EM430</i>                        | Ecran électroluminescent | 1 s         |
|  | Diapositive              | 10 s        |
| Caméra vidéo<br><i>L. 4036</i>                   | Ecran télévision         | 0,04 s      |
| Intégration<br><i>Cristal</i>                    |                          | 10 s        |
| Numérisation<br><i>T.N. 5500</i>                 |                          | 20 s        |
| Stockage et transfert<br><i>Bande Magnétique</i> | Ecran numérique          | 200 s       |
| Extraction                                       |                          | 900 s       |
| Marqueurs  |                          | 900 s       |
| <i>Visilog</i>                                   | Hardcopy                 | 20 s        |
|  | Photographie             | 0,25 s      |
| Reconstruction 3D                                | Imprimante               | 300 s       |
| Logiciel <i>Fortran</i>                          |                          | 100 s       |
| <b>TOTAL</b>                                     |                          | <b>≈6 h</b> |

**Tableau 7.** Indication du temps moyen des différentes étapes d'acquisition et de traitement des micrographies.



## Marqueurs

Maintenant que les images brutes sont filtrées, pour quantifier les agrégats, des grandeurs caractéristiques de l'image sont recherchées. Ces agrégats sont la réunion de sphères. Ils sont donc caractérisés par la position relative du centre rayon de chaque sphère et leur rayon. Ces centres cherchés sont appelés marqueurs. Le temps approximatif mis par l'enchaînement de toutes ces opérations est indiqué (tableau 7).

On peut étudier les images selon deux approches différentes. La première consiste à prendre des images en niveau de gris, donc à s'occuper du "relief". La seconde consiste à travailler sur des images binaires, donc à s'occuper des "formes" [46].

Une étude des images en niveau de gris en extrait des points caractéristiques :

- ligne de partage des eaux<sup>1</sup> [47] ;
- minima relatifs des niveaux de gris.

Ces points sont cependant trop nombreux, et semblent peu significatifs, car non reproductibles d'une image à l'autre.

Une étude géométrique des images en extrait des points caractéristiques :

- maxima relatifs de la fonction distance ;
- points triples du pseudo-squelette [48].

Malgré les promesses des maxima relatifs de la fonction distance, nous avons retenu les points triples du squelette comme marqueurs (micrographies 8f, g & h).

Ces marqueurs étant trop nombreux, ceux qui sont aberrants sont éliminés :

- élimination des marqueurs<sup>2</sup> périphériques ;
- élimination des marqueurs géométriques profonds ;
- regroupement des marqueurs proches.

Le résultat final est satisfaisant, et se prête à un appariement des marqueurs.

Deux marqueurs d'une même sphère vue sur deux images de l'agrégat pivoté d'un angle  $\theta$ , sont liés entre eux par (figure 17 :

- proximité ;
- direction ;
- séquence ;
- itérations ;
- programme.

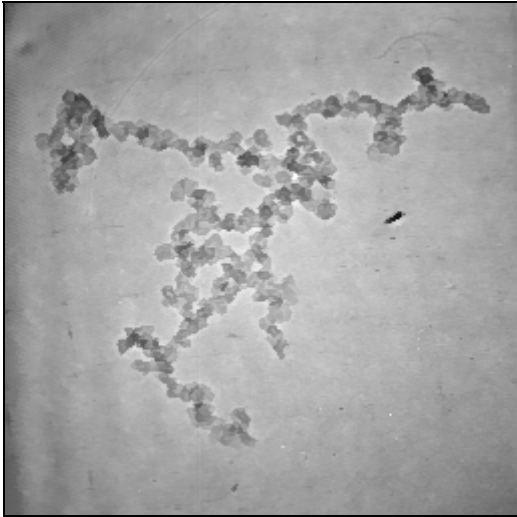
## Diamètre des granules

Le diamètre  $\varnothing$  de chaque granule [49] est obtenu en prenant le minimum de la distance du marqueur de cette granule à l'ensemble des points terminaux du squelette (les points terminaux se trouvent sur la surface des agrégats). On trouve  $30 \text{ nm} \pm 20 \%$  (figure 8c, d, e & h).

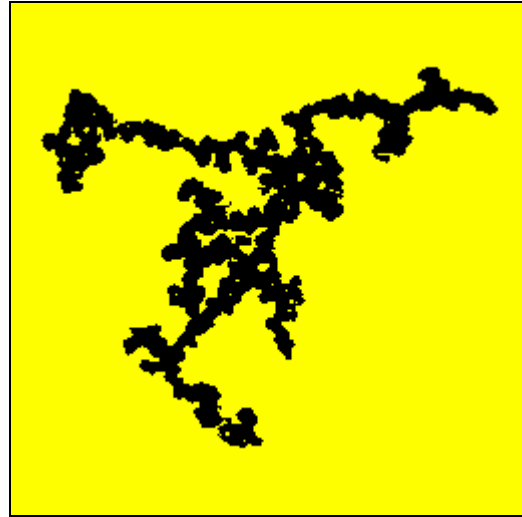
<sup>1</sup> Voir annexe Nomenclature Lexique.

<sup>2</sup> Voir annexe Nomenclature Lexique.

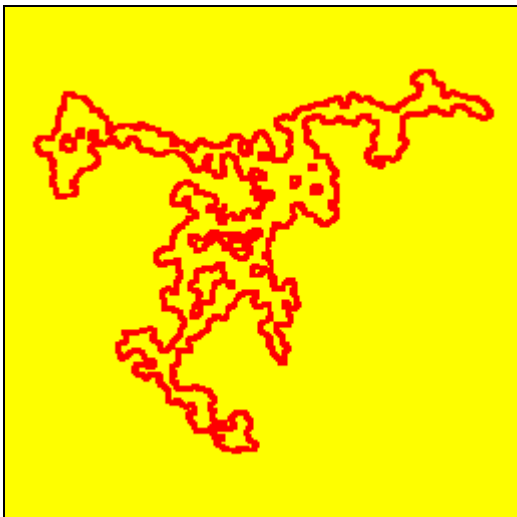




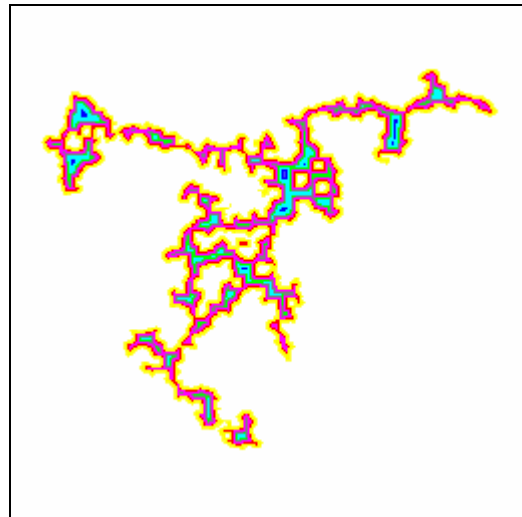
**Micrographie 8a.** Agrégat "initial".



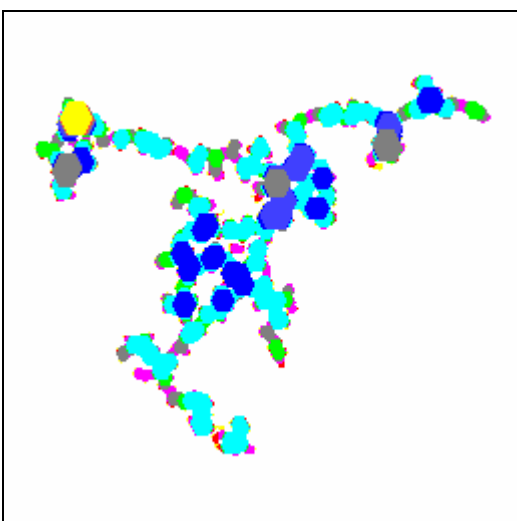
**Micrographie 8b.** Agrégat binaire.



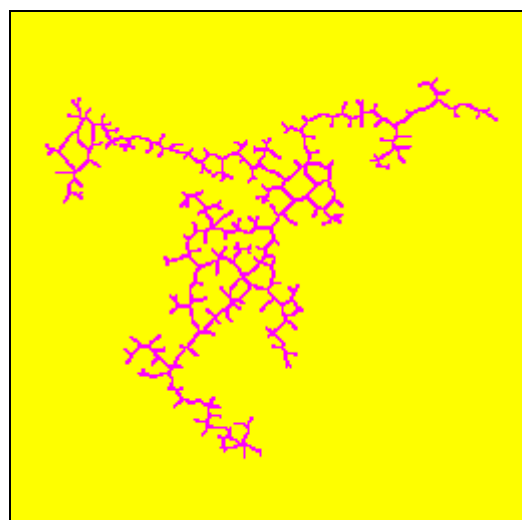
**Micrographie 8c.** Contour de l'agrégat.



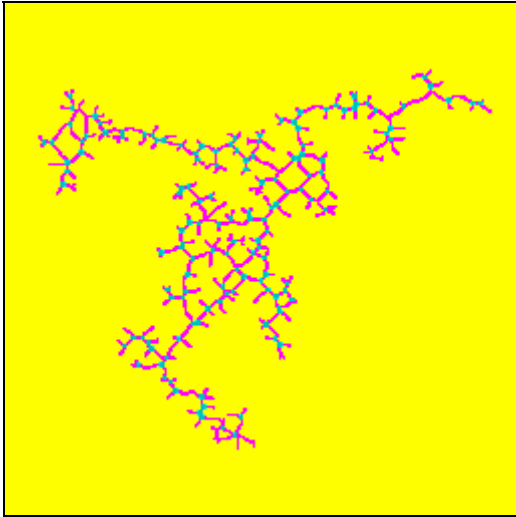
**Micrographie 8d.** Fonction distance.



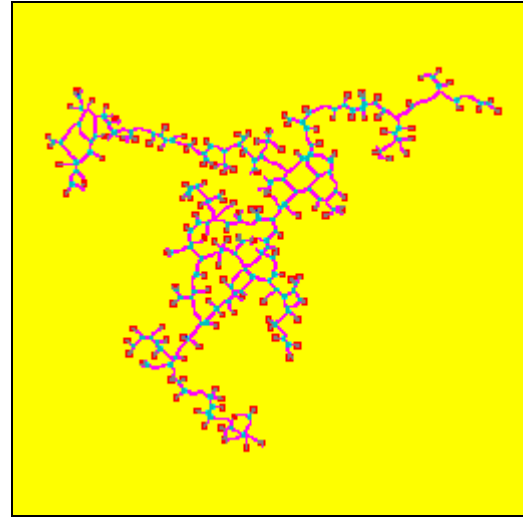
**Micrographie 8e.** Granulométrie.



**Micrographie 8f.** Squelette.



**Micrographie 8g.** Points triples.



**Micrographie 8h.** Points terminaux.

### Reconstruction 3D

Quelles que soient leurs provenances, les images à analyser sont définies dans un espace à deux dimensions. Elles peuvent correspondre à :

- une coupe (intersection avec un plan) ;
- une section (projection).

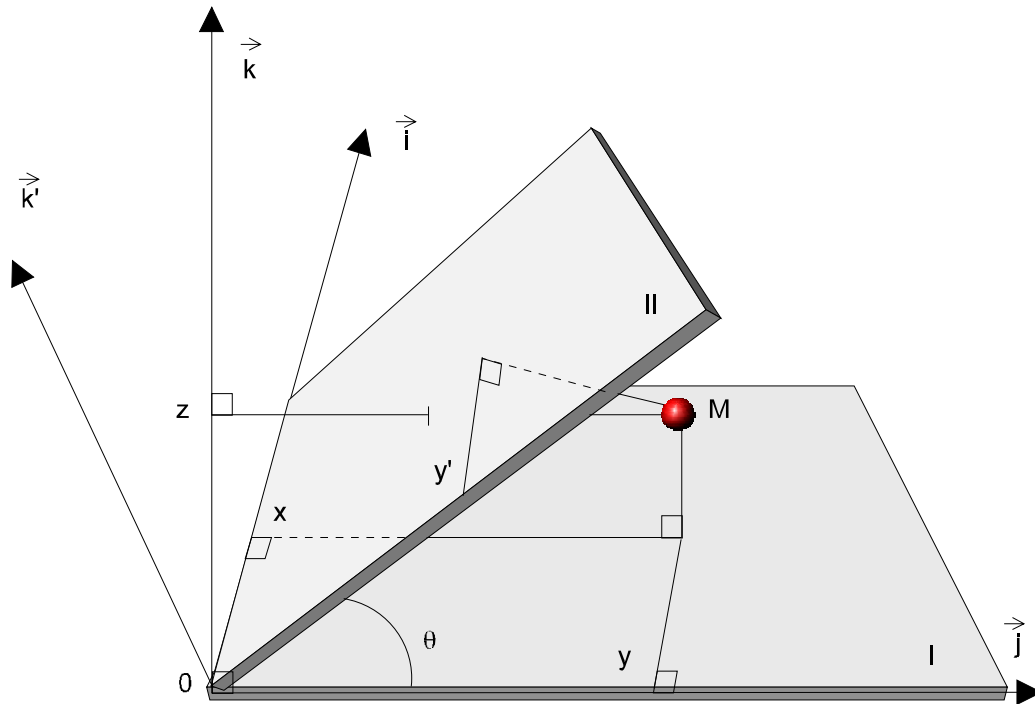
Un problème va donc se poser, comment obtenir des relations de passage entre les valeurs dans un espace de dimensions  $D$  et un sous espace de dimension  $D-1$  ? C'est le but de la stéréologie [30, 50 & 51].

La méthode proposée ici vise plutôt la reconstruction tridimensionnelle des agrégats, pour proposer ensuite des modèles. Dans nos images, les marqueurs, représentant les projections du centre des sphères, sont appariés, le relief de l'agrégat peut être déterminé par stéréographie. Pour cela, on translate à l'origine des coordonnées le même marqueur homéomorphe<sup>1</sup> "pertinent". Seuls l'angle et la direction de rotation entre images sont connus (figure 17).

Un programme informatique effectue cette reconstruction. Il serait pénible de le décrire ici.

- I image de référence ;
  - II image après rotation de l'angle  $\theta$  ;
  - O marqueur origine ;
  - O i axe de rotation ;
  - z cote à déterminer ;
  - M centre de la particule à coter
- $$M(x,y,z) = M(x,y',z').$$

<sup>1</sup> Voir annexe Nomenclature Lexique.



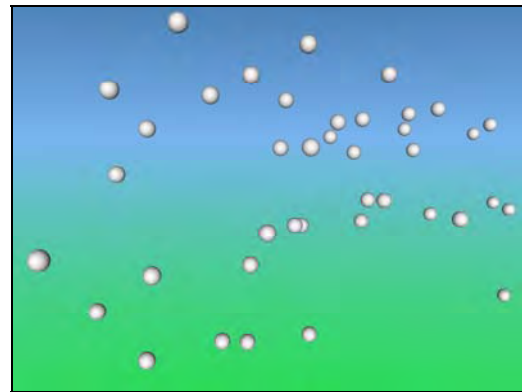
**Figure 17.** Schéma de principe de la construction stéréographique ; une particule M est projetée sur 2 plans (I & II) formant un angle  $\theta$ .

On trouve immédiatement, en utilisant les notations de la figure 17 :

$$z = \frac{y \cos \theta - y'}{\sin \theta}$$

### Exemple

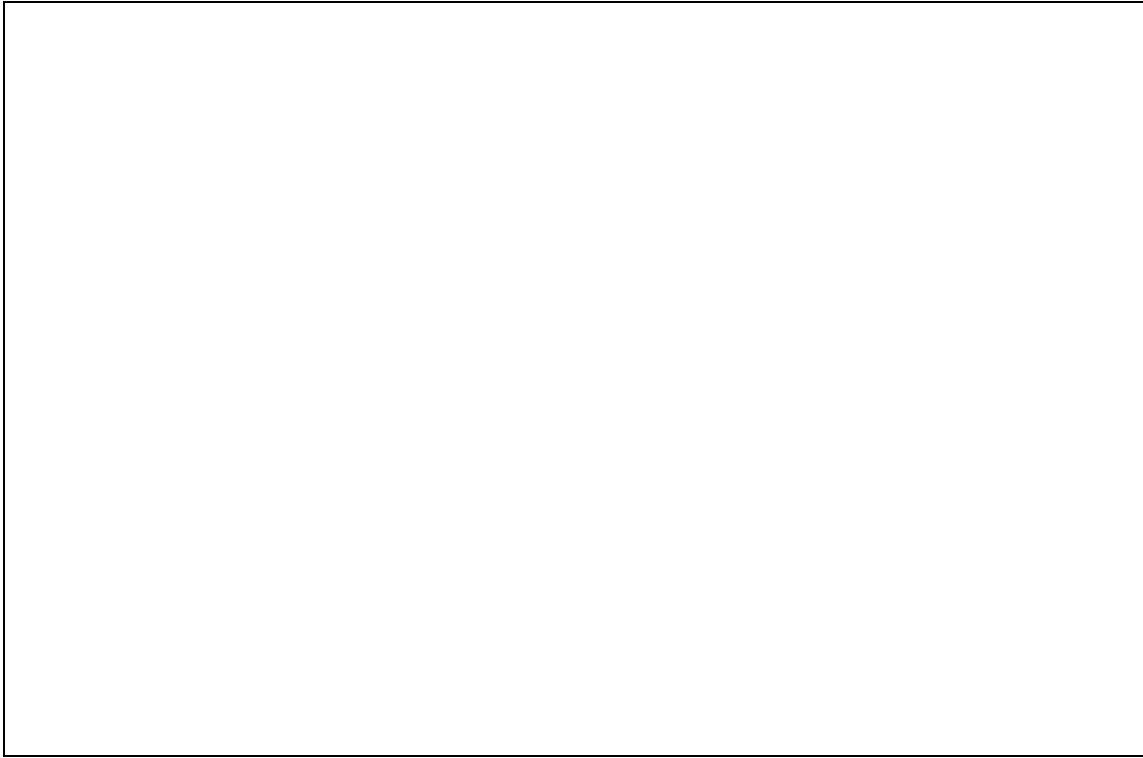
L'exemple de l'agrégat précédemment analysé dans la séquence d'analyse d'images (micrographie 8a) est présenté (figures 18, 19a & b). Sur cet agrégat d'environ 200 sphères, 300 marqueurs primitifs ont été trouvés [52], ce nombre a été réduit à 40 en ne conservant que les marqueurs "appareillables" entre eux<sup>2</sup>.



**Figure 18.** Représentation 3D<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Cette représentation spatiale est réalisée grâce à LightWave 3D version 4.

<sup>2</sup> Cet exemple de reconstruction tridimensionnelle a été présenté lors de la 16<sup>e</sup> réunion annuelle de la section française de la Société Internationale pour la Stéréologie (I.S.S.), le 4 février 1993.



**Figure 19a.** Projection XY<sup>1</sup>.



**Figure 19b.** Vue isométrique.

---

<sup>1</sup> Schéma réalisé à l'aide d'Autocad.



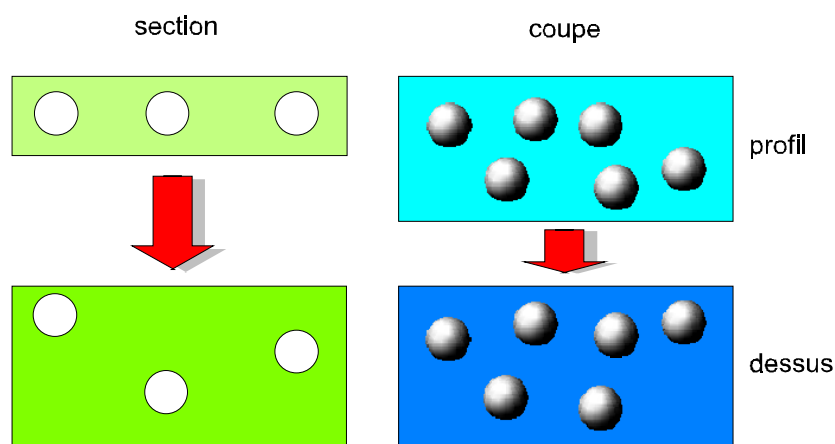
### IV.3. MATERIAUX BIPHASES

#### Présentation

Les micrographies sont numérisées, puis seuillées de façon adaptative. Nous obtenons des images binaires correspondant au matériau biphasé. Ces images sont corrigées de deux types d'artefacts :

- les rayures de la préparation (couteau microtome de mauvaise qualité) ;
- la défocalisation de l'observation (pour augmenter le contraste).

Il reste néanmoins un *biais d'épaisseur*, qui n'a pas été corrigé [39]. Une coupe mince a une fraction volumique projetée apparente supérieure à une section du même matériau (figure 20).



**Figure 20.** Différence de fraction volumique projetée entre une section et une coupe fine (biais d'épaisseur).

#### Mesures

Voici les grandeurs mesurées par analyse d'images :

- |  |       |
|--|-------|
| • taux volumique moyen obtenu par analyse d'images   | 3,4 % |
| • écart-type obtenu par analyse d'images             | 2,4 % |
| • maximum de probabilité obtenu par analyse d'images | 2,3 % |
| • taux volumique moyen visé par la préparation       | 2,4 % |

Le taux volumique moyen obtenu par analyse d'images est supérieur d'un point au taux nominal, probablement à cause du biais d'épaisseur. Néanmoins la correction d'épaisseur modifie peu le maximum de probabilité qui est très proche du taux nominal.

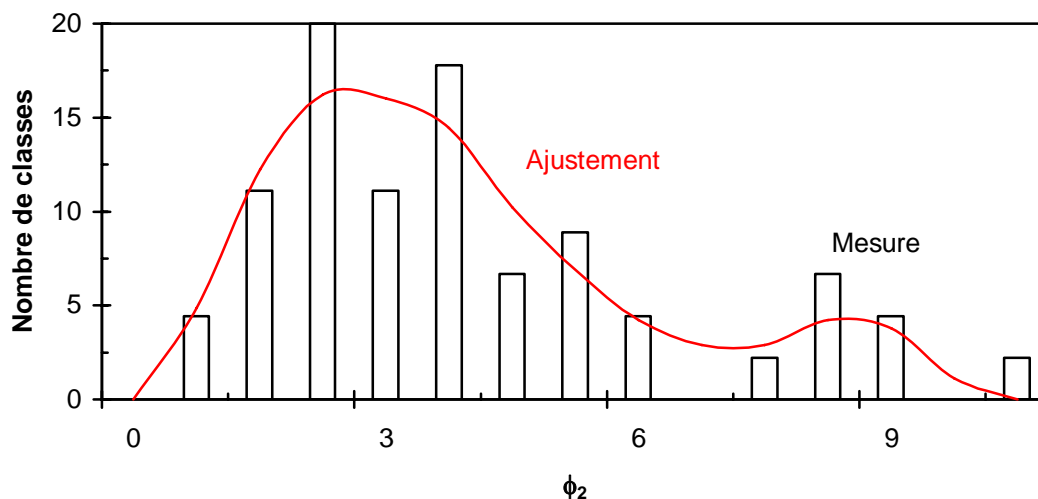
L'écart type obtenu par analyse d'images est important. Cela est dû à une grande dispersion du taux volumique local de charge. En effet, sur la figure 21<sup>1</sup> (tableau 8), on peut observer deux maximums distincts (distribution bimodale). Le premier pic correspond aux grandes zones de concentration en inclusions proche du taux nominal. Le second correspond aux petites zones dont la concentration est d'environ 8 % volumique<sup>2</sup>. Ce dernier se rapproche du taux correspond à la saturation. Ce fait est confirmé par l'observation des images. Ces

<sup>1</sup> Informations statistiques obtenues par traitement d'une cinquantaine d'images.

<sup>2</sup> Les données du chapitre 2 de cette partie sont en fractions massiques.



hétérogénéités résultent du mode d'élaboration. Des zones où les particules sont peu dispersées (ou très regroupées) sont clairement visibles.



**Figure 21.** Histogramme et courbe lissée de la variation locale de la fraction volumique de taux de charge (obtenue à partir du traitement par analyse d'images).

| $\phi_2$     | nombre de champs | mesure       | ajustement   |
|--------------|------------------|--------------|--------------|
| 0,0          | 2                | 0,0          | 0,0          |
| 0,8          | 5                | 4,4          | 4,9          |
| 1,5          | 0                | 11,1         | 12,2         |
| 2,3          | 3                | 20,0         | 16,2         |
| 3,1          | 6                | 11,1         | 16,0         |
| 3,8          | 1                | 17,8         | 14,4         |
| 4,6          | 4                | 6,7          | 10,2         |
| 5,3          | 1                | 8,9          | 6,9          |
| 6,1          | 7                | 4,4          | 4,2          |
| 6,9          | 0                | 0,0          | 2,9          |
| 7,6          | 3                | 2,2          | 2,9          |
| 8,4          | 2                | 6,7          | 4,2          |
| 9,2          | 2                | 4,4          | 3,8          |
| 9,9          | 1                | 0,0          | 1,1          |
| 10,7         | 1                | 2,2          | 0,0          |
| <b>total</b> | <b>38</b>        | <b>100,0</b> | <b>100,0</b> |

**Tableau 8.** Variation locale de densité de taux de charge, mesurée et lissée (obtenue à partir du traitement par analyse d'images).



## CONCLUSION

L'analyse des images est maintenant terminée. Elle nous a permis de quantifier les agrégats et de comprendre leur répartition dans le polymère. Nous avons vu que la reconstruction 3D des agrégats posait problème en raison de la complexité du sujet : les agrégats possèdent une forme complexe qu'il est difficile de caractériser. Le traitement du matériau à faible grandissement (échelle du mm) est achevé. Cette analyse souligne l'hétérogénéité du matériau, c'est-à-dire des variations locales de concentrations d'inclusions. Pour décrire cette répartition, dans la troisième partie, nous aurons recours à un modèle de structure aléatoire nouveau et adapté.



## **CONCLUSION**

Cette partie a été principalement réalisée au Centre des Matériaux Pierre-Marie Fournier de l'Ecole des Mines. Cette partie retrace les méthodes de préparations, les caractérisations physiques, les observations du composite à différentes échelles, et le traitement des images obtenues.

Dans le premier chapitre, nous décrivons le composite. Ce dernier est constitué d'une résine époxy (formée d'une résine et du durcisseur), choisie principalement pour ses propriétés mécaniques et chimiques adéquates, et d'une charge de noir de carbone, utilisé pour ses propriétés électriques. Le composite obtenu est opaque et conserve une faible masse volumique adaptée aux matériaux aéronautiques.

Ces données seront utilisées dans la dernière partie. Mais avant, dans la partie suivante, nous allons étudier les lois de changement d'échelle permettant d'utiliser ces informations. En effet, comme nous allons le voir, à fraction de charge donnée, c'est la répartition du noir de carbone au sein de la matrice qui détermine les propriétés électromagnétiques du composite.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] Fahd Soussi  
Effets de textures cristallographiques morphologique et topologique sur la conduction effective d'un milieu hétérogène  
Thèse, Université de Metz, Novembre 1992, 224 pages  
*Etude bibliographique des différentes approches, nouvelle méthode autocohérente, percolation et matériaux supraconducteurs*
  
- [2] Didier Norton  
Bloc-notes, Bureautocratie  
Pour la Science, Numéro 226, Août 1996, Page 5
  
- [3] Ouvrage collectif  
Groupe français d'étude des carbones : Les carbones  
Masson, Tome II, Paris 1965, Pages 690-773  
*Ouvrage un peu vieux mais complet et en français*
  
- [4] Ouvrage collectif  
Guide des matières plastiques en mécanique  
Cetim, Volume 1, Paris 1976, 329 pages  
*Caractéristiques comparées des grandes familles de matières plastiques*
  
- [5] Zoran Petrovic & Nikolas Stojakovic  
Study of epoxy resin filler interaction  
Polymer Composites, Volume 9 Numéro 1, Février 1988  
*Etude de l'interface résine-noir de carbone*





- [6] J.-R. Jurado, C. Moure, P. Duran, M. Rodríguez, A. Linares, J.-L. Acosta  
Electrical and morphological studies of polymeric composites based on carbon black  
Journal of Materials Science, Numéro 26, 1991, Pages 4022-4025  
*Etude cinétique de la solidification de polymères, en fonction de leur charge en noir de carbone*
- [7] B. Richardson  
Ultrasonic physics  
A. E. Brown, Amsterdam 1962, Pages 263-267 & 284-286  
*Quelques équations sur les ultrasons*
- [8] Ouvrage collectif  
Methods of experimental physics: Ultrasonics  
Academic Press, New York 1981, Pages 328-333  
*ouvrage qualitatif*
- [9] A. Crawford  
Technique des ultrasons  
Dunod, Paris 1959, Pages 237-265  
*Mise en œuvre des ultrasons*
- [10] Dale Ensminger  
Ultrasonics  
Marcel Dekker, New York 1973, Pages 477-500  
*La technique des ultrasons*
- [11] E. Haslam & al.  
Tanic acid  
Journal Chemical Society Perkin I, Numéro 11, 1982, Page 2515  
*Structure et métabolisme de l'acide tannique*
- [12] I. Chibata & al.  
Tanic acid  
Journal of Chromatography, Numéro 207, 1981, Page 13  
*Acide tannique pour l'immobilisation d'enzymes et l'adsorption de protéines*
- [13] Ouvrage collectif  
Notice d'utilisation : Petro dispersant 98  
Witco Corporation, New-York 1992  
*Notice d'utilisation et propriétés physiques du dispersant*
- [14] A. Delahodde & al.  
Sulfosuccinate dioctyle  
FEBS letters, Numéro 172, 1984, Page 343  
*Sulfosuccinate dioctyle comme agent de solubilisation de la majeure partie des "myelin transmembrane proteolipid"*



- [15] Ouvrage collectif  
Measuring dielectric constant with the H.P. 8510 network analyser  
Hewlett Packard, Product note N°8510-3, 1990, 11 pages  
*Manuel d'explication de l'analyseur de réseau H.P 8510*
- [16] Ouvrage collectif  
Dielectric materials measurement forum  
Hewlett Packard, Holland 1993, 80 pages  
*Bon ouvrage de vulgarisation*
- [17] A. M. Nicolson & G. F. Ross  
Measurement of the intrinsic properties of materials by time domain technologies  
I.E.E.E. Instrument Measurement, Volume IM-19, Novembre 1970, Pages 377-382  
*Article sur le calcul des constantes diélectriques complexes à partir des paramètres S*
- [18] William Weir  
Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies  
I.E.E.E., Volume 62 Numéro 1, Janvier 1974  
*Article sur la mesure du décalage de groupe*
- [19] Ouvrage collectif  
Rapport interne : Mesure diélectrique de composite noir-résine  
Aérospatiale, Suresnes 1991, 27 pages  
*Récapitulatif des mesures diélectriques effectuées sur notre composite*
- [20] Alain Bouvier, Michel George & François Le Lionnais  
Dictionnaire des mathématiques  
Puf, Paris 1993, 955 pages  
*Avec près de 8000 entrées, cet ouvrage insiste sur les liens entre mathématiques pures, appliquées, sciences expérimentales et application industrielles*
- [21] Ouvrage collectif  
Numerical Recipes: the art of scientific computing  
Cambridge University Press, 1992, 962 pages  
*Avec plus de 300 routines performantes en Fortran, ce livre permet d'accéder à l'informatique scientifique, sans programmer le travail déjà réalisé*
- [22] J.-P. Clerc, G. Giraud, J. Roussena, R. Blanc, J.-P. Carton, E. Guyon, H. Ottavi & D. Stauffer  
La percolation, modèles, simulations analogiques et numériques  
Annales de Physique, Masson, Volume 8, Paris 1983, 105 pages  
*Plusieurs problèmes de percolation sous les éclairages de simulations analogiques, d'expériences numériques et de modèles théoriques*



- [23] Anthony Le Coënt  
Etude microstructurale et modélisation physique de matériaux composite à agrégats  
Rapport d'avancement N°1, 2, 3, 4 & 5, E.N.S.M.P., Fontainebleau 1992, 271 pages  
*Une première approche*
- [24] Emmanuelle Le Strat  
Etude expérimentale d'un composite araldite-noir de carbone  
Centre des Matériaux, Ecole des Mines, Evry, Juin 1993, 55 pages  
*Etude de la conductivité électrique du composite, observations en microscopie optique, et interprétation des résultats à l'aide de la théorie de la percolation*
- [25] Mathew Penrose  
On a continuum percolation model  
Advanced in Applied Probability, Numéro 23, 1991, Pages 536-556  
*Approche théorique de la percolation*
- [26] M. T. Kortschot & R. T. Woodhams  
Computer simulation of the electrical conductivity...  
in Polymer Composites, Volume 9 Numéro 1, Février 1988, Pages 60-71  
*Fit du seuil de percolation, fonction de l'orientation et de l'aspect ratio de particules rectangulaires (2D)*
- [27] Ouvrage collectif  
Granulomètre HR 850, notice d'utilisation  
Cilas  
Septembre 1988, 121 pages  
*Granulomètre (équipé d'une cuve à ultrasons de 20 kHz, gamme de détection 0,1-600  $\mu\text{m}$ ) sur lequel nous avons mené nos expériences*
- [28] Ouvrage collectif  
Ecole d'été de C.N.R.S., Bombannes 1981 : Microscopie électronique en science des matériaux  
Editions du C.N.R.S., Paris 1983, 617 pages  
*Une bonne introduction à la microscopie électronique à transmission, à laquelle a participé Mme A.M. Marie, avec qui j'ai eu le plaisir de faire mon stage de Licence à L'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Nantes*
- [29] C. Colliex & M. Treacy  
Microscopie électronique en science des matériaux  
Editeur B. Jouffrey, A. Bourret & al., Editions du C.N.R.S., Paris 1983, Page 391  
*Une étude de la microscopie électronique principalement appliquée aux matériaux cristallins*
- [30] Robert Heidenreich  
Fundamentals of transmission electron microscopy  
Interscience, Volume 13, Rochester 1964, 414 pages  
*Introduction à la stéréographie*



- [31] Jean-Loup Strudel & Corinne Dubois  
Observations en M.E.T. d'agrégats de grains de carbone  
Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris 1991, Page 6  
*Etude préalable à cette thèse*
- [32] C. Colliex & C. Mory  
Quantitative electron microscopy  
Editeur J. Chapman & A. Craven, The Scottish Universities Summer Schools in  
Physics, Volume 25, 1984  
*Les analyses quantitatives accessibles par microscopie électronique*
- [33] R. T. De Hoff & F. N. Rhine  
Quantitative microscopy  
Mc Graw-Hill, New York 1968, 422 pages
- [34] B. Warren  
Journal of Chemical Physics  
Numéro 2  
1934, Page 551  
*Dans les années 1930, on pensait que le noir de carbone était amorphe. Warren a  
démontré en 1934, par diffraction X, l'agencement en couches graphitiques.*
- [35] J. Biscoe & B. E. Warren  
Journal of Applied Physics, Numéro 13, 1942, Page 364  
*Particule de noir de carbone construite à partir de cristallites disposés au hasard*
- [36] C. W. Sweitzer & W. C. Goodrich  
Rubber Age  
Numéro 55, New York 1944, Page 469  
*Organisation du noir de carbone en structure formant des chaînes*
- [37] C. E. Hall  
Journal of Applied Physics, Numéro 19, 1948, Page 271  
*Arrangement des cristallites de noir de carbone en couches concentriques*
- [38] José-Philippe Pérez  
Optique  
Masson, Paris 1984, 356 pages
- [39] Michel Coster & Jean-Louis Chermant  
Précis d'analyse d'images  
Presses du C.N.R.S., Paris 1989, 560 pages  
*Résumé des concepts et applications de l'analyse d'images*



- [40] L. Santalo  
Integral geometry and geometrical probability  
Encyclopedia of Mathematics and its Applications  
Addison Weysley, Reading, 1976
- [41] Jean Serra  
Images analysis and mathematical morphology  
Academic press, Volume 1 & 2, Londres 1982  
*Avec l'ouvrage de 1988, une référence en analyse d'images*
- [42] Jean Serra  
Images analysis and mathematical morphology: theoretical advances  
Academic Press, Volume 2, 1988  
*Mise à jour et progrès réalisés en analyse d'images*
- [43] Ouvrage collectif  
Guide de l'utilisateur Visilog  
Noesis, Jouy en Josas 1990, 200 pages  
*Manuel des fonctions de Visilog, logiciel de traitement d'images*
- [44] B. Lay & Christian Lantuéjoul  
Description of Morpholog  
Centres de Géostatistique et de Morphologie Mathématique, Ecole des Mines de Paris,  
Fontainebleau, 1983
- [45] Dominique Jeulin  
Traitement morphologique des images en microscopie à balayage  
Rapport IRSID, Numéro 864, 1981
- [46] F. Meyer & Serge Beucher  
Morphological Segmentation  
Journal of Visual Communication and Image Representation, Volume 1 Numéro 1,  
Septembre 1990
- [47] Serge Beucher & Christian Lantuéjoul  
Use of watersheds in contour detection  
Proceedings of International Workshop on Image Processing, Real-Time and Motion  
Detection-Estimation, Rennes, 1979  
*Utilisation de la ligne de partage des eaux dans la détections des contours*
- [48] L. Calabi  
A study of the squeleton of plane figures  
Parke. Math. Lab. Inc.  
1965



- [49] T. Allen  
Particle size measurement  
Power Technology Series  
Chapman & Hall, Londres 1974
- [50] Ervin Underwood  
Quantitative stereology  
Addison-Wesley Publishing Company  
1970
- [51] K.-H. Hanisch & D. Stoyan  
Stereological estimation of the radial distribution function of centers of spheres  
Journal of Microscopy  
Volume 122, Mai 1981, Pages 131-141
- [52] S. Roach  
Dénombrement des agrégats aléatoires  
Dunod, Paris 1971, 100 pages

## **LEGENDE**

**Figure 1.** Représentation schématique du réacteur procédé au four (F) pour la production de noir de carbone.

**Figure 2.** Formule développée de la structure chimique de base de la résine époxyde (formule brute  $-C_{17}H_{18}O_3-$ ).

**Figure 3.** Absorption dans le visible (longueur d'onde = 500 nm) en fonction du temps de présence aux ultrasons du durcisseur, avec 0,01 % et 0,005 % en masse de noir de carbone.

**Figure 4.** Dégazage réalisé par un dessiccateur formé par une cloche à vide et une pompe primaire à ailettes.

**Figure 5a.** Partie réelle de la permittivité du composite, en fonction de la fréquence entre 1 et 9 GHz, et du taux de charge, entre 0 et 12 % massique.

**Figure 5b.** Partie imaginaire de la permittivité du composite, en fonction de la fréquence entre 1 et 9 GHz, et du taux de charge, entre 0 et 12 % massique.

**Figure 6.** Mesure de la permittivité complexe (partie réelle et imaginaire) à 6 GHz en fonction de la fraction massique de charge (Courbe expérimentale).

**Figure 7.** Mesure de la permittivité complexe (partie réelle et imaginaire) à 5 % massique de charge en fonction de la fréquence en GHz.

**Figure 8.** Courbe de conductivité en Siemens, fonction du taux volumique de charge compris entre 0,55 et 3,30, pour un matériau préparé de façon classique.

**Figure 9.** Mesures expérimentales (logarithmique) de la conductivité  $\sigma$  en Siemens, en fonction de l'écart de pourcentage volumique d'inclusions au seuil de percolation, pour la préparation classique.

**Figure 10.** Fraction volumique de charge et porosité, en fonction du taux massique de noir de carbone (entre 0 et 12 %) introduit lors de la préparation du composite.

**Figure 11.** Courbe granulométrique en masse (ou en volume) et courbe cumulée, en fonction du diamètre (logarithmique) en micromètre des particules.



**Figure 12.** Schéma d'une coupe d'un granule de noir de carbone, formé de petits cristallites de carbone turbostratique concentriques.

**Figure 13.** Dimensions réduites du cristallite et élargissement induit des anneaux du cliché de diffraction du carbone turbostratique (longueur de caméra  $\approx 3\,500$ ).

**Figure 14.** Schéma ( $\approx X30\,000\,000$ ) illustrant un cristallite de noir de carbone, indiquant la distance inter-réticulaire entre les plans (00.2).

**Figure 15.** Calibration de l'épaisseur des coupes fines ultramicrotome à l'aide de billes de latex calibrées.

**Figure 16.** Découpe des répliques de composite par ultra-microtome pour observation M.E.T. et M.E.B.

**Figure 17.** Schéma de principe de la construction stéréographique ; une particule M est projetée sur 2 plans (I & II) formant un angle  $\theta$ .

**Figure 18.** Représentation 3D.

**Figure 19a.** Projection XY.

**Figure 19b.** Vue isométrique.

**Figure 20.** Différence de fraction volumique projetée entre une section et une coupe fine (biais d'épaisseur).

**Figure 21.** Histogramme et courbe lissée de la variation locale de densité de taux de charge (obtenu par analyse d'images).

**Tableau 1.** Synoptique simplifié des étapes et de l'articulation du travail sur les observations microstructurales et la modélisation statistique de composites.

**Tableau 2.** Paramètres d'ajustement des valeurs de permittivités complexe (partie réelle et imaginaire) en fonction du pourcentage massique de charge, entre 1 et 9 GHz.

**Tableau 3a.** Mesures de conductivité sur des échantillons de 41 mm de section préparés de façon classique.

**Tableau 3b.** Mesures de conductivité sur des échantillons de 41 mm de section préparés avec des perles de noir de carbone non broyées.

**Tableau 4.** Seuil et paramètres de percolation théoriques pour un réseau cubique et expérimentales pour notre composite.

**Tableau 5.** Fraction volumique de charge, de porosité et densité du composite en fonction de la fraction nominale massique de charge introduite (entre 0 et 12 %).

**Tableau 6.** Histogramme granulométrique et cumulé en masse (ou en volume) en fonction du diamètre des particules.

**Tableau 7.** Indication du temps moyen des différentes étapes d'acquisition et de traitement des micrographies.

**Tableau 8.** Variation locale de densité de taux de charge, mesurée et lissée, obtenue par analyse d'images.

**Micrographie 1a.** Observation par M.E.T. d'un agrégat de noir de carbone enrobé d'acide tannique, déposé sur un film de Formvar (grandissement X80 000, 300 kV).

**Micrographie 1b.** Observation par M.E.T. d'un agrégat de noir de carbone, déposé sur un film de Formvar (grandissement X46 000, 300 kV).

**Micrographie 1c.** Observation par M.E.T. d'une répartition régulière (non-agglomération) d'agrégats de noir de carbone bien dispersés, enrobés d'acide tannique, déposés sur un film de Formvar (grandissement X4 600, 300 kV).

**Micrographie 2a.** Agrégat isolé, angle  $0^\circ$ , sur Formvar, observé par M.E.T. (X70 000, 300 kV).

**Micrographie 2b.** Agrégat isolé, angle  $5^\circ$ , sur Formvar, observé par M.E.T. (X70 000, 300 kV).



- Micrographie 2c.** Agrégat isolé angle 25°, sur Formvar, observé par M.E.T. (X70 000, 300 kV).
- Micrographie 2d.** Agrégat isolé angle 40°, sur Formvar, observé par M.E.T. (X70 000, 300 kV).
- Micrographie 3a.** Cliché de diffraction du matériau composite obtenu par M.E.T. (longueur de caméra 1 600).
- Micrographie 3b.** sphérules de noir de carbone à fort grandissement indiquant les plans d'empilement turbostratique, observé par M.E.T. haute résolution (X1 050 000, 300 kV).
- Micrographie 4a.** Coupe fine du matériau composite comportant 4 % massique de charge observé par M.E.T. (X21 000, 300 kV).
- Micrographie 4b.** Coupe fine du matériau composite comportant 4 % massique de charge observé par M.E.T. (X21000, 300 kV).
- Micrographie 5a.** Matériau composite comportant 5 % massique de charge observé par M.E.B. (X7 000, 4 kV).
- Micrographie 5b.** Matériau composite comportant 5 % massique de charge observé par M.E.B. (X21 000, 4 kV).
- Micrographie 6a.** Image brute d'un agrégat de noir de carbone.
- Micrographie 6b.** Agrégat après prétraitement.
- Micrographie 7a.** Image de départ.
- Micrographie 7b.** Chapeau haut de forme.
- Micrographie 7c.** Elimination du bord.
- Micrographie 7d.** Erosion.
- Micrographie 7e.** Erosion.
- Micrographie 7f.** Erosion.
- Micrographie 7g.** Erosion.
- Micrographie 7h.** Reconstruction.
- Micrographie 8a.** Agrégat de départ.
- Micrographie 8b.** Agrégat binaire.
- Micrographie 8c.** Contour de l'agrégat.
- Micrographie 8d.** Fonction distance.
- Micrographie 8e.** Granulométrie.
- Micrographie 8f.** Squelette.
- Micrographie 8g.** Points triples.
- Micrographie 8h.** Points terminaux.



« Sans vouloir faire de cours de physique  
nous rappellerons que tous les corps de la nature  
ont été divisés en deux grands groupes :  
les bons et les mauvais conducteurs de l'électricité. »

ARISTIDE ROGER  
Les monstres invisibles (XIX<sup>e</sup>)



# Deuxième partie :

## LES LOIS DE COMPORTEMENT

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| PRESENTATION                          | 83  |
| I. ELECTROMAGNETISME                  | 84  |
| PRESENTATION                          |     |
| I.1. EQUATIONS DE L'ELECTROMAGNETISME |     |
| I.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX          |     |
| CONCLUSION                            |     |
| II. DIFFERENTES APPROCHES             | 88  |
| PRESENTATION                          |     |
| II.1. LOIS DES MILIEUX EFFECTIFS      |     |
| II.2. METHODES NUMERIQUES             |     |
| CONCLUSION                            |     |
| III. MODELES STATISTIQUES             | 93  |
| PRESENTATION                          |     |
| III.1. TRAITEMENT MATHEMATIQUE        |     |
| III.2. FORMULES                       |     |
| III.3. LOGICIEL                       |     |
| CONCLUSION                            |     |
| CONCLUSION                            | 109 |
| BIBLIOGRAPHIE                         | 109 |



## PRESENTATION

**R**elation microstructure et comportement macroscopique est un cheval de bataille en science des matériaux, car théories et calculs sont en retard sur les applications. Toute propriété macroscopique d'un mélange, constante du milieu homogène équivalent, c'est-à-dire ayant un comportement analogue au matériau expérimental, doit pouvoir se déduire de la loi de répartition spatiale des constituants (et des interfaces). Dans la partie précédente, nous avons réalisé, observé et quantifié les aspects intéressants du composite. Maintenant, à l'aide de lois de changement d'échelle, statistiques ou non, nous regardons comment modéliser des matériaux diélectriques hétérogènes. Cette partie, essentiellement bibliographique, est constituée de deux courts chapitres de rappel et d'un chapitre plus conséquent.

Dans le premier chapitre, nous rappelons les fondements de l'électromagnétisme indispensable à la compréhension de la suite, en particulier les équations de l'électromagnétisme, au niveau microscopique et macroscopique, comparés aux résultats expérimentaux

Dans le deuxième chapitre, nous indiquons quelles sont actuellement les différentes approches de modélisation existantes, les lois des milieux effectifs (Maxwell-Garnett, Looyenga, Bruggeman...), faisant éventuellement appel à un paramètre ajustable à l'expérimentation (percolation, X-RS, Reynolds-Hough) et les méthodes numériques (éléments finis et différences finies).

Dans le troisième chapitre, nous présentons les lois de changement d'échelle statistiques. Elles sont dérivées d'un traitement perturbatif des champs dans l'approximation quasi statique (MM. Beran, Brown) donnant un développement en série de la permittivité. En insérant cette approche perturbative dans un traitement variationnelle minimisant l'énergie (MM. Hashin, Shtrikman) on obtient des bornes encadrant la permittivité. Ces bornes sont d'autant plus fines que l'ordre de perturbation est plus élevé. La complexité des équations augmente aussi avec l'ordre ! Les informations sur la microstructure des matériaux modélisés sont incorporées via des fonctions de corrélations (MM. Matheron, Miller).

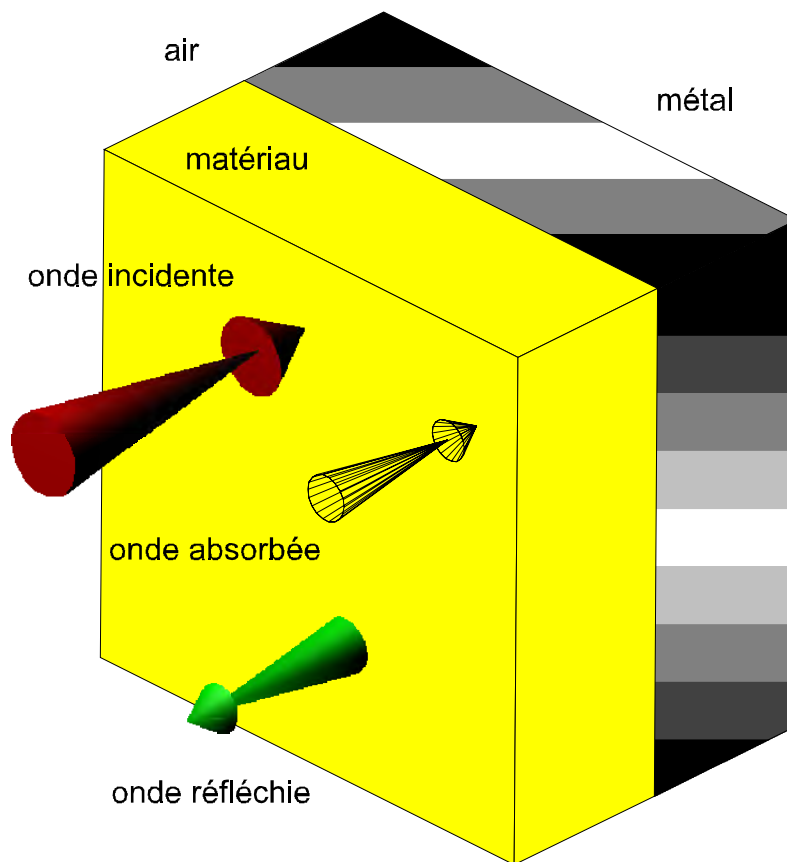
Les résultats de ces lois de changement d'échelle statistiques sont utilisés dans la troisième et dernière partie. Ils sont appliqués à des matériaux modèles et à notre composite à agrégat, en utilisant les analyses de la première partie.



## I. ELECROMAGNETISME

### PRESENTATION

Le formalisme de la propagation de l'onde électromagnétique dans le milieu composite (figure 1) est simplifié, et ne s'exprime qu'au travers du langage mathématique utilisé dans le seul but de déterminer le tenseur des permittivités  $\epsilon$ . Ce chapitre est constitué de deux sections. Dans la première, nous rappelons les équations fondamentales de l'électromagnétisme. Ces équations peuvent se simplifier en utilisant un certain nombre d'approximations. Ensuite, grâce aux résultats expérimentaux, nous classons les différents paramètres.



**Figure 1.** Propagation, absorption et réflexion métallique d'une onde électromagnétique (onde incidente, partie absorbée et réfléchie) dans un matériau absorbant.



## I.1. EQUATIONS DE L'ELECTROMAGNETISME

### Présentation

Les quatre relations de J. Maxwell [1 & 2], inspirées des travaux de Faraday, contiennent tout l'électromagnétisme classique. Néanmoins, quelques autres définitions, simplifiant quelquefois le formalisme [3 & 4], ou étant plus explicites, sont fournies.

### Equations générales

Les équations de l'électromagnétisme s'expriment sous la forme :

|           |  |          |
|-----------|--|----------|
| Maxwell   | $\text{div} \vec{D} = 0$   | Gauss    |
|           | $\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$            | Faraday  |
|           | $\text{div} \vec{B} = 0$   | Flux     |
|           | $\text{rot} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$             | Ampère   |
| Potentiel | $\vec{E} = -\text{grad} \varphi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ | Scalaire |
|           | $\vec{B} = \text{rot} \vec{A}$   | Vecteur  |
| Energie   | $\vec{S} = \vec{E} \wedge \vec{H}$                                     | Poynting |
| Jauge     | $c^2 \text{div} \vec{A} + \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0$     | Lorentz  |

### Approximations

Quelques approximations, dont le domaine d'application est dûment vérifié, peuvent être utilisées. Le formalisme se trouve alors considérablement simplifié :

- l'approximation quasi statique est utilisée ;
- le matériau a un comportement linéaire ;
- sa réponse est étudiée pour des hyperfréquences ;
- le milieu est purement diélectrique, non magnétique ;
- les sources de champ appliquées sont extérieures au système ;
- le composite est électriquement neutre, en volume et surface ;
- absence de courant électrique ;
- la taille caractéristique des inhomogénéités est très inférieure à la longueur d'onde ;
- le matériau est macroscopiquement homogène ;
- le matériau est isotrope.
- le matériau est composé de deux phases : matrice & inclusions ;

### Approximation quasi statique

Dans l'approximation quasi-statique, les grandeurs sont indépendantes du temps [5], on obtient donc en particulier :

|           |                                  |          |
|-----------|----------------------------------|----------|
| Maxwell   | $\text{rot} \vec{E} = 0$         | Faraday  |
|           | $\text{rot} \vec{H} = 0$         | Ampère   |
| Potentiel | $\vec{E} = -\text{grad} \varphi$ | Scalaire |
| Jauge     | $\text{div} \vec{A} = 0$         | Lorentz  |



### Comportement linéaire

La puissance des ondes électromagnétiques considérées est faible (fréquence dans le domaine des hyperfréquences, matériau loin de la source d'émission). On considère ici un comportement linéaire du matériau [6], en particulier :

|                   |                                    |            |
|-------------------|------------------------------------|------------|
| Relation linéaire | $\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E}$ | Electrique |
|                   | $\vec{B} = \mu \cdot \vec{H}$      | Magnétique |

### Milieu non magnétique

Si le milieu est purement diélectrique [7], non magnétique, soit  $\mu=1$ . nous obtenons donc en particulier :

|                   |                     |            |
|-------------------|---------------------|------------|
| Relation linéaire | $\vec{B} = \vec{H}$ | Magnétique |
|-------------------|---------------------|------------|

### Milieu isotrope

Le champ électrique  $\vec{E}$  correspond à l'onde traversant le matériau. Le tenseur des permittivités  $\epsilon$  est complexe, défini et positif, pour des raisons énergétiques. Les parties réelle et complexe sont respectivement liées à la vitesse de propagation dans le milieu et à l'absorption de l'onde qui est convertie en énergie calorifique. Dans le cas d'un milieu isotrope [8], le tenseur des permittivités est d'ordre 1 (scalaire).

### Tailles caractéristiques

Pour appliquer les formules de l'électromagnétisme, nous considérons une taille intermédiaire, grande devant les dimensions atomiques, mais petite devant la taille du matériau. Ainsi, en chaque point  $\vec{r}$  de l'espace, les différentes quantités ( $\vec{E}$ ,  $\vec{D}$ ,  $\epsilon$ ...) sont définies. La longueur d'onde est grande devant les inhomogénéités du matériau. Enfin, le matériau est suffisamment grand devant la longueur d'onde pour être considéré comme infini. Les tailles caractéristiques sont donc hiérarchisées [9 & 10] comme suit :

$$\text{Atomes} \ll \text{formules} \ll \text{inclusions} \ll \text{onde électromagnétique} \ll \text{matériau.}$$

### Milieu biphasé

Le matériau composite est constitué uniquement de deux phases, matrice et inclusions (Voir la première partie concernant les commentaires de cette hypothèse). Nous noterons l'indice  $i$  relatif à la phase  $i$ . Nous utiliserons  $i=1$  pour la matrice et  $i=2$  pour les inclusions, dans la suite de cette étude.

## I.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

### Introduction

A l'aide d'études expérimentales [11 & 12], nous pouvons qualitativement classer par ordre décroissant d'importance les paramètres qui interviennent dans le calcul de la permittivité globale d'un matériau hétérogène (à plusieurs phases).





### **Phase physique**

Si les masses relatives des composants sont bien maîtrisées, de l'air peut s'introduire lors du processus opératoire (cf. partie précédente), ce qui modifie les fractions volumiques, paramètres prépondérants pour les caractéristiques macroscopiques du composite [13]. Bien sûr, les valeurs des permittivités de chaque phase sont aussi très importantes.

### **Inclusion**

Diverses études expérimentales et théoriques montrent l'influence des interfaces, des formes et de la distribution [14 & 15] des inclusions dans la matrice.

### **Onde**

La réponse du matériau est différente suivant les caractéristiques [16] de l'onde incidente (polarisation...). En particulier, la permittivité dépend de la fréquence. Dans les limites du problème étudié, la permittivité de la résine est quasi constante, mais la réponse du composite est fonction de la fréquence, on peut en déduire que la permittivité du noir de carbone dépend de la pulsation de l'onde électromagnétique.

### **Autres**

D'autres paramètres thermodynamiques (température, pression...) ou d'échelle (taille des inclusions) ou mécanique (contraintes...) peuvent avoir une influence [17, 18 & 19], mais pas dans les limites de notre étude.

## **CONCLUSION**

Ces quelques informations relatives à la propagation des ondes dans un milieu hétérogène nous permettent d'étudier les différentes lois de changement d'échelles.



## II. DIFFERENTES APPROCHES

### PRESENTATION

La permittivité statique des mélanges biphasés isotropes a donné lieu à un grand nombre de travaux théoriques et expérimentaux. Fondamentalement, des lois plus fines nécessitent des paramètres descriptifs plus nombreux que les seules fractions volumiques des constituants. Ce chapitre est constitué de deux sections.

#### II.1. LOIS DES MILIEUX EFFECTIFS

##### Présentation

Depuis 1821 de nombreux modèles prédictifs des milieux biphasés statiques sont développés [20, 21 & 22]. Ces lois des milieux effectifs équivalents reposent sur différentes bases, mais ont la caractéristique commune de ne prendre en compte que le volume relatif de chaque phase, et éventuellement un paramètre  $K$ , ajustable à l'expérimentation. Nous considérons un mélange de permittivité  $\varepsilon$ , constitué d'un matériau continu de permittivité  $\varepsilon_1$ , contenant des inclusions  $\varepsilon_2$ , en quantité volumique  $\phi_2$ . Les bornes inférieure et supérieure de la permittivité, quand elles existent, sont notées respectivement  $\varepsilon_-$  et  $\varepsilon_+$ . Seules quelques-unes des fonctions explicites originales  $\varepsilon = \varepsilon(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \phi_2, K)$  sont écrites sous forme synthétique par la suite, et représentées figure 2. Dans le cas où les permittivités des deux milieux (inclusions et matrices) sont réelles, c'est-à-dire le composite sans perte, ces formules sont valides.

##### Formules

- Clausius-Mossotti 1876 [23 & 24]

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1(\varepsilon_2 + 2) + 2\phi_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_1 + 2 - \phi_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$$

Le champ électrique local est somme des champs extérieur, intérieur, et du diélectrique.

- Wagner, Maxwell-Garnett 1914 [25]

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{3\phi_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\varepsilon_1}{3\varepsilon_1 + (1 - \phi_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$$

Les micelles sont plongées dans un champ moyen (dispersion sphérique). Cette formule est équivalente à la borne inférieure selon Hashin et Shtrikman (figure 2).

- Lichtenecker-Rother 1931 [26]

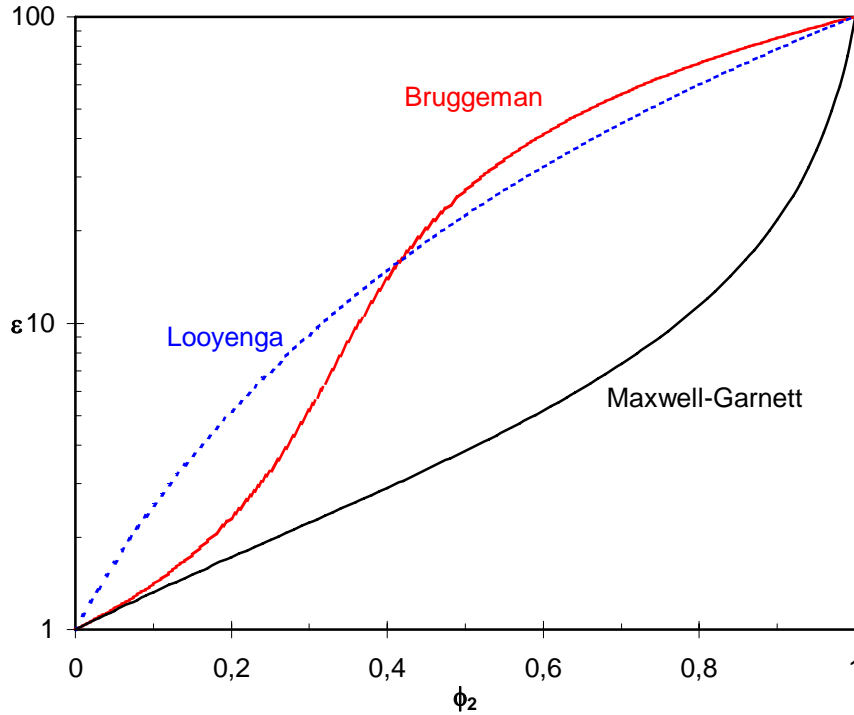
$$\varepsilon = e^{\phi_2 \ln(\varepsilon_2) + \phi_1 \ln(\varepsilon_1)}$$

$\varepsilon$  est différentiable, monotone et homogène du premier degré par rapport à chaque variable, et la formule des mélanges est applicable à un mélange de mélanges 2D.

- Bruggeman, Böttcher 1935 [27 & 28]

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(2-3\phi_2)^2 + \varepsilon_2^2(3\phi_2-1)^2 + 2\varepsilon_1\varepsilon_2(2+9\phi_2-9\phi_2^2)} + (2-3\phi_2)\varepsilon_1 + (3\phi_2-1)\varepsilon_2}{4}$$

Processus d'addition graduelle de charge au mélange (autocohérent), à partir de l'équation de Rayleigh (figure 2).



**Figure 2.** Quelques lois des milieux effectifs donnant la permittivité  $\varepsilon$  du composite en fonction du taux volumique de charge  $\phi_2$  (Looyenga en pointillé, Bruggeman en hachuré et Maxwell-Garnett en trait plein),  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

- Looyenga 1965 [29]

$$\varepsilon = \left[ \phi_1 \varepsilon_1^{1/3} + \phi_2 \varepsilon_2^{1/3} \right]^3$$

$\varepsilon$  est différentiable, monotone et homogène du premier degré par rapport à chaque variable, et la formule des mélanges est applicable à un mélange de mélanges 3D (figure 2).

- Landau-Lifshitz 1969 [30]

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \frac{3\phi_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \quad \text{si } \phi_2 < \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + \frac{3\phi_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \quad \text{si } \phi_2 > \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}$$

Cette expression est rigoureuse quand  $\phi_2 \rightarrow 0$  ou quand  $\phi_2 \rightarrow 1$ . C'est une formule asymptotique de Bruggeman.



- X-RS diélectrique 1990 [31]  
Convient aux mélanges de diélectriques.

### Paramètre

- Wiener 1912 [32]  

$$\varepsilon = \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 + K\varepsilon_1 + K\phi_2(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\varepsilon_2 + K\varepsilon_1 + \phi_2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad 0 < K < 1$$

Formule combinaison des bornes de Wiener.

- Reynolds-Hough 1957 [33]  

$$\varepsilon = \varepsilon_2 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)K\phi_1$$

K appelé rapport de champ est le coefficient de proportionnalité entre le champ électrique moyen dans les inclusions et dans le composite.

- Percolation 1960 [34 & 35]  

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon_2 (\phi_2 - \phi_2^*)^t && \text{si } \phi_2 > \phi_2^* \\ \varepsilon &= \varepsilon_2 (\varepsilon_1 / \varepsilon_2)^{t/s+t} && \text{si } \phi_2 = \phi_2^* \\ \varepsilon &= \varepsilon_1 (\phi_2^* - \phi_2)^s && \text{si } \phi_2 < \phi_2^* \end{aligned}$$

- Milieux effectifs généralisés 1986 [36 & 37]  

$$\phi_2 \frac{\varepsilon_2^{3\phi_2^*} - \varepsilon^{3\phi_2^*}}{\varepsilon_2^{3\phi_2^*} + \frac{1-\phi_2^*}{\phi_2^*} \varepsilon^{3\phi_2^*}} + (1-\phi_2) \frac{\varepsilon_1^{3\phi_2^*} - \varepsilon^{3\phi_2^*}}{\varepsilon_1^{3\phi_2^*} + \frac{1-\phi_2^*}{\phi_2^*} \varepsilon^{3\phi_2^*}} = 0$$

Modèle GEM de Mc Lachlan, combinaison astucieuse mais empirique des lois de Bruggeman et percolative, ici donné pour des sphères.

- X-RS Non contact 1990 [31]  
Prend en compte la distance et le rayon de sphères conductrices au sein d'un amas.

### Encadrement

- Wiener, Fricke 1912 [15 & 32]  

$$\begin{aligned} \varepsilon_- &= \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\phi_2 \varepsilon_1 + \phi_1 \varepsilon_2} \\ \varepsilon_+ &= \phi_1 \varepsilon_1 + \phi_2 \varepsilon_2 \end{aligned}$$

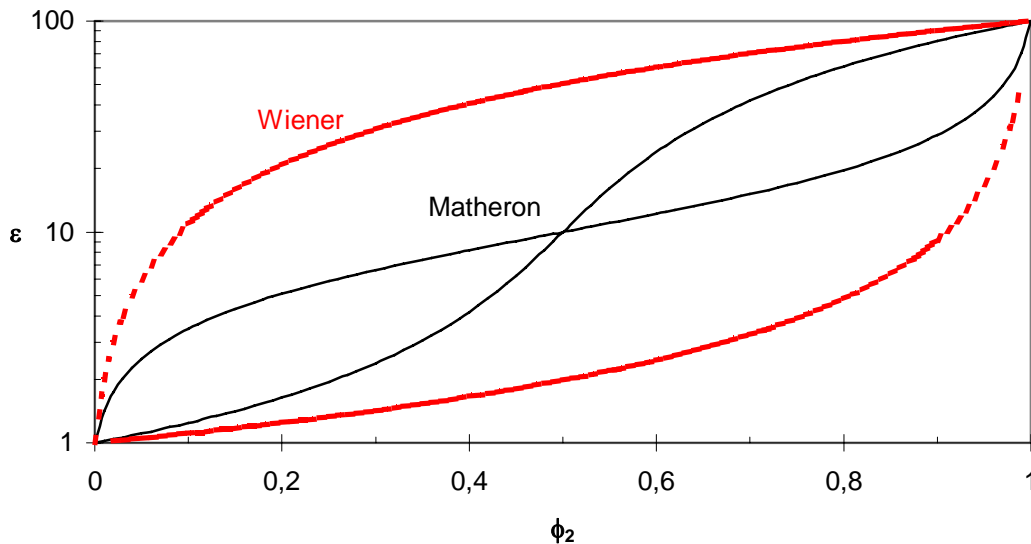
Association série puis parallèle de condensateurs. Cet encadrement est rigoureux pour des milieux stratifiés (figure 3).

- Matheron 1993 [38]  

$$\begin{aligned} \varepsilon_- &= \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (\phi_1 \varepsilon_1 + \phi_2 \varepsilon_2)}{\phi_2 \varepsilon_1 + \phi_1 \varepsilon_2}} \\ \varepsilon_+ &= \frac{(\phi_1 - \phi_2)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \sqrt{(\phi_1 - \phi_2)^2 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + 4\varepsilon_1 \varepsilon_2}}{2} \end{aligned}$$



Ces bornes complémentaires sont obtenues à partir d'inégalités sur des dérivées partielles. Elles sont exactes pour des matériaux mosaïque 2D. La première borne est la moyenne géométrique des moyennes arithmétique et harmonique des permittivité du composite. La seconde borne est la relation obtenue pour un milieu autocohérent. Ces deux fonctions de la fraction volumique de charge se croisent en  $\phi=1/2$ , et la permittivité vaut alors  $\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}$  (figure 3).



**Figure 3.** Quelques lois donnant un encadrement de la permittivité (bornes inférieure  $\varepsilon_-$  et supérieure  $\varepsilon_+$ ) en fonction du taux volumique de charge  $\phi_2$  (Wiener en pointillé et Matheron en trait plein),  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

Les encadrements obtenus par une méthode variationnelle (Hashin et Shtrikman, Miller, Elsayed, Milton...) seront détaillés par la suite.

### Conclusion

Nous avons uniquement présenté un échantillon non représentatif des lois les plus classiques, de nombreuses autres lois sont disponibles [39, 40, 41, 42, 43 & 44]

Les limites de validité de ces théories peuvent devenir contraignantes :

- peu d'interactions entre inclusions ;
- faible concentration en charge ;
- permittivités diélectriques des composants proches, ou très éloignées ;
- symétries particulières.

Dans les conditions où ces modèles ont été démontrés, on passe facilement du régime stationnaire au quasi stationnaire, en remplaçant la permittivité statique par la permittivité complexe dans ces formules.

Ces modèles présentent, entre eux, des différences notables (figure 2) ; les erreurs et incertitudes sont délicates à estimer. Ils sortent parfois (formule de Paletto [45]) des bornes



théoriques prédites par Hashin & Shtrikman. Malheureusement, cet encadrement est trop large étant donné la précision désirée. Il faut donc rechercher de nouvelles lois.

## II.2. METHODES NUMERIQUES

### Présentation

Les principales méthodes numériques sont au nombre de deux : différences et éléments finis. Elles reposent sur la résolution des équations de l'électromagnétisme sur un milieu discrétisé et périodisé, en temporel ou en spatial [46 & 47]. Des exemples sont disponibles dans un grand nombre de domaines de la physique.

### Critique

- ☺ calcul exact ;  
flexibilité ;  
utilisable dans de nombreux domaines ;  
domaine en expansion, très utilisé ;
- ☹ très important nombre d'opérations, surtout si les phases sont contrastées ;  
nécessité d'un matériau périodisable ;  
peu adapté à des matériaux à forte courbure (facettes).

## CONCLUSION

Nous avons vu les avantages et les inconvénients des modélisations actuellement disponibles. Etudions maintenant les lois statistiques de changement d'échelle.



### **III. MODELES STATISTIQUES**

#### **PRESENTATION**

MM. Brown [48], Beran [49], Matheron [50 & 51] & Kröner [52]..., pionniers de l'approche perturbative, ont développé, dès les années 50, un traitement diélectrique des composites. Les encadrements variationnels, appliqués aux milieux magnétiques, calculés en 1962 par MM. Hashin et Shtrikman [53], sont transposables aux milieux diélectriques. M. Hori [54], dans une série d'articles, a résumé ces différentes théories, ainsi que quelques autres modèles (mosaïque...) pour un matériau localement isotrope, mais pouvant être macroscopiquement anisotrope. A l'heure actuelle, les recherches portent plutôt vers la propagation d'ondes électromagnétiques dans un milieu magnétique et diélectrique [55 & 56].

Néanmoins, ces méthodes sont restées peu utilisées par manque de modèles théoriques structuraux, et de moyens pour traiter les données expérimentales (analyse d'images). Ces lacunes étant comblées, quelques chercheurs ont calculé littéralement, jusqu'au troisième ordre, quelques modèles simples.

Dans un premier temps, le champ électrique est développé sur la base définie par l'écart relatif de la permittivité à sa moyenne. La  $n^{\text{ième}}$  itération du développement nécessite la connaissance de la fonction de corrélation du même ordre. Ces fonctions d'appui contiennent des informations morphologiques relatives à la répartition. Cette approche perturbative nous donne une formule pour la permittivité, sans indication de l'erreur commise. Mais, grâce à une méthode variationnelle (utilisant des champs d'essai optimisant la répartition de l'énergie électromagnétique sur ces états), des bornes effectives -d'autant plus fines que l'ordre de perturbation est plus élevé- sont extraites. Ce chapitre est organisé en trois sections.

#### **III.1. TRAITEMENT MATHEMATIQUE**

##### **Hypothèses**

Quelques hypothèses supplémentaires, non limitatives pour les distributions (non pathologiques) habituellement rencontrées en physique, sont néanmoins nécessaires pour les calculs. Elles seront rappelées lors de leur utilisation :

- le volume du matériau est infini ;
- le composite est statistiquement homogène ;
- il admet une longueur de corrélation finie ;
- le milieu est ergodique ;
- le matériau a un comportement linéaire ;
- l'approximation quasi statique est utilisée ;
- la taille caractéristique des inhomogénéités est très inférieure à la longueur d'onde dans le matériau ;
- le composite est électriquement neutre en volume et en surface ;
- le milieu est purement diélectrique, non magnétique ;
- on intervertit, sans justification, intégration et moyenne ;
- nous considérons une taille intermédiaire, grande devant les dimensions atomiques, mais petite devant les plus grandes inhomogénéités.

Présentons les équations, sans rappeler leur genèse, un peu austère.



### Premières équations

La dernière condition, portant sur l'échelle d'observation, nous permet de considérer les quantités  $\vec{E}$  et  $\varepsilon$  en chaque point de l'espace, avec  $\vec{E}$  le vecteur champ électrique. L'équation de Maxwell Gauss s'écrit, dans un matériau sans densité de charge :

$$\begin{aligned}\vec{\nabla} \cdot [\varepsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r})] &= 0 \\ \vec{E} &= -\vec{\nabla}\varphi(\vec{r})\end{aligned}$$

avec  $\vec{\nabla}$  : opérateur nabla ;  $\vec{\nabla} \cdot$  : opérateur divergence,  $\varphi$  le potentiel électrique

### Traitement perturbatif

On peut écrire :

$$\langle \vec{E} \rangle = \lim_{v \rightarrow \infty} \left[ \frac{1}{v} \int_v \vec{E}(\vec{r}) dv \right]$$

avec  $dv$  un volume élémentaire centré sur le point défini par  $\vec{r}$ , et l'intégrale est prise sur un volume  $v$  du matériau. Et,

$$\begin{aligned}\varepsilon(\vec{r}) &= \langle \varepsilon \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^{(n)}(\vec{r}) \\ \vec{E}(\vec{r}) &= \langle \vec{E} \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \vec{E}^{(n)}(\vec{r})\end{aligned}$$

Le calcul est basé sur ce développement en série, par résolution d'une équation de Poisson. Finalement, le scalaire des permittivités  $\varepsilon^*$  du matériau homogénéisé vaut :

$$\langle \varepsilon \vec{E} \rangle = \varepsilon^* \langle \vec{E} \rangle$$

on obtient alors un développement en série de  $\varepsilon^*$ .

### Convergence

On remarquera que, dans le cas général, le paramètre perturbatif  $\frac{|\langle \varepsilon - \langle \varepsilon \rangle |}{\langle \varepsilon \rangle}$  peut

être supérieur à 1, la convergence peut ne pas être assurée. G. Matheron définit une nouvelle série convergente. Elle est définie par :

$$\begin{aligned}\varepsilon(\vec{r}) &= \varepsilon^{(0)} [1 + A(\vec{r})] \\ A(\vec{r}) &= \frac{\varepsilon(\vec{r})}{\varepsilon^{(0)}} - 1\end{aligned}$$

avec  $\varepsilon^{(0)}$  une constante judicieusement choisie, et  $A$ , un tenseur d'ordre deux, vérifiant la condition :

$$\|A(\vec{r})\| \leq 1.$$

### Traitement complexe

Dans le cas complexe, cette méthode reste valable puisqu'un développement limité effectué avec une variable réelle est aussi valide en variable complexe, avec le même rayon de convergence. Mais il convient de remplacer le paramètre perturbatif :

$$\frac{|\varepsilon - \langle \varepsilon \rangle|}{\langle \varepsilon \rangle} \ll 1$$

par le paramètre (il n'y a pas de relation d'ordre sur le corps des complexes) :





$$\frac{|\varepsilon - \langle \varepsilon \rangle|}{|\langle \varepsilon \rangle|} \ll 1$$

Donc les résultats précédents restent valables, sachant que ces variables sont complexes.

En revanche, il faudra revoir le traitement variationnel, et probablement séparer parties réelle et imaginaire (propagation et absorption) sous la forme indice réel et conductivité.

### Traitement variationnel

Nous avons fourni, dans le paragraphe précédent, le moyen d'obtenir, sous forme de série, la permittivité équivalente  $\varepsilon^*$ . Dans un calcul effectif des propriétés, on se limitera à un certain ordre. Nous proposons, grâce à une méthode variationnelle minimisant l'énergie dérivant d'un champ d'essai, un encadrement de l'erreur commise par une telle troncature. Cette partie est utilisable pour des matériaux sans absorption.

L'énergie  $\Xi$  d'origine électromagnétique contenue dans un matériau est :

$$2\Xi = \frac{1}{V} \int \bar{\mathbf{E}} \varepsilon \bar{\mathbf{E}} dV = \langle \bar{\mathbf{E}} \rangle_{\varepsilon} * \langle \bar{\mathbf{E}} \rangle$$

prenons  $\bar{\mathbf{E}}_N$  un champ d'essai

$$\bar{\mathbf{E}}_N = \langle \bar{\mathbf{E}} \rangle + \sum_{n=1}^N \beta^{(n)} \bar{\mathbf{E}}^{(n)}$$

$$2\Xi \leq \langle \bar{\mathbf{E}}_N \varepsilon \bar{\mathbf{E}}_N \rangle$$

en optimisant cette inégalité en  $\beta$ , on trouve une borne supérieure  $\varepsilon_+$ , un calcul similaire, en utilisant le vecteur déplacement permet d'obtenir la borne inférieure  $\varepsilon_-$ , avec  $\varepsilon_- \leq \varepsilon^* \leq \varepsilon_+$ .

## III.2. BORNES

### Présentation

Nous donnons maintenant les expressions des bornes de différents ordres disponibles dans la littérature. Les bornes d'ordre  $n$  dépendent, explicitement ou non, des fonctions de corrélation à  $n$  points.

Pour les exemples, dans la suite de ce travail, nous prenons  $\varepsilon_1=1$  et  $\varepsilon_2=100$ . Les formules suivantes sont classées par ordre croissant et sont d'autant plus précises que l'ordre est élevé, mais le calcul est aussi plus complexe ! Les formules données dans la suite sont importantes, nous les utiliserons dans la troisième partie. Nous récapitulons ici les notations utilisée dans la suite :

|                   |   |
|-------------------|---|
| D                 | dimension de l'espace (1, 2...)   |
| <sup>(n)</sup>    | exposant relatif à l'ordre $n$ de développement   |
| $i$               | indice relatif à la phase $i$ (1 ou 2 pour un matériau biphasé)   |
| $\varepsilon_i$   | permittivité de la phase $i$ ( $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$ )  |
| $\phi_i$          | fraction surfacique (D=2) ou volumique (D=3) de la phase $i$  |
| $\phi_2$          | fraction volumique de charge, utilisée préférentiellement dans les formules concernant les matériaux biphasés (dans ce cas, $1 = \phi_1 + \phi_2$ ) |
| $k_i$             | indicatrice de la phase $i$   |
| $S_i$             | fonction de corrélation de la phase $i$   |
| $\hat{S}$         | fonction de corrélation centrée   |
| $r_i$             | coordonnée cartésienne d'indice $i$ de $\vec{r}$ ; $\vec{r} = (r_1, \dots, r_D)$  |
| $\langle \rangle$ | espérance mathématique  |



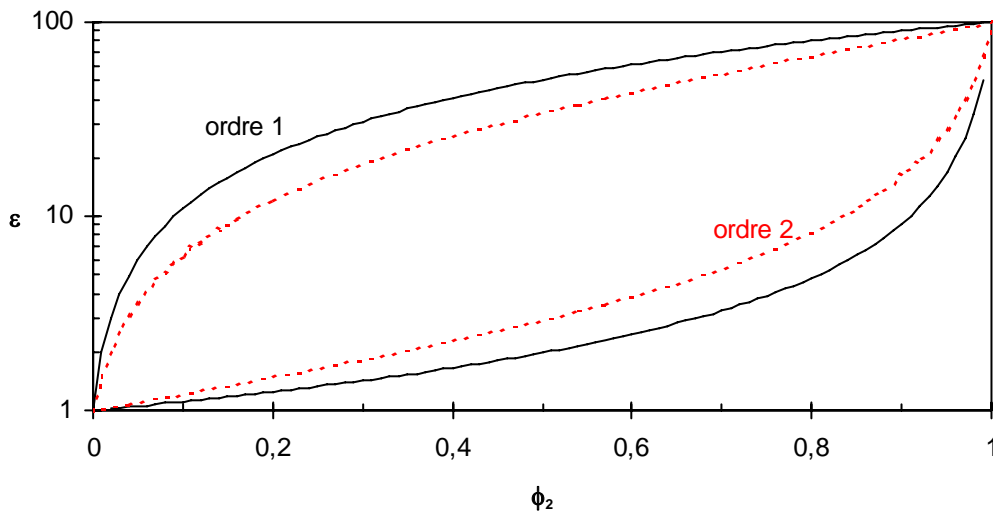
$$\beta_{ij} \quad \beta_{ij} = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{\varepsilon_i + (D-1)\varepsilon_j}, \text{ introduit pour simplifier les formules}$$

### Ordre 1

Les expressions des bornes inférieure,  $\varepsilon_-^{(1)}$ , et supérieure,  $\varepsilon_+^{(1)}$ , d'ordre un (bornes de Wiener [32]), pour tout matériau anisotrope, sont (figure 4) :

$$\varepsilon_+^{(1)} = \langle \varepsilon \rangle$$

$$\varepsilon_-^{(1)} = \left\langle \frac{1}{\varepsilon} \right\rangle^{-1}$$



**Figure 4.** Influence de l'ordre, à 2D, (bornes inférieure  $\varepsilon_-$  et supérieure  $\varepsilon_+$ ) en fonction du taux volumique de charge  $\phi_2$  (ordre 1 en trait plein et ordre 2 en pointillé),  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

Il s'agit de la moyenne arithmétique et harmonique, indépendante de la dimension de l'espace. Soit, pour un milieu biphasé :

$$\varepsilon_-^{(1)} = \frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\phi_2 \varepsilon_1 + (1 - \phi_2) \varepsilon_2}$$

$$\varepsilon_+^{(1)} = (1 - \phi_2) \varepsilon_1 + \phi_2 \varepsilon_2$$

### Ordre 2

Les expressions des bornes inférieure,  $\varepsilon_-^{(2)}$ , et supérieure,  $\varepsilon_+^{(2)}$ , d'ordre deux (bornes d'Hashin and Shtrikman [53]), pour tout matériau isotrope, sont :

$$\varepsilon_+^{(2)} = \frac{\langle \varepsilon \rangle^2 (D+1) - \langle \varepsilon^2 \rangle}{D \langle \varepsilon \rangle}$$

$$\varepsilon_-^{(2)} = \left[ \left\langle \frac{1}{\varepsilon} \right\rangle + \frac{(D-1)^2}{D} \left( \frac{1}{\langle \varepsilon \rangle} - \langle \varepsilon \rangle \left\langle \frac{1}{\varepsilon} \right\rangle \right) \right]^{-1}$$

Et pour un matériau biphase à D dimensions :

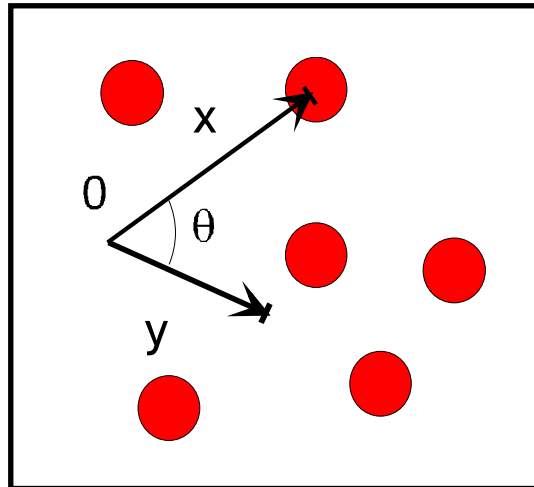
$$\varepsilon_-^{(2)} = \varepsilon_2 \left[ \frac{\varepsilon_1 + (D-1)\varepsilon_2}{\phi_2 \varepsilon_1 + (D - \phi_2)\varepsilon_2} \right]$$

$$\varepsilon_+^{(2)} = \varepsilon_1 \left[ \frac{(D-1)(1-\phi_2)\varepsilon_1 + (1-\phi_2 + D\phi_2)\varepsilon_2}{(D-1+\phi_2)\varepsilon_1 + (1-\phi_2)\varepsilon_2} \right]$$

En particulier, à deux dimensions, on a (figure 4 & 8) :

$$\varepsilon_-^{(2)} = \varepsilon_1 \frac{(1-\phi_2)\varepsilon_1 + (1+\phi_2)\varepsilon_2}{(1+\phi_2)\varepsilon_1 + (1-\phi_2)\varepsilon_2}$$

$$\varepsilon_+^{(2)} = \varepsilon_2 \frac{(2-\phi_2)\varepsilon_1 + \phi_2\varepsilon_2}{\phi_2\varepsilon_1 + (2-\phi_2)\varepsilon_2}$$



**Figure 5.** Triangle d'appui (0, x, y) des fonctions de corrélation à l'ordre 3 d'un matériau particulier (x pointe dans la charge et y dans la matrice).

Et à trois dimensions, on a (figure 8) :

$$\varepsilon_-^{(2)} = \varepsilon_2 \frac{(3-2\phi_2)\varepsilon_1 + 2\phi_2\varepsilon_2}{\phi_2\varepsilon_1 + (3-\phi_2)\varepsilon_2}$$

$$\varepsilon_+^{(2)} = \varepsilon_1 \frac{2(1-\phi_2)\varepsilon_1 + (1+2\phi_2)\varepsilon_2}{(2+\phi_2)\varepsilon_1 + (1-\phi_2)\varepsilon_2}$$



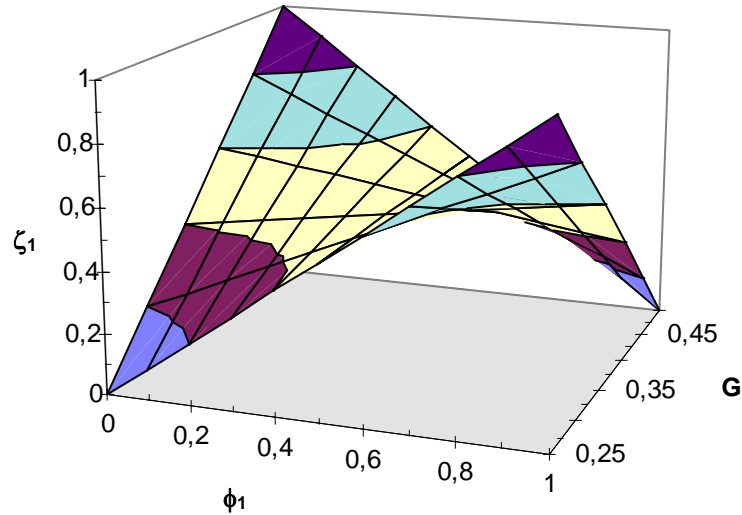
Les bornes de Hashin et Shtrikman sont atteintes pour un matériau formé de sphères enrobées. On remarque que la borne supérieure correspond au développement perturbatif. Ce résultat est valide pour tout ordre impair.

### Ordre 3

Notons  $S_i^{(n)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n)$  la fonction de corrélation d'ordre  $n$  (figure 5), probabilité que les  $n$  vecteurs  $\bar{r}$  pointent dans la phase  $i$ . et  $\hat{S}^{(n)}$  la fonction de corrélation centrée d'ordre  $n$ . Notons aussi  $k_i$  l'indicatrice de la phase  $i$  ( $k_i(\bar{r})=1$  si  $\bar{r}$  pointe dans la phase  $i$ ,  $k_i(\bar{r})=0$  sinon). On a :

$$S_i^{(n)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n) = \langle k_i(\bar{r}_1) \dots k_i(\bar{r}_n) \rangle$$

$$\hat{S}^{(n)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n) = \frac{\langle [k_1(\bar{r}_1) - \phi_1] \dots [k_1(\bar{r}_n) - \phi_1] \rangle}{\langle [k_1(\bar{r}_1) - \phi_1]^n \rangle}$$



**Figure 6.** Relation entre  $\zeta_1$  (paramètre de Milton) en fonction de  $G$  (paramètre de Miller) et de la fraction volumique de matrice  $\phi_1$  pour un matériau mosaïque à 2D (figure semblable à 3D).

En particulier, à l'ordre trois ( $n=3$ ), en notant  $\theta = (\bar{x}, \bar{y})$  l'angle entre les vecteurs  $\bar{x} - \bar{y}$  et  $u = \cos\theta$ , on a :

$$S_i^{(3)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3) = S_i^{(3)}(x, y, \theta)$$

$$\hat{S}^{(3)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3) = \frac{S_1^{(3)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3) - \phi_1 [S_1^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2) + S_1^{(2)}(\bar{r}_1, \bar{r}_3) + S_1^{(2)}(\bar{r}_2, \bar{r}_3)] + 2\phi_2^3}{\phi_1(1 - \phi_1)(1 - 2\phi_1)}$$

Dans les bornes d'ordre 3, interviennent les intégrales à 2 et 3D :

$$\zeta_1 = \frac{4}{\pi\phi_1\phi_2} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \int_0^\infty \frac{dy}{y} \int_0^\pi d\theta \cos 2\theta \cdot S_1^{(3)}(x, y, \theta)$$

$$\zeta_1 = \frac{9}{4\phi_1\phi_2} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \int_0^\infty \frac{dy}{y} \int_{-1}^1 du (3u^2 - 1) S_1^{(3)}(x, y, u)$$

Le terme  $(\cos 2\theta)$  vient du second polynôme de Tchebychev à 2D. A 3D, ce terme est remplacé par le terme  $(1-u^2)$  venant du second polynôme de Legendre.

Pour un matériau mosaïque, que nous décrivons dans la partie suivante, il est plus facile d'utiliser le coefficient de Miller  $G$  à 2 et 3D :

$$G = \frac{1}{4} + \frac{4}{\pi} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \int_0^\infty \frac{dy}{y} \int_0^\pi d\theta \cos 2\theta \hat{S}^{(3)}(x, y, \theta)$$

$$G = \frac{1}{9} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \int_0^\infty \frac{dy}{y} \int_{-1}^1 du (3u^2 - 1) \hat{S}^{(3)}(x, y, u)$$

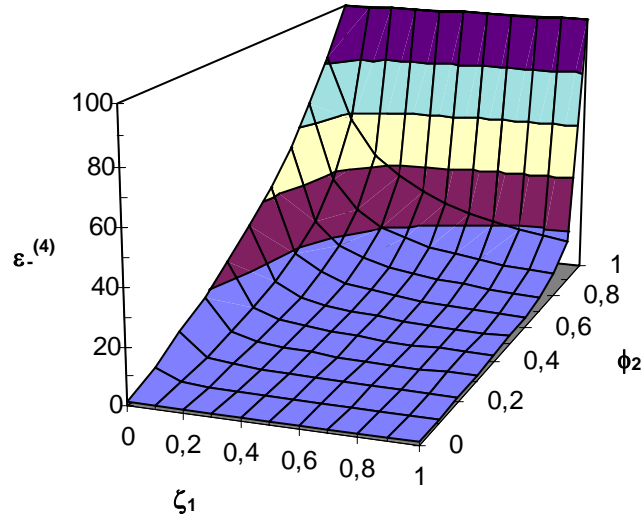
La relation entre  $G$ ,  $D$ ,  $\phi_1$  et  $\zeta_1$  est (figure 6) :

$$\zeta_1 = \phi_1 + (1 - 2\phi_1) \frac{D^2 G - 1}{D - 1}$$

Les expressions des bornes inférieure,  $\varepsilon_-^{(3)}$ , et supérieure,  $\varepsilon_+^{(3)}$ , d'ordre trois (bornes de Beran [49]), dépendant de la microgéométrie, pour tout matériau isotrope biphasé, sont, en fonction de la dimension de l'espace :

$$\varepsilon_-^{(3)} = \varepsilon_1 \frac{1 + [(D-1)(1+\phi_2) - \zeta_2] \beta_{21} + (D-1)[(D-1)\phi_2 - \zeta_2] \beta_{21}^2}{1 - [3 - D - \phi_2 + (D-1)\zeta_2] \beta_{21} + [(1-D + D\phi_2)\zeta_2 - (D-1)\phi_2] \beta_{21}^2}$$

$$\varepsilon_+^{(3)} = \varepsilon_2 \frac{1 + [(D-1)(2 - \phi_2 - \zeta_2) - 1] \beta_{12} + (D-1)[(D-1 - D\phi_2 + 2\phi_2)\zeta_1 - 1 + \phi_2] \beta_{12}^2}{1 - [2 - \phi_2 - (D-1)\zeta_1] \beta_{12} + [1 - \phi_2 - (D-1)(1 - \zeta_2)] \beta_{12}^2}$$



**Figure 7a.** Borne inférieure à l'ordre 4  $\varepsilon_-^{(4)}$  (à 2D) en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$  et de  $\zeta_1$  (paramètre de Milton),  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

En particulier, à deux dimensions :



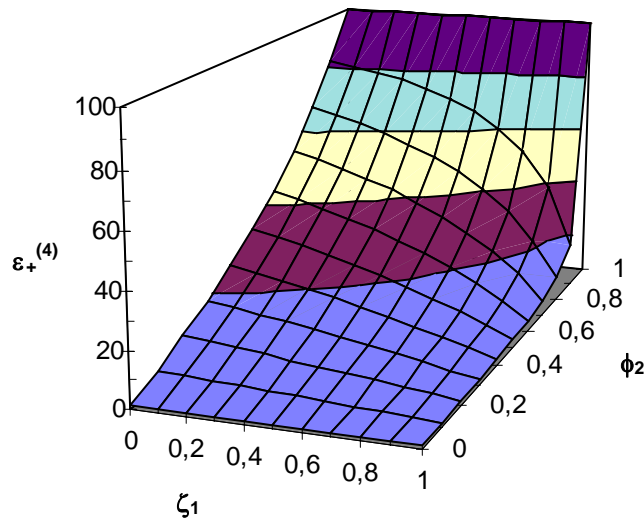
$$\varepsilon_{-}^{(3)} = \varepsilon_1 \frac{1 + (\phi_2 + \zeta_1)\beta_{21} - (\phi_1 - \zeta_1)\beta_{21}^2}{1 - (\phi_2 - \zeta_1)\beta_{21} - [(2\phi_2 - 1)\zeta_1 + \phi_1]\beta_{21}^2}$$

$$\varepsilon_{+}^{(3)} = \varepsilon_2 \frac{1 + (\phi_2 - \zeta_1)\beta_{21} + [(2\phi_1 - 1)\zeta_1 - \phi_1]\beta_{21}^2}{1 + (1 + \phi_1 - \zeta_1)\beta_{21} + (\phi_1 - \zeta_1)\beta_{21}^2}$$

Et à trois dimensions, on a :

$$\varepsilon_{-}^{(3)} = \varepsilon_1 \frac{1 + [2(1 + \phi_2) - \zeta_2]\beta_{21} + 2[2\phi_2 - \zeta_2]\beta_{21}^2}{1 - [\phi_2 + \zeta_2 - 2]\beta_{21} + [(3\phi_2 - 2)\zeta_2 - 2\phi_2]\beta_{21}^2}$$

$$\varepsilon_{+}^{(3)} = \varepsilon_2 \frac{1 + [2(2 - \phi_2 - \zeta_2) - 1]\beta_{12} + 2[(2 - 3\phi_2)\zeta_1 - 1 + \phi_2]\beta_{12}^2}{1 - (2 - \phi_2 - 2\zeta_1)\beta_{12} + (2\zeta_2 - \phi_2 - 1)\beta_{12}^2}$$



**Figure 7b.** Borne supérieure à l'ordre 4  $\varepsilon_{+}^{(4)}$  (à 2D) en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$  et  $\zeta_1$  (paramètre de Milton),  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

#### Ordre 4

Finalement, Les expressions des bornes inférieure,  $\varepsilon_{-}^{(4)}$ , et supérieure,  $\varepsilon_{+}^{(4)}$ , d'ordre quatre (bornes de Milton [57]), dépendant de la microgéométrie, pour tout matériau isotrope à deux dimensions, sont (figures 7a & b) :

$$\varepsilon_{-}^{(4)} = \varepsilon_1 \frac{1 + \phi_2\beta_{21} - \phi_1(1 - \zeta_1)\beta_{21}^2}{1 - \phi_2\beta_{21} - \phi_1(1 - \zeta_1)\beta_{21}^2}$$

$$\varepsilon_{+}^{(4)} = \varepsilon_2 \frac{1 - \phi_1\beta_{21} - \phi_2\zeta_1\beta_{21}^2}{1 + \phi_1\beta_{21} - \phi_2\zeta_1\beta_{21}^2}$$

Les bornes d'ordre 5 ont été développées par Elsayed et Mc Coy pour des matériaux mosaïques [58 & 59].

### Intégration numérique

L'intégration numérique de  $\zeta_1$  et  $G$ , à 2 & 3D, peut poser quelques difficultés de convergence, en raison de la légère singularité proche de 0 [60 & 61]. Les équations suivantes sont utilisées pour l'intégration numérique, plutôt que les équations précédentes. Comme les matériaux considérés sont statistiquement isotropiques, on a  $S^{(3)}(x,y,\theta)=S^{(3)}(y,x,\theta)$  et  $P_i^{(3)}(x,y,\theta)=P_i^{(3)}(y,x,\theta)$ . Comme  $S^{(2)}(\bar{x})=S^{(2)}(x)$  et  $P_i^{(2)}(\bar{x})=P_i^{(2)}(x)$  sont indépendants de  $\theta$ , les secondes parties des intégrales sont égales à 0.

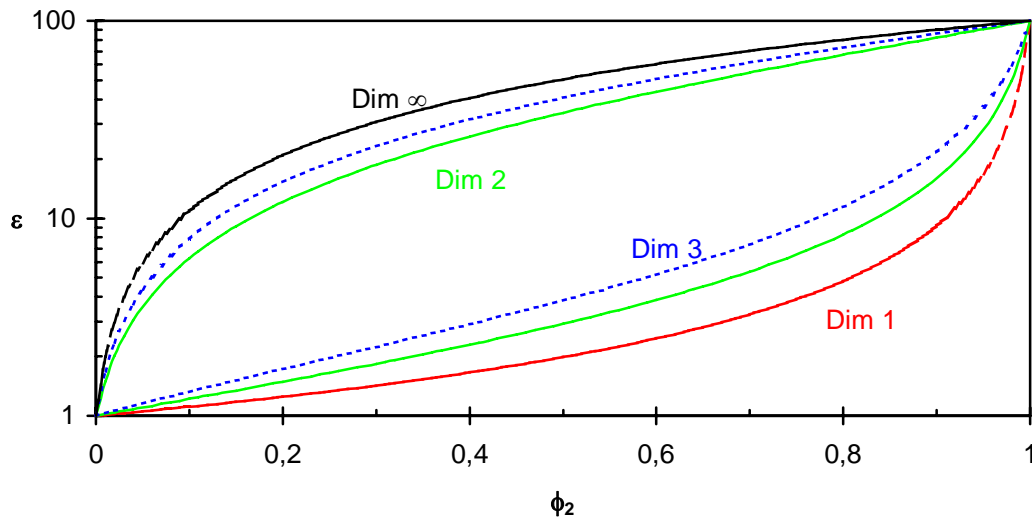
$$\zeta_1(\phi_1) = \frac{8}{\pi\phi_1\phi_2} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \int_0^x \frac{dy}{y} \int_0^\pi d\theta \cdot \cos(2\theta) \left[ P_1^{(3)}(x,y,\theta) - \frac{P_1^{(2)}(x)P_1^{(2)}(y)}{\phi_1} \right] \text{ à 2D}$$

$$\zeta_1(\phi_1) = \frac{9}{2\phi_1\phi_2} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \int_0^x \frac{dy}{y} \int_{-1}^1 du \cdot (3u^2 - 1) \left[ P_1^{(3)}(x,y,\theta) - \frac{P_1^{(2)}(x)P_1^{(2)}(y)}{\phi_1} \right] \text{ à 3D}$$

$$G = \frac{1}{4} + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \int_0^x \frac{dy}{y} \int_0^\pi d\theta \cdot \cos(2\theta) \left[ S^{(3)}(x,y,\theta) - \frac{S^{(2)}(x)S^{(2)}(y)}{\phi_1} \right] \text{ à 2D}$$

$$G = \frac{1}{9} + \int_0^\infty \frac{dx}{x} \int_0^x \frac{dy}{y} \int_{-1}^1 du \cdot (3u^2 - 1) \left[ S^{(3)}(x,y,\theta) - \frac{S^{(2)}(x)S^{(2)}(y)}{\phi_1} \right] \text{ à 3D}$$

Comme les fonctions de corrélations utilisées sont rapidement décroissantes, l'intégration sur la variable  $x$  peut être tronquée. La méthode d'intégration numérique est une quadrature de Gauss Legendre, en adaptant le nombre de points de la quadrature à la vitesse de convergence (habituellement, quelques dizaines de points sont suffisants).



**Figure 8.** Influence de la dimension de l'espace ( $D=1, 2, 3$  ou  $\infty$ ) sur les bornes inférieure  $\varepsilon_+^{(2)}$  et supérieure  $\varepsilon_-^{(2)}$  à l'ordre 2.



## dimensions

Nous rappelons les équations de Maxwell-Gauss, de linéarité et la définition de  $\varepsilon^*$  :

$$\begin{aligned}\operatorname{div} \bar{\mathbf{D}} &= 0 \\ \bar{\mathbf{D}} &= \varepsilon \cdot \bar{\mathbf{E}} \\ \langle \varepsilon(\mathbf{x}) \bar{\mathbf{E}}(\mathbf{x}) \rangle &= \varepsilon^* \langle \bar{\mathbf{E}}(\mathbf{x}) \rangle\end{aligned}$$

A une dimension, nous avons (le champ électrique est un scalaire) :

$$\frac{d\varepsilon(\mathbf{x})E(\mathbf{x})}{dx} = 0$$

L'intégration puis la moyenne de cette équation nous donne :

$$\varepsilon(\mathbf{x})E(\mathbf{x}) = \langle \varepsilon(\mathbf{x})E(\mathbf{x}) \rangle = \varepsilon^* \langle E(\mathbf{x}) \rangle = \text{constante}$$

Nous obtenons donc directement la permittivité effective  $\varepsilon^*$  (nous pouvons considérer que les bornes inférieure, supérieure et la permittivité effective sont confondues) :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_+ = \varepsilon_- = \left\langle \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{x})} \right\rangle^{-1}$$

Soit, pour un matériau biphasé (figure 8) :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_+ = \varepsilon_- = \frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\phi_1 \varepsilon_2 + \phi_2 \varepsilon_1}$$

Il s'agit de la moyenne harmonique, quelle que soit la répartition des inclusions dans le matériau. Il n'y a donc aucun traitement à faire dans ce cas, et la formule est exacte. Cette formule est valable à D dimensions dans le cas où D-1 dimensions sont dégénérées, par exemple pour un matériau stratifié.

De même pour un espace ayant un grand nombre de dimensions (limite asymptotique pour  $D \rightarrow \infty$ ), pour un matériau isotrope :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_+ = \varepsilon_- = \langle \varepsilon(\mathbf{x}) \rangle$$

Soit, pour un matériau biphasé (figure 8) :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_+ = \varepsilon_- = \phi_1 \varepsilon_1 + \phi_2 \varepsilon_2$$

Il s'agit de la moyenne arithmétique, quelle que soit la répartition des inclusions dans le matériau. Il n'y a donc aucun traitement à faire dans ce cas, et la formule est exacte.

Les bornes sont plus resserrées à 2 qu'à 3 dimensions, ce qui constitue un résultat général. En effet, pour un ordre donné, les fonctions de corrélations 3D contiennent moins d'informations que les fonctions de corrélation 2D (sur le nombre de connexions par exemple).

Mais aussi, les bornes sont "tirées vers le haut" à 3 dimensions (bornes inférieure et supérieure plus élevées à 3D qu'à 2D, pour un modèle de matériau donné). Donc le plus souvent, un matériau a des propriétés plus élevées à 3D qu'à 2D (toutes choses égales par ailleurs, en particulier le taux de charge). En effet, une inclusion possède plus de voisins à 3D qu'à 2D.



### III.3. LOGICIEL

#### Présentation

Conformément aux recommandations de rédaction de logiciels informatiques [62], cette partie comprend, le document de spécification technique (D.J.T.) et la spécification technique de besoin (S.T.B.) (tableau 1). Ces documents expriment les besoins en termes d'exigences, puis de solutions scientifiques et informatiques. Rappelons comment s'insèrent ces documents dans les phases de développement d'un logiciel :

- Avant-projet
  - besoin et concept S.T.B.
  - solution D.J.T.
- Projet
  - précisions techniques
  - développement D.D. (document de définition)
  - test D.V. (document de validation)
- Mise en œuvre
  - installation
  - utilisation M.U. (manuel d'utilisation)
  - maintenance

| Phase               | Documentation |        |      |      |      |
|---------------------|---------------|--------|------|------|------|
|                     | D.J.T.        | S.T.B. | M.U. | D.V. | D.D. |
| Préliminaire        | X             |        |      |      |      |
| Spécification       |               | X      | X    | X    |      |
| Conception          |               |        | X    | X    | X    |
| Codage              |               |        |      |      | X    |
| Tests unitaires     |               |        |      | X    |      |
| Tests d'intégration |               |        | X    | X    | X    |
| Tests de validation |               |        |      | X    |      |
| Fin                 |               |        |      |      |      |

**Tableau 1.** Document descriptif simplifié des huit phases principales de réalisation d'un logiciel et de la documentation correspondante.



### S.T.B.

La S.T.B. est la formalisation d'une étape essentielle pour le développement d'un produit logiciel. Elle exprime les besoins en termes d'exigences, et non en termes de solutions ou de moyens ; elle indique ce que doit faire le logiciel, et non comment cela doit être fait (deuxième partie, le D.J.T.). Cette spécification établit seulement les limites d'un espace de solution du problème posé. Cette S.T.B. ne fait pas suite à un cahier des charges fonctionnel, qu'elle incorpore donc.

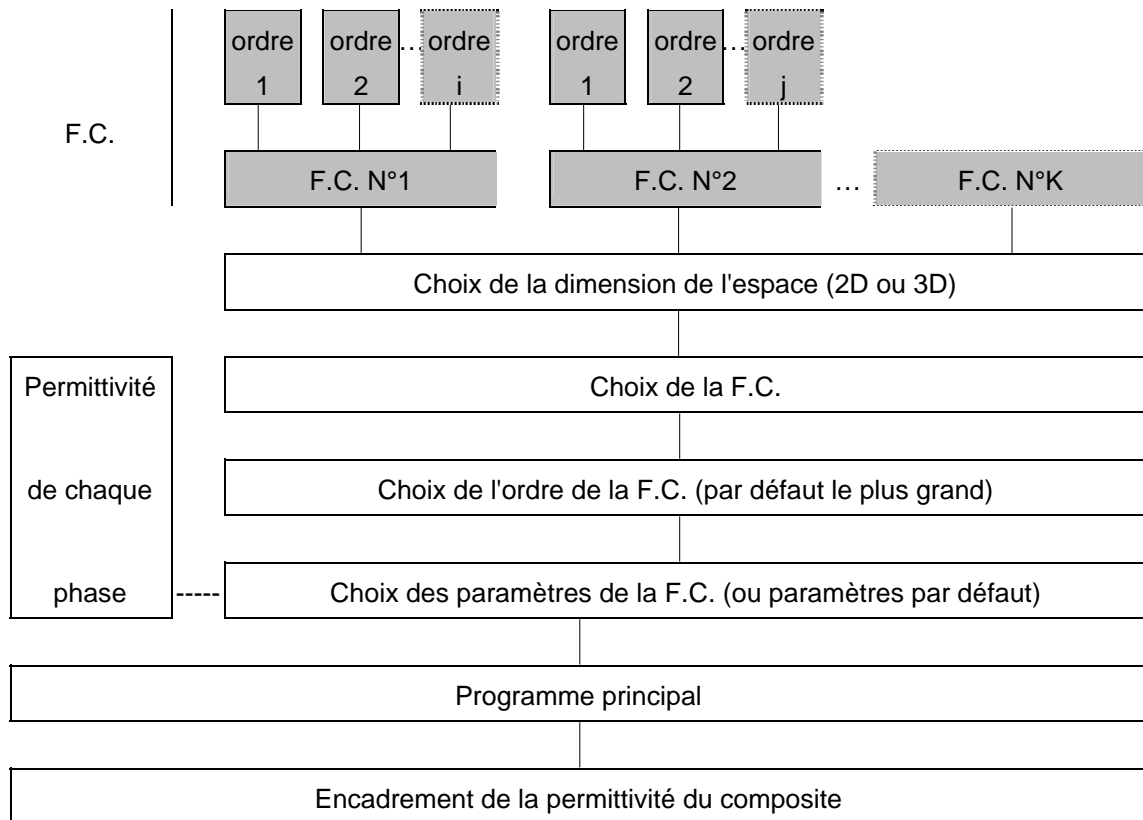
Le logiciel calcule un encadrement de la permittivité diélectrique réelle, dans le domaine des hyperfréquences, d'un matériau biphasé, macroscopiquement et microscopiquement isotrope. Les caractéristiques du composite sont à fournir sous forme de fonctions dites de corrélation.

| <i>proportion de phase 2</i> | <i>eps<sub>+</sub></i>   | <i>eps<sub>-</sub></i>   |
|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0,0                          | Z1                       | Z1                       |
| a                            | eps <sub>+</sub> (a)     | eps <sub>-</sub> (a)     |
| 2a                           | eps <sub>+</sub> (2a)    | eps <sub>-</sub> (2a)    |
| ...                          | ...                      | ...                      |
| 1,0-a                        | eps <sub>+</sub> (1,0-a) | eps <sub>-</sub> (1,0-a) |
| 1,0                          | Z2                       | Z2                       |

**Tableau 2.** Sorties types du logiciel.

Voici les paramètres à entrer dans le logiciel avant tout calcul :

- permittivité des inclusions ou phase N°1 ;
- permittivité des inclusions ou phase N°2 ;
- choix du type de composite, correspondant à une fonction de corrélation ;
- choix de l'ordre de la fonction de corrélation, par défaut le plus grand accessible ;
- choix des paramètres de la fonction de corrélation.



**Tableau 3.** Synoptique détaillant les entrées/sorties du logiciel.

Voici les résultats fournis par le logiciel (tableaux 2 & 3) :

- en-tête ;
- encadrement de la permittivité du composite sous forme de fichier.

*type de la fonction de corrélation = X*

*ordre de la fonction de corrélation = Y*

*permittivité de la phase 1 = Z1*

*permittivité de la phase 2 = Z2*

*fréquence de mesure = A*

*dimension de l'espace = D*

*pas = a*

Ce programme devra accepter les fonctions de corrélation de matériaux modèles de type inclusions sphériques, dont l'interfaçage sera à concevoir ultérieurement.

Utilisation en aval d'un programme de traitement et d'analyse de données (lissages, extrapolations, représentations graphiques, impression...) de type tableur ou logiciel mathématique.

Utilisation en amont de fonctions de corrélation, indispensables au fonctionnement du logiciel. L'ajout de nouvelles fonctions de corrélation entraîne une mise à jour du logiciel, pour tenir compte de cette nouvelle extension.

La réalisation d'une base de donnée est envisageable à court terme.



## D.J.T.

Le D.J.T. est un compte rendu des études, qui :

- rappelle les problèmes à résoudre ;
- discute des différents choix possibles pour retenir une solution ;
- décrit la solution retenue.

Il constitue donc la contribution théorique à la justification de la définition du logiciel scientifique.

Le problème consiste à caractériser la permittivité diélectrique dans le domaine des hyperfréquences d'un matériau composite biphasé, linéaire, homogène, isotrope, de type noir de carbone très conducteur - polymère thermodurcissable (époxyde), avec la possibilité de l'étendre à la caractérisation d'autres matériaux semblables ou différents. Par caractérisation, on entend la prédiction, par le calcul, de la permittivité du composite, fonction de la permittivité de chacun des constituants, et de paramètres donnant une description géométrique du matériau.

Au vue du développement des diverses méthodes, de leur achèvement, de leurs contraintes spécifiques, des perspectives, mais aussi du temps alloué, sans oublier le problème à traiter, la méthode retenue est le changement d'échelle probabiliste.

A l'ordre 1 et 2, les opérations sont très simples (additions, multiplications, divisions), mais les bornes obtenues sont, dans la plupart des cas, peu resserrées. Il faut donc *pousser* à l'ordre 3 ; nous avons vu dans la section précédente comment résoudre les problèmes d'intégration sur tout l'espace, et de convergence numériques non encore résolus.

Pour valider le logiciel, après son écriture totale, il faut le tester sur des fonctions de corrélation simples. La partie suivante traite de cas analytiques, permettant de valider les résultats numériques.

Les calculs numériques montrent que le calcul à l'ordre 3, pour une fraction volumique donnée, sur une fonction de corrélation analytique, est très rapide, il n'excède pas quelques minutes, sans optimisation.

Comparons le nombre d'itérations nécessaires pour un calcul de permittivité à l'ordre  $n$  :

- milieu effectif, quelques opérations simples sont nécessaires ; le nombre d'itérations est donc proportionnel à  $n$ , avec  $n$  inférieur ou égal à 2 ;
- modèles statistiques, des calculs informatiques délicats (espérance d'ordre  $n$ , dérivées d'ordre  $n-1$ , intégrale d'ordre  $n-1$ , maximisation de fonction polynomiale de degré 2 à  $n/2$  variables) sont nécessaires, leur nombre est proportionnel à  $n^4$  ;
- méthode informatique, le maillage défini  $n$ , et le nombre d'itérations est environ proportionnel au cube du maillage.

## Visualisation

Nous donnons ici quelques extraits du logiciel (figure 9a à f) :



Figure 9a. Page d'introduction du logiciel.

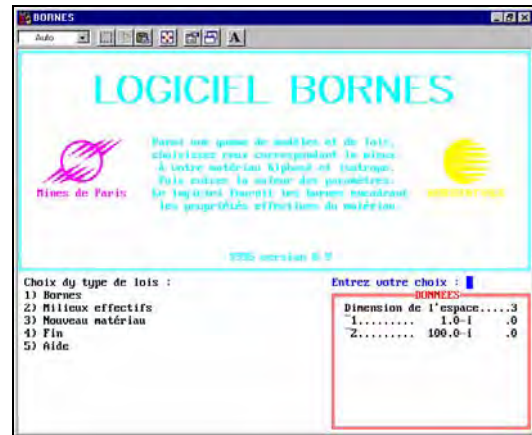


Figure 9b. Paramètres du matériau.

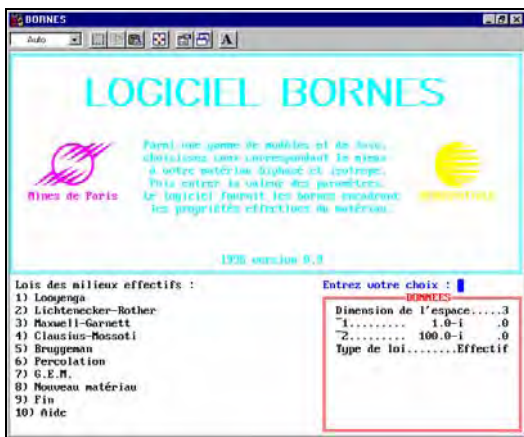


Figure 9c. Choix de milieux effectifs...

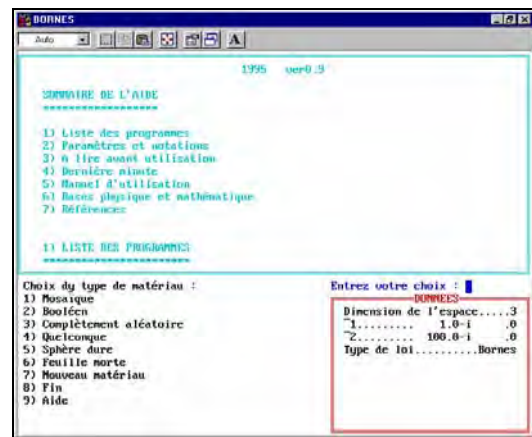


Figure 9d. Ou de lois statistiques.

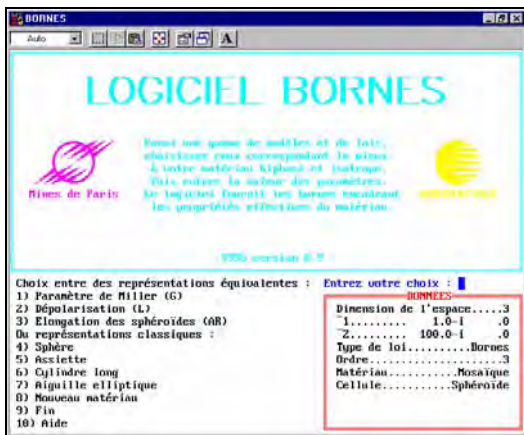


Figure 9e. Paramètres de la simulation.

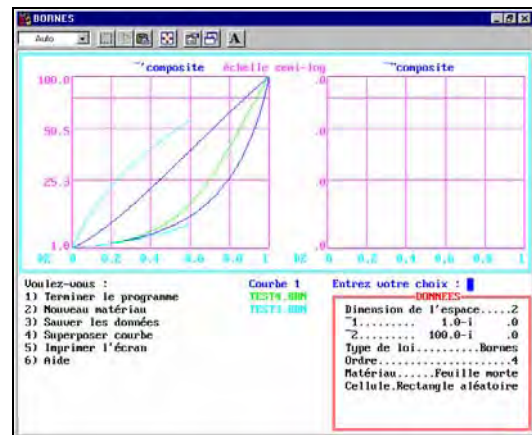


Figure 9f. Visualisation des résultats.

### Extensions

Voici quelques voies de développement pouvant améliorer substantiellement le programme :

- interface utilisateur ;
- sorties graphiques ;
- aide en ligne ;
- optimisation du temps de calcul.



- insertion de lois de milieux effectifs classiques ;
- base de donnée matériaux ;
- quelques courbes pré-calculées.
- comportement fréquentiel ;
- dépendance en fraction volumique ;
- choix entre des paramètres d'entrée équivalents.
- matériau pouvant être macroscopiquement anisotrope ;
- matériau pouvant être microscopiquement anisotrope ;
- modèle hiérarchique ;
- matériau multiphasé ou à variation continu de phase.
- adaptations à d'autres caractéristiques que la permittivité (perméabilité, conductivité...) ;
- problème inverse (permittivité d'une phase, à partir de celles de l'autre et du composite) ;
- adaptation simplifiée à une permittivité complexe ;
- calcul de bornes sur des fonctions de corrélation d'ordre pair.

Voici quelques voies de développement pouvant améliorer substantiellement le programme, mais envisageable à plus long terme, par ordre de complexité croissant :

- adaptation du logiciel dans le cas de la convergence assurée (Matheron) ;
- optimisation automatique par balayage des paramètres ;
- adaptation à une permittivité complexe, théorie globale (Bergman) ;
- calcul des fonctions de corrélation à partir de réalisations ;
- adaptation à un cas non quasi statique (Willis).

## CONCLUSION

Les calculs précédents sont applicables à de nombreux domaines des sciences physiques, chaque fois qu'une loi de conservation s'exprime par une relation tensorielle linéaire entre un vecteur irrotationnel et un vecteur à flux conservatif (tableau 4).

Ces identifications ne concernent que la forme linéaire des lois et ne s'étendent pas aux valeurs numériques des coefficients ; il n'y a pas de relation simple entre les différents tenseurs de diffusion ou de perméabilité, pour une géométrie donnée.

| MILIEUX    | CONSERVATION              | INTENSITE                                      | LOI     |
|------------|---------------------------|--|---------|
| Electrique | $\text{div } \vec{j} = 0$ | $\vec{j} = -\sigma \cdot \text{grad } \varphi$ | Ohm     |
| Magnétique | $\text{div } \vec{B} = 0$ | $\vec{B} = \mu \cdot \vec{H}$                  | Flux    |
| Thermique  | $\text{div } \vec{j} = 0$ | $\vec{j} = -\Lambda \cdot \text{grad } T$      | Fourier |
| Fluide     | $\text{div } \vec{j} = 0$ | $\vec{j} = \rho \cdot \vec{v}$                 | Navier  |
| Poreux     | $\text{div } \vec{Q} = 0$ | $\vec{Q} = -\mu \cdot \text{grad } P$          | Darcy   |

**Tableau 4.** Généralisation de la théorie des lois statistiques de changement d'échelle à d'autres domaines de la physique.

## **CONCLUSION**

Dans cette partie essentiellement bibliographique, nous avons vu les avantages comparés des différentes méthodes de modélisation du comportement d'un matériau composite. Ces diverses équations sont insérées dans un logiciel permettant rapidement d'obtenir les résultats des calculs sous forme graphique. Dans la partie suivante, nous allons appliquer les lois statistiques de changement d'échelle à divers composites, et en particulier à notre matériau à agrégats, en utilisant les données expérimentales de la première partie.

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] James Maxwell  
Treatise on electricity and magnetism  
Clarendon Press, Oxford 1873  
*Equations de l'électromagnétisme moderne*
  
- [2] James Maxwell  
Electricity and magnetism  
Clarendon Press, Oxford 1892  
*Equations de l'électromagnétisme moderne*
  
- [3] Richard Feynman  
Electromagnétisme  
InterEditions, Volume 1 & 2, Paris 1979  
*Prix Nobel de physique, possède une vision expérimentale et personnelle de l'enseignement de la physique*
  
- [4] G. Fournet  
Electromagnétisme  
Masson, Paris 1980
  
- [5] W. Panofsky & M. Phillips  
Classical electricity and magnetism  
Addison-Wesley, Reading 1962
  
- [6] H. Frohlich  
Theory of dielectrics: dielectric constant and loss  
Clarendon Press, Oxford 1958
  
- [7] C. Smyth  
Dielectric behaviour and structure  
Mc Graw-Hill, Londres 1955



- [8] Jean-Paul Troadec  
Contribution à l'étude des propriétés de transport des matériaux hétérogènes isotropes et anisotropes  
Thèse d'Etat, Rennes 1983, 167 pages  
*Conductivité, pouvoir thermoélectrique, et percolation des milieux anisotropes*
- [9] A. Lorentz  
Theory of electrons  
Dover, New York 1952
- [10] A. Priou  
Caractérisation des matériaux diélectriques  
Société des Amis de l'E.N.S.T.A. & E.N.S.A.E., Paris 1989, 370 pages  
*Rappels électromagnétisme, diffusion multiple, loi des mélanges*
- [11] Ouvrage collectif  
Rapport interne : Mesure diélectrique de composite noir-résine  
Aérospatiale, Suresnes 1991, 27 pages  
*Récapitulatif des mesures diélectriques effectuées sur notre composite*
- [12] Anthony Le Coënt  
Etude microstructurale et modélisation physique de matériaux composite à agrégats  
Rapport d'avancement N°1, 2, 3, 4 & 5, E.N.S.M.P., Fontainebleau 1992, 271 pages  
*Une première approche*
- [13] G. Deloor  
Dielectric properties of heterogeneous mixtures containing water  
Journal of Microwave Power, Numéro 3, 1968, Pages 67-73
- [14] Constantino Grosse & Jean-Louis Greffe  
Influence de la forme des micelles sur la permittivité d'une émulsion  
Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences C, Numéro 283, Paris 1976, Pages 95-97  
*Etude de l'influence des caractéristiques des inclusions sur la permittivité*
- [15] H. Fricke  
A mathematical treatment of the dielectric conductivity and capacity of disperse systems  
Physical Review, Numéro 24, 1924, Pages 575-587  
*Comparaison conductivité micelles sphériques et ellipsoïdales*
- [16] Constantino Grosse & Jean-Louis Greffe  
Influence du champ appliqué sur la permittivité d'une émulsion  
Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences C, Numéro 283, Paris 1976, Pages 159-161  
*Etude de l'influence des caractéristiques du champ (intensité, polarisation, fréquence) sur la permittivité*





- [17] D. Bigg  
The effect of thermal stresses on the E.M.I. shielding of conductive plastics  
Polymer Composites, Volume 7 Numéro 2, Avril 1986, Pages 69-75  
*Les composites chargés en noir de carbone sont habituellement insensibles aux cycles thermiques  $-20^{\circ}\text{C} < T < 80^{\circ}\text{C}$*
- [18] D. Bigg  
The effect of chemical exposure on the E.M.I. shielding of conductive plastics  
Polymer Composites, Volume 8 Numéro 1, Février 1987, Pages 1-56  
*Les composites chargés N.C. sont habituellement insensibles aux expositions chimiques (détergents, alcool,..)*
- [19] Rachid El Hayani  
Effet de la pression hydrostatique sur la conductivité électrique et la rigidité diélectrique du polyéthylène et du polyamideimide  
Thèse de 3 Cycle, Toulouse 1987
- [20] D. Hale  
The physical properties of composite materials  
Journal of Materials Science, Numéro 11, 1976, Pages 2105-2141  
*Revue des formules et encadrement des constantes diélectriques*
- [21] Constantino Grosse & Jean-Louis Greffe  
Permittivité statique des émulsions  
Journal de Chimie-Physique, Volume 76 Numéro 4, 1979, Pages 305-327  
*Revue des théories sur la permittivité statique des émulsions*
- [22] Marc Clausse  
Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions  
Thèse  
Pau 1971, 331 pages  
*Revue de lois des mélanges. analyse théorique et expérimentale de certaines formules*
- [23] O. Mossotti  
Discussione analitica sull'influenza che l'azione di un mezzo dielectrico ha sulla distribuzione dell'elettricità alla superficie di piu corpi elettrici disseminati in esso  
Mem. di Matem. e Fisica di Modena, Numéro 24, 1846, Pages 49-74  
*Champ local*
- [24] Rudolf Clausius  
Die Mechanische Wärmetheorie  
Druck und Verlag, Volume 3, Braunschweig 1876, Pages 62-97  
*Das ist Formule de Clausius-Mossotti*



- [25] K. Wagner  
Erklärung der dielektrischen Nach-wirkungsvergänge auf Grund Maxwell scher Vorstellungen  
Archiv. Für Elektrotech, Numéro 2, 1914, Pages 371-387  
*Formule de Wagner*
- [26] K. Lichtenecker & K. Rother  
Die Herleitung das logarithmischen Mischungsgesetz es aus allgemeinen Prinzipien der stationären Strömung  
Physik Zeitschrift, Numéro 32, 1931, Pages 255-260  
*Formule de Lichtenecker-Rother*
- [27] C. Böttcher  
The dielectric constant of cristalline powder  
Res. Trav. Chim., Numéro 64, 1945, Pages 47-51  
*Théorie de Onsager-Böttcher*
- [28] D. Bruggeman  
Berechnung verschidner physikalischer Konstanten von heterogen Substanzen  
Ann. der Phys., Numéro 636, 1935, Page 5  
*Formule de Bruggeman*
- [29] H. Looyenga  
Dielectric constants of heterogeneous mixtures  
Physica, Numéro 31, 1965, Pages 401-406  
*Formule de Looyenga*
- [30] Lev Landau & F. Lifshitz  
Electrodynamique des milieux continus  
Editions M.I.R., Moscou 1969, Pages 68-70  
*Formule de Landau-Lifshitz aux faibles concentrations*
- [31] Ouvrage collectif  
Réflexion, manuel d'utilisation  
X-RS, Orsay 1990, 78 pages  
*Manuel d'utilisation du programme X-RS, calcul et optimisation de loi des milieux effectifs et assimilées pour des matériaux multicouches hétérogènes*
- [32] Otto Wiener  
Die theorie des Mischkörpers Für das Feld der Stationären Strömung  
Abh. Math. Phys. Säch Wiess, Numéro 32, 1912, Pages 509-604  
*Formule de Wiener*
- [33] J. Reynolds & J. Hough  
Formulae for dielectric constants of mixture  
Proc. Phys. Soc. B, Numéro 70, 1957, Pages 769-775  
*Formule de Reynolds*



- [34] J.-P. Clerc, G. Giraud, J. Roussena, R. Blanc, J.P. Carton, E. Guyon, H. Ottavi & D. Stauffer  
La percolation : modèles, simulations analogiques et numériques  
Annales de Physique, Masson, Volume 8, Paris 1983, 105 pages  
*Plusieurs problèmes de percolation sous les éclairages de simulations analogiques, d'expériences numériques et de modèles théoriques*
- [35] Mathew Penrose  
On a continuum percolation model  
Advanced in Applied Probability, Numéro 23, 1991, Pages 536-556  
*Approche théorique de la percolation*
- [36] D. Mc Lachlan  
A new interpretation of percolation conductivity results with large critical results  
Solid State Communication, Volume 60 Numéro 10, 1986, Pages 821-825  
*Formule de Mc Lachlan*
- [37] D. Mc Lachlan  
An equation for the conductivity of binary mixtures with anisotropic grain structures  
Journal of physics C, Numéro 20, 1987, Pages 865-877  
*Une loi des milieux effectifs, fonction d'une fraction volumique seuil et d'un exposant critique*
- [38] Georges Matheron  
Quelques inégalités pour la perméabilité effective d'un milieu poreux hétérogène  
Cahier de Géostatistique, Fascicule 3, Fontainebleau 1993, Pages 1-20  
*Inégalités sur les dérivées partielles, bornes de Matheron 2D pour une mosaïque*
- [39] John Rayleigh  
On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium  
Phys. Magn., Numéro 34, 1892, Pages 481-502  
*C'est la Formule de Lord Rayleigh, isn't it ?*
- [40] C. Pearce  
The permittivity of two phase mixtures  
British Journal of Applied Physic, Numéro 6, 1955, Pages 358-361  
*Formule de Pearce*
- [41] W. Higushi  
A new relationship for the dielectric properties of two phase mixtures  
Journal of Physical Chemistry, Numéro 62, 1958, Pages 649-653  
*Formule de Higushi*
- [42] R. Cohen, G. Cody, M. Coutts & B. Abeles  
Physical Review B, Numéro 8, 1973, Page 3689  
*Formule de C.C.C.A.*



- [43] A. Shivola & J. Kong  
Effective permittivity of dielectric mixtures  
IEEE Transaction on Geoscience and Remote Sensing, Volume 26 Numéro 4, Juillet 1988, Pages 420-429  
*Lois des milieux effectifs pour des ellipsoïdes*
- [44] Pascal Gillormini  
Modélisation de matériaux absorbants  
LSGC, Nancy 1994, 10 pages  
*Explication du GEM à partir de Bruggeman et de la percolation, forme des particules*
- [45] Jeanine Paletto  
Détermination de la permittivité par la méthode des mélanges  
Thèse, Lyon 1964, 51 pages  
*Revue des théories sur la permittivité statique des émulsions ; approche énergétique. Etude expérimentale de corps ferroélectriques*
- [46] O. Zienkiewicz  
Finite element method  
Mc Graw-Hill, Volume 1, Londres 1989, 648 pages  
*Approche pratique des éléments finis*
- [47] Gouri Dhatt & Gilbert Touzot  
Une présentation de la méthode des éléments finis  
Maloine, Edition 2, Paris 1987, 543 pages  
*Approche plus calculatoire des éléments finis*
- [48] William Brown  
Solid mixture permittivities  
Journal of Chemical Physics, Volume 23 Numéro 8, Août 1955, Pages 1514-1517  
*Premiers pas de l'approche statistique*
- [49] Mark Beran  
Use of the variational approach to determine bounds for the effective permittivity in random media  
Il Nuovo Cimento, Volume 38 Numéro 2, Juillet 1965, Pages 771-782  
*Précurseur de l'approche statistique*
- [50] Georges Matheron  
Elements pour une théorie des milieux poreux  
Masson, Paris 1967, 164 pages  
*Approche statistique de la perméabilité d'un milieu poreux*



- [51] Georges Matheron  
Composition des perméabilités en milieu poreux hétérogène : critique de la règle de pondération géométrique  
Revue de l'Institut Français du Pétrole et Annales des Combustibles Liquides, Volume 23 Numéro 2, Février 1968, Pages 201-218  
*Mots croisés aléatoires, mosaïque de Poisson 2D*
- [52] Ekkehart Kröner  
Statistical continuummechanics  
Springer Verlag, Berlin 1971  
*Estimation des propriétés de composites aléatoires à partir d'informations statistiques*
- [53] Zvi Hashin & S. Shtrikman  
A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials  
Journal of Applied Physics, Volume 33 Numéro 10, Octobre 1962, Pages 3125-3131  
*Encadrement plus fin que Wiener, dans le cas d'un matériau isotrope*
- [54] Motoo Hori  
Statistical theory of effective electrical properties of random heterogeneous materials  
Journal of Mathematical Physics, Volume 14, 14,15, 16, 16, 18 Numéro 4, 12, 12, 2, 9, 3, Avril 1973 - Décembre 1978  
*Théorie statistique des lois de changement d'échelle diélectriques, applicable à un milieu macroscopiquement anisotrope. Formulation un peu compliquée.*
- [55] John Willis  
Wave motion: Variational principles and operator equations for electromagnetic waves in inhomogeneous media  
Numéro 6, North Holland Publisher, Amsterdam 1984, Pages 127-139  
*Etude statistique de la propagation d'ondes*
- [56] T. Shermerger, A. Dikarev & E. Kruglyakova  
Complex permittivity for an ideal dielectric of stochastic structure  
Physic Stat. Sol. B, Numéro 168, 1991, Pages 611-616
- [57] Graeme Milton  
Bounds on the elastic and transport properties of two-component composites  
Journal of Mechanical Physic Solids, Volume 30, Numéro 3, 1982, Pages 177-191  
*Expression des bornes inférieure et supérieure à l'ordre 4, disponibles pour un matériau isotrope et à deux dimensions*
- [58] M. Elsayed & J. Mc Coy  
Effect of fiber positioning on the effective physical properties of composite materials  
Journal of Composite Materterials, Numéro 7, 1973, Pages 466-480  
*Bornes d'ordre 5 développées pour un matériaux mosaïque*



- [59] M. Elsayed  
Bounds for effective thermal, electrical and magnetic properties of heterogeneous materials using high order statistical information  
 Journal of Mathematical Physics, Volume 15, 1974, Pages 2001-2015  
*Bornes d'ordre 5 développées pour un matériaux mosaïque*
- [60] P. Smith & Salvatore Torquato  
Computer simulation results for bounds on the effective conductivity of composite media  
 Journal of Applied Physics, Volume 65 Numéro 3, Février 1989, Pages 893-900  
*Utilisation d'une méthode de Monte carlo pour calculer les bornes d'ordre 3 et 4 à 2D*
- [61] Pierre Faure & A. Bamberger  
Analyse, optimisation et filtrage numérique  
 Cours de l'Ecole Polytechnique, Pages 103-199, Palaiseau 1972, Pages 508-541  
*Différences finies et éléments finis, introduction au filtrage numérique*
- [62] F. Obe & D. Farbos  
Logiciels scientifiques, guide méthodologique  
 Edition 2, Aérospatiale DS, Les Mureaux 1991, 97 pages  
*Documents préparatoires et de suivi de réalisation d'un logiciel informatique*

## LEGENDE

**Figure 1.** Propagation, absorption et réflexion métallique d'une onde électromagnétique (onde incidente, partie absorbée et réfléchi) dans un matériau absorbant.

**Figure 2.** Quelques lois des milieux effectifs donnant la permittivité  $\varepsilon$  du composite en fonction du taux volumique de charge  $\phi_2$  (Looyenga en pointillé, Bruggeman en hachuré et Maxwell-Garnett en trait plein),  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

**Figure 3.** Quelques lois donnant un encadrement de la permittivité (bornes inférieure  $\varepsilon_-$  et supérieure  $\varepsilon_+$ ) en fonction du taux volumique de charge  $\phi_2$  (Wiener en pointillé et Matheron en trait plein),  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

**Figure 4.** Influence de l'ordre, à 2D, (bornes inférieure  $\varepsilon_-$  et supérieure  $\varepsilon_+$ ) en fonction du taux volumique de charge  $\phi_2$  (ordre 1 en trait plein et ordre 2 en pointillé),  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

**Figure 5.** Triangle d'appui (0, x, y) des fonctions de corrélation à l'ordre 3 d'un matériau particulier (x pointe dans la charge et y dans la matrice).

**Figure 6.** Relation entre  $\zeta_1$  (paramètre de Milton) en fonction de G (paramètre de Miller) et de la fraction volumique de matrice  $\phi_1$  pour un matériau mosaïque à 2D (figure semblable à 3D).

**Figure 7a.** Borne inférieure à l'ordre 4,  $\varepsilon_-^{(4)}$  (à 2D), en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$  et de  $\zeta_1$  (paramètre de Milton),  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

**Figure 7b.** Borne supérieure à l'ordre 4,  $\varepsilon_+^{(4)}$  (à 2D), en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$  et  $\zeta_1$  (paramètre de Milton),  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

**Figure 8.** Influence de la dimension de l'espace ( $D=1, 2, 3$  ou  $\infty$ ) sur les bornes inférieure  $\varepsilon_-^{(2)}$  et supérieure  $\varepsilon_+^{(2)}$  à l'ordre 2.

**Figure 9a.** Page d'introduction du logiciel.

**Figure 9b.** Paramètres du matériau.

**Figure 9c.** Choix de milieux effectifs...

**Figure 9d.** Ou de lois statistiques.



**Figure 9e.** Paramètres de la simulation.

**Figure 9f.** Visualisation des résultats.

**Tableau 1.** Document descriptif simplifié des huit phases principales de réalisation d'un logiciel et de la documentation correspondante.

**Tableau 2.** Sorties types du logiciel.

**Tableau 3.** Synoptique détaillant les entrées/sorties du logiciel.

**Tableau 4.** Généralisation de la théorie des lois statistiques de changement d'échelle à d'autres domaines de la physique.

« Parmi les sciences,  
celles qu'on met au pinacle  
sont le plus voisines du sens commun,  
c'est-à-dire de la Folie. »

ERASME

Eloge de la Folie





# Troisième partie :

## APPLICATION

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| PRESENTATION              | 123 |
| I. MATERIAUX MODELES      | 124 |
| PRESENTATION              |     |
| I.1. INCLUSION            |     |
| I.2. DISTRIBUTION         |     |
| I.3. PROPRIETE            |     |
| CONCLUSION                |     |
| II. COMPOSITE A AGREGATS  | 160 |
| PRESENTATION              |     |
| II.1. AGREGAT             |     |
| II.2. MODELE HIERARCHIQUE |     |
| II.3. SES PROPRIETES      |     |
| CONCLUSION                |     |
| CONCLUSION                | 166 |
| BIBLIOGRAPHIE             | 166 |





## PRESENTATION

**N**ous avons vu dans la partie précédente qu'il faut déterminer les fonctions d'appui au moins à l'ordre trois des inclusions pour les lois statistiques de changement d'échelle au même ordre. De telles fonctions sont très délicates à extraire des données expérimentales, et les modèles théoriques ne sont pas toujours adaptés à la réalité ; on peut néanmoins utiliser ces derniers, mais en les adaptant et en les ajustant à l'observation. Cette partie est constituée de deux chapitres.

Dans le premier chapitre, nous décrivons quelques matériaux modèles et calculons leurs bornes à l'ordre trois. En premier les inclusions, aux formes géométriques simples (sphère, rectangle, polyèdre aléatoire...) sont décrites et représentées. Ensuite, diverses possibilités d'arrangement spatial (mosaïque, feuille morte, booléen...) de ces inclusions sont données. Quelques résultats mathématiques importants sont rappelés. Les propriétés diélectriques de ces différents modèles de matériaux sont, pour certaines, tirées de la bibliographie (calcul numérique ou approximation par rapprochement avec des lois des milieux effectifs), ou calculées analytiquement, ou pour les plupart, approchées numériquement, en utilisant le logiciel informatique décrit dans la deuxième partie. Les propriétés diélectriques des divers matériaux sont comparées entre elles. Des extensions possibles de ces structures sont proposées, en particulier en combinant des inclusions de différentes tailles, de différentes formes et diverses répartitions.

Dans le second et dernier chapitre, nous proposons des arrangements spatiaux originaux multi-échelle (modèle hiérarchique), en utilisant des répartitions imbriquées les unes dans les autres. A partir d'un classique schéma booléen de sphères, nous construisons un modèle hiérarchique plus particulièrement adapté à notre composite à agrégats. Les paramètres du modèle sont déduits de la première partie. Nous calculons alors ses propriétés diélectriques à l'ordre trois. Enfin, différentes approches théoriques et résultats expérimentaux sont comparés.

Après cette partie, la conclusion générale de ce document résume la méthodologie utilisée, le travail réalisé, les résultats importants, et propose un certain nombre de voies permettant d'élargir et de compléter cette étude à court ou plus long terme.



## I. MATERIAU MODELE

### PRESENTATION

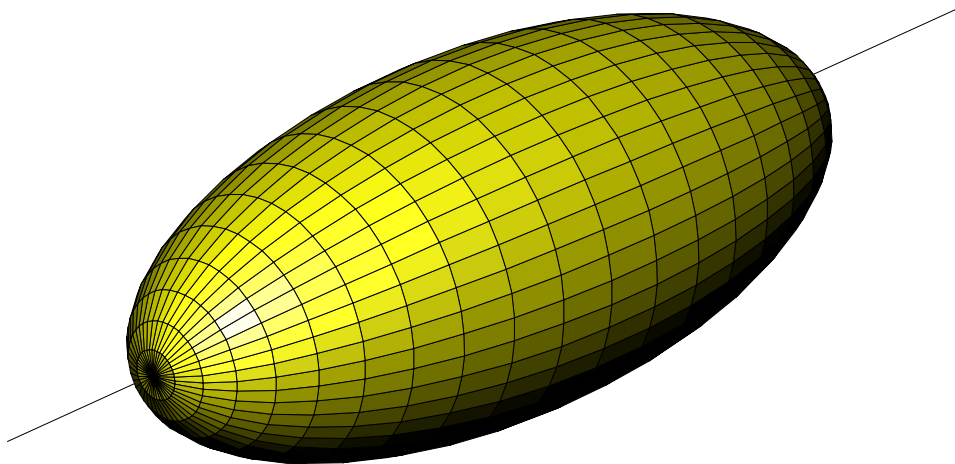
Nous décrivons dans ce chapitre la manière de réaliser des matériaux aléatoires. Pour cela, nous prenons des inclusions aux formes plus ou moins élaborées. Ces inclusions sont réparties dans l'espace de façons aléatoires. Lorsque la fonction de corrélation à l'ordre 3 de ces matériaux est connue, nous pouvons calculer les bornes inférieure et supérieure de ces composites, dans certains cas jusqu'à l'ordre 4.

Les inclusions sont simples, aux formes déterministes (sphéroïdes, rectangles) ou plus élaborées, générées selon un processus stochastique (rectangles aléatoires, polygones poissonniens...). Les répartitions de ces inclusions dans l'espace dépend toujours d'un processus stochastique. Les distributions principalement considérées sont des mosaïques, des feuilles mortes et des distributions booléennes.

### I.1. INCLUSION

#### Présentation

La structure morphologique des solides -décrite par des paramètres physiques tels que la taille, la porosité influe fortement sur leurs propriétés physico-chimiques (solubilité, réactivité...). Les matériaux structurés et périodiques comme les cristaux peuvent être classés par leurs symétries ; or une telle classification est impossible pour des matériaux aléatoires. Nous supposons que la structure d'un matériau est une réalisation (une épreuve) d'une fonction aléatoire. Pour pouvoir ajuster expérience et théorie, il faut pouvoir choisir un modèle adéquat dans un vivier de modèles envisageables. Nous proposons donc, des modèles d'inclusions puisés dans différents domaines des sciences physiques.



**Figure 1.** Inclusion sphéroïde de paramètre d'élongation (rapport grand axe/petit axe) égal à 2.

Nous allons aussi fournir le volume de l'union et l'intersection de plusieurs particules. Ces grandeurs interviennent dans les fonctions de corrélation. Nous notons  $\mu(A)$  le volume du grain A (ou la surface à 2D) et  $\bar{\mu}(A)$  sa moyenne sur la réalisation des grains aléatoires A. Nous notons aussi  $\cup$  l'union et  $\cap$  l'intersection, et  $A\bar{r}$  la translation du grain A par le vecteur



$\bar{r}$ . Nous notons donc  $\mu(A\bar{r}_1 \cup A\bar{r}_2 \cup \dots \cup A\bar{r}_n)$  le volume de l'union de particules A implantées aux points  $\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n$ , et  $\mu(A\bar{r}_1 \cap A\bar{r}_2 \cap \dots \cap A\bar{r}_n)$  le volume de l'intersection de particules A implantées aux points  $\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n$ . Ce chapitre est constitué de trois sections.

### Sphéroïde

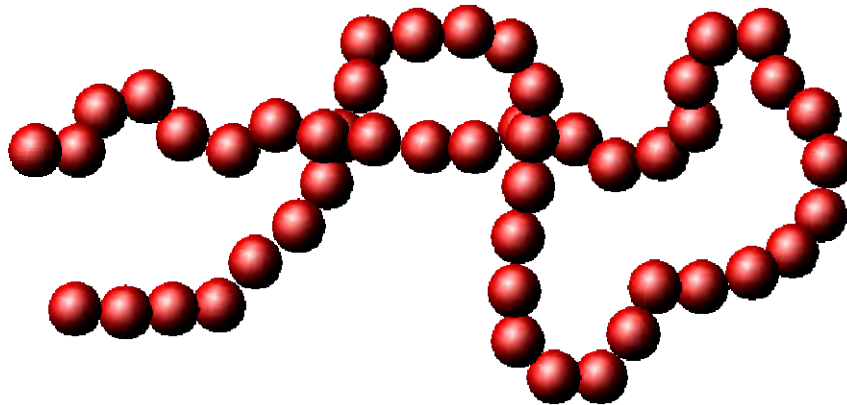
Les inclusions sphéroïdales (sphères, sphéroïdes) sont caractérisées (figure 1) par leur paramètre d'élongation (rapport grand axe/petit axe). Un cas particulier intéressant est le cas des sphères (disques à 2D), le paramètre d'élongation vaut alors un.

Les formules analytiques du volume moyen de l'union et de l'intersection de deux sphères sont connues, ainsi que celles de deux disques. Les volumes moyens de l'union et de l'intersection de trois sphères polydisperses sont calculés analytiquement [1], puis numériquement (en raison des nombreux cas à envisager) [2], ainsi que celui de trois disques polydisperses [2].

Dans le cas plus général d'inclusions sphéroïdales, seules les formules analytiques donnant le volume de l'union et de l'intersection de deux sphéroïdes polydisperses sont connues.

### Polymère

En raison de leur utilisation intensive, les polymères (figure 2) ont été abondamment étudiés [3] :



**Figure 2.** Agrégat polymère ; chaque particule formant l'agrégat (excepté les deux extrémités) possède une coordinnce de deux.

De nombreuses caractéristiques de ces agrégats sont connues (rayon de giration, variation de la densité...). Malheureusement leurs fonctions de corrélation ne le sont pas, nous n'avons donc pas utilisé ce type d'inclusions dans nos calculs.

### Fractal

Le succès très médiatisé des fractals [4, 5 & 6] nous conduit naturellement à en parler (figure 3). Néanmoins, leurs fonctions de corrélation sont mal connues, et les expressions fournies sont peu précises (approximation de superposition ne tenant pas compte de la dépendance angulaire). Nous n'avons donc pas utilisé ce type d'inclusions dans nos calculs.



### Remarques

Dans la suite, nous utilisons la formule générale de Poincaré :

$$\begin{aligned} \mu(A\bar{r}_1 \cup A\bar{r}_2 \cup A\bar{r}_3) = \\ \mu(A\bar{r}_1) + \mu(A\bar{r}_2) + \mu(A\bar{r}_3) - \mu(A\bar{r}_1 \cap A\bar{r}_2) - \mu(A\bar{r}_2 \cap A\bar{r}_3) - \mu(A\bar{r}_1 \cap A\bar{r}_3) + \mu(A\bar{r}_1 \cap A\bar{r}_2 \cap A\bar{r}_3) \end{aligned}$$

Les matériaux considérés sont statistiquement homogènes et isotropes, nous pouvons donc effectuer le changement de variable suivant :

$$\bar{x} = \bar{r}_2 - \bar{r}_1$$

$$\bar{y} = \bar{r}_3 - \bar{r}_1$$

$$x = |\bar{x}|$$

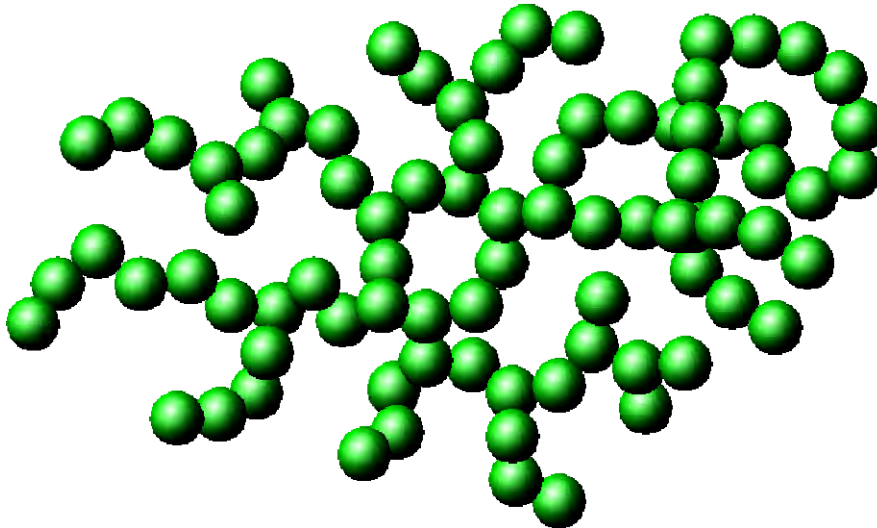
$$y = |\bar{y}|$$

$\theta = (\bar{x}, \bar{y})$ , l'angle entre  $\bar{x}$  et  $\bar{y}$ .

On obtient alors :

$$\mu(A\bar{r}_1 \cup A\bar{r}_2 \cup A\bar{r}_3) = \mu(A_0 \cup A\bar{x} \cup A\bar{y})$$

$$\mu(A\bar{r}_1 \cap A\bar{r}_2 \cap A\bar{r}_3) = \mu(A_0 \cap A\bar{x} \cap A\bar{y})$$



**Figure 3.** Représentation schématisée d'un agrégat fractal.

### Rectangle

Les inclusions rectangulaires sont caractérisées par leur rapport longueur/largeur. Un cas particulier intéressant est celui des carrés (cubes à 3D), le rapport valant alors 1. L'intersection d'un nombre quelconque de rectangle donnant un rectangle, la surface de l'union et de l'intersection de trois rectangles est triviale à calculer.

Si  $\alpha$  est l'angle entre l'axe principal du rectangle et  $\bar{x}$  (figure 5), nous avons après un changement de coordonnées :

$$\mu(A\bar{r}_1 \cup A\bar{r}_2 \cup A\bar{r}_3) : \text{fonction}(x, y, \theta, \alpha)$$

$$\mu(A\bar{r}_1 \cap A\bar{r}_2 \cap A\bar{r}_3) : \text{fonction}(x, y, \theta, \alpha)$$

Comme nous désirons des matériaux isotropes, les volumes de l'union et de l'intersection sont moyennés pour  $\alpha \in [0, \pi]$ , c'est-à-dire que les rectangles sont aléatoirement

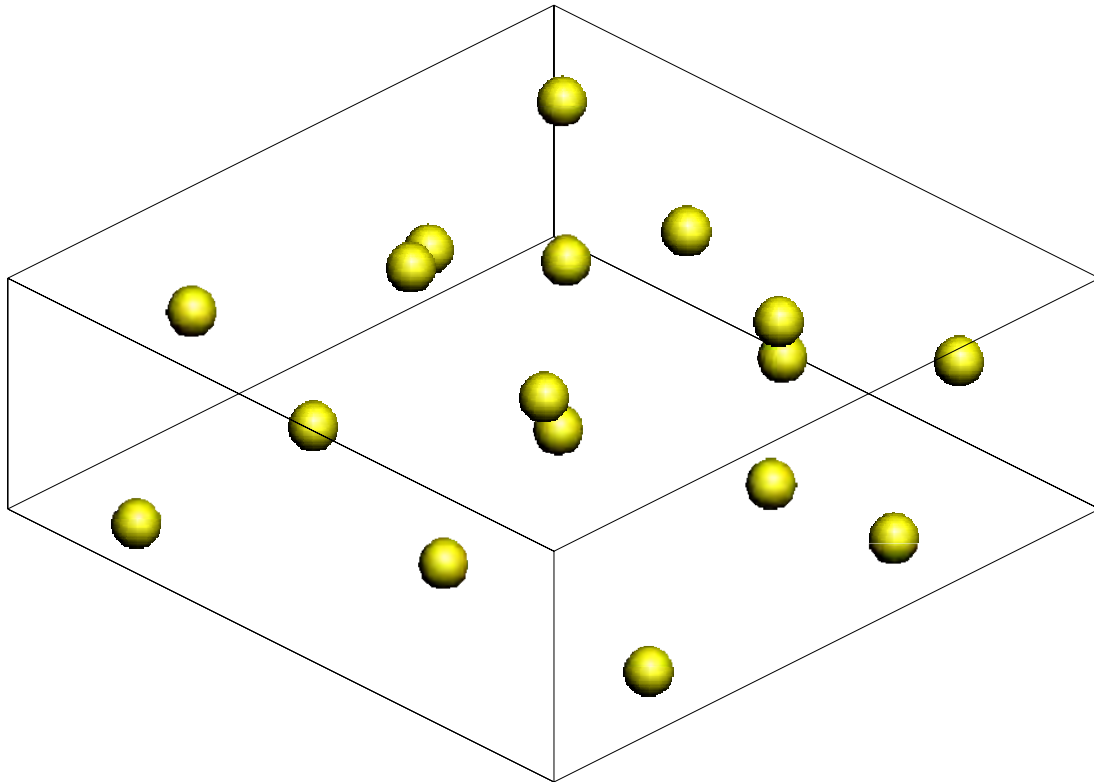


orientés. Dans le cas de carrés, la périodicité est de  $\pi/2$ , nous pouvons donc moyenner sur  $\alpha \in [0, \pi/2]$  :

### Processus de Poisson

Le processus poissonien a déjà une littérature fournie. Le but de ce paragraphe est de rappeler les bases indispensables à la compréhension des deux modèles suivants, les rectangles aléatoires, les polyèdres et les polygones aléatoires.

Un processus poissonien représente l'idée intuitive d'une répartition "au hasard", totalement aléatoire de points (figure 4). On peut imaginer une suspension de petites particules. Le processus de Poisson, processus stochastique ponctuel dans un espace de dimension  $D$ , est un des modèles les plus simples. On considère par la suite un processus de Poisson de densité constante  $\lambda > 0$ . Un processus de Poisson est stationnaire et isotrope, c'est-à-dire invariant par rotation et translation.



**Figure 4.** Représentation schématisée d'une répartition poissonienne (*aléatoire*) de points à 3D.

Pour caractériser le processus, on peut considérer des approches différentes, mais nous donnerons ici surtout des informations relatives au premier point :

- le point de vue des mesures aléatoires ;
- le point de vue des ensembles fermés aléatoires.

Pour comparer expérience et théorie, on est souvent amené à effectuer des simulations. Pour générer un processus de Poisson, il faut tout d'abord générer une variable de Poisson [7, 8 & 9], pour déterminer le nombre de points à générer, puis positionner ces points





selon un processus binomial. Là aussi de nombreuses méthodes existent, suivant les cas ( $\lambda \ll 1 \dots$ ). Le lecteur intéressé peut consulter les ouvrages de Stoyan [10], Atkinson [11] ou Quine [8]. Les étapes sont les suivantes :

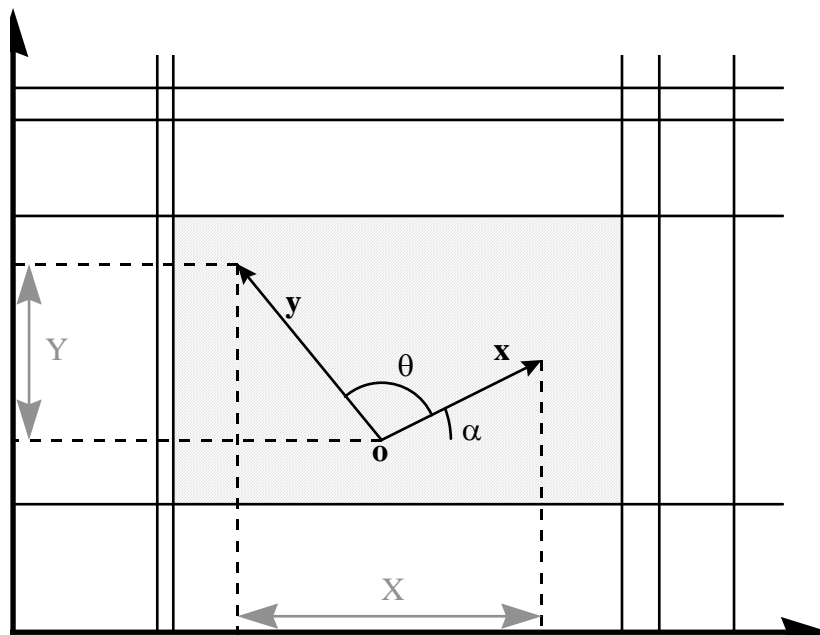
- générer une variable aléatoire de densité uniforme, sur l'intervalle  $[0, 1]$ , en portant un soin particulier au générateur aléatoire [12] ;
- pour générer un processus binomial dans un hyper-cube  $[0, 1]^D$ , réitérer le processus selon les  $D$  directions ;
- dans le cas où le domaine considéré n'est pas un hyper-cube, on peut recourir à l'une ou l'autre des trois méthodes classiques (rejet d'échantillonnage, approximation de la région par un pavage d'hyper-cube, transformation de coordonnées si la région est facilement paramétrable).

Les définitions précédentes sont données pour un processus de Poisson théorique. En pratique, il s'agit de déterminer si les points d'une observation sont ou non poissonniens [13, 14 & 15].

A partir d'un processus de Poisson, on peut imaginer d'autres processus dérivés ( $\lambda$  variable, Cox...).

### Rectangle aléatoire

Les rectangles aléatoires isotropes (ou rectangles poissonniens) sont utilisés par la suite. Détaillons un peu leur géométrie.



**Figure 5.** Construction d'un rectangle aléatoire 2D.

Prenons des axes orthogonaux, dans un espace à  $D$  dimensions. Ensuite, nous réalisons un processus de Poisson de même densité  $\lambda$  sur chacun des axes. Par chacun de ces points, nous élevons un hyperplan orthogonal à l'axe. Cela nous donne une partition de l'espace (figure 5). Chacune des cellules est un rectangle aléatoire isotrope (zone hachurée à 2D). Les côtés du rectangle aléatoire étant des variables exponentielles indépendantes, nous avons [16] :



$$\mu(A_0 \cap A\bar{x}) = \bar{\mu}(A) \cdot e^{-\lambda x(|\cos \alpha| + |\sin \alpha|)}$$

$$\mu(A_0 \cap A\bar{x} \cap A\bar{y}) = \bar{\mu}(A) \cdot e^{-\lambda(X+Y)}$$

avec :

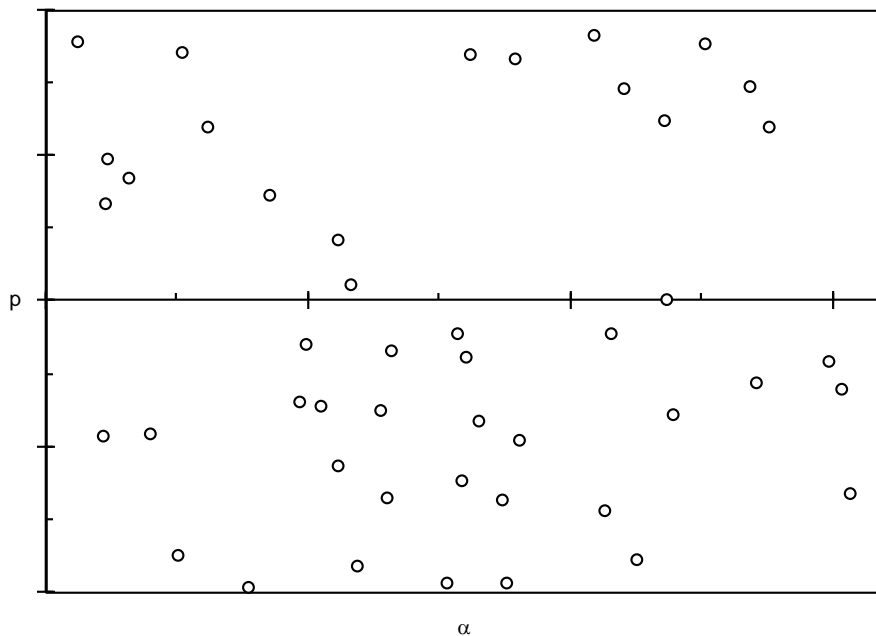
$$X = X(x, y, \theta, \alpha)$$

$$Y = Y(x, y, \theta, \alpha)$$

Comme nous désirons des matériaux isotropes, la périodicité étant de  $\pi/2$  (comme pour les carrés), les volumes de l'union et de l'intersection sont moyennés pour  $\alpha \in [0, \pi/2]$  :

### Polygone aléatoire

Les polygones aléatoires (ou polygones de Poisson, polyèdres à 2D) sont utilisés par la suite. Détaillons un peu leur géométrie (figure 7).



**Figure 6.** Paramétrisation d'un réseau d'hyperplans poissoniens.

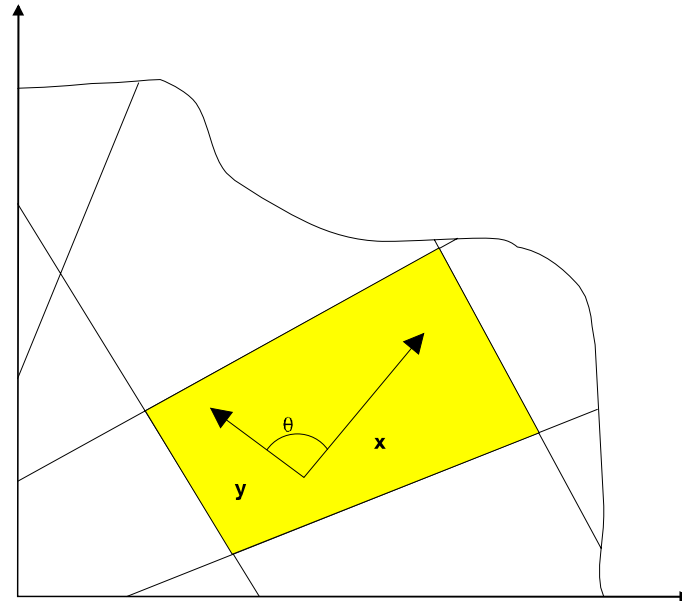
Intéressons-nous ici aux hyperplans de  $\mathbb{R}^D$ , c'est-à-dire :

- un processus de points dans  $\mathbb{R}$  ;
- un réseau de droites dans  $\mathbb{R}^2$  ;
- une famille de plans dans  $\mathbb{R}^3$ .

Un hyperplan de  $\mathbb{R}^D$  peut être caractérisé de nombreuses manières, nous utiliserons deux paramètres, un paramètre d'orientation  $\alpha$ , et un paramètre de position  $p$ . Pour réaliser une bijection entre la position d'un point de l'hyperplan et sa paramétrisation,  $p$  est réel, mais  $\alpha$  n'est autorisé qu'à parcourir une demi-sphère. Un réseau d'hyperplans poissoniens est paramétré par un processus de points poissoniens de densité  $\lambda$  dans cet espace (figure 6). La rose des directions a donc une probabilité uniforme sur  $[0, 1[$ .



La section d'hyperplans poissonniens de  $\mathbb{R}^D$ , par un sous espace vectoriel, dessine aussi un réseau poissonnien dans ce sous espace de densité différente. Par exemple si un matériau 3D est formé par une famille poissonnienne de plans, de densité  $\lambda$ , alors une section (obtenue par l'observation d'une coupe polie) est un réseau de droites poissonniennes de densité  $\pi\lambda/2$ , et une arête (obtenue par observation d'un bord de la coupe) est un processus de points de Poisson sur une droite, de densité  $\pi\lambda$ . De même, si un matériau 2D est formé par un réseau de droites, de densité  $\lambda$ , alors une arête (obtenue par observation d'un bord du matériau) est un processus de points de Poisson sur une droite, de densité  $2\lambda$ .



**Figure 7.** Construction de polygone aléatoire 2D.

Les polyèdres de Poisson sont ceux découpés par un réseau d'hyperplans poissonniens [17 & 18]. Ces polyèdres sont convexes. La construction d'un ensemble de polyèdres poissonniens ne met en jeu qu'un seul paramètre, à savoir la densité du processus ponctuel de Poisson  $\lambda$ , qui paramétrise le réseau d'hyperplans.

La surface et le volume moyens de l'intersection d'un polyèdre translaté deux ou trois fois sont donnés par [19] :

$$\begin{aligned}\bar{\mu}(A_0 \cap A\bar{x}) &= \bar{\mu}(A) \cdot e^{-\lambda|\bar{x}|} \\ \bar{\mu}(A\bar{x} \cap A\bar{y} \cap A\bar{z}) &= \bar{\mu}(A) \cdot e^{-\lambda(|\bar{x}|+|\bar{y}|+|\bar{z}|)/2}\end{aligned}$$

Les grandeurs précédemment fournies sont en nombre (volume, surface ou longueur) ; pour les obtenir, on effectue la moyenne sur un domaine de plus en plus grand, sur une représentation donnée. Une autre approche possible, consiste à prendre la moyenne en mesure, sur le polygone comportant, par exemple l'origine, sur de multiples représentations.



## I.2. DISTRIBUTION

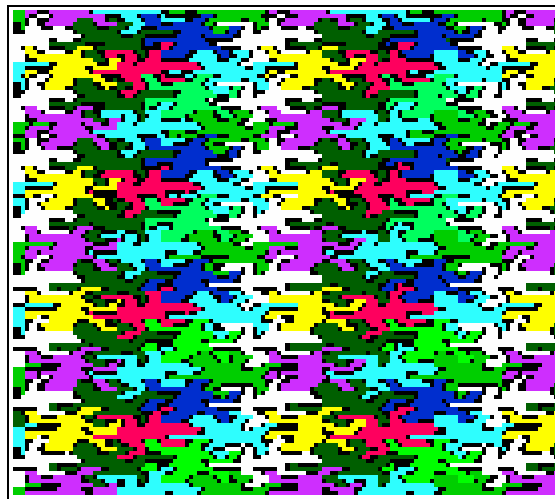
### Présentation

Les inclusions précédemment fournies sont disposées dans l'espace de différentes façons. Nous allons détailler plusieurs répartitions possibles [20 & 21], mosaïque, feuille morte et booléen.

### Mosaïque

Selon Miller [22], Matheron [23], un matériau suivant un schéma mosaïque symétrique vérifie :

- le milieu est statistiquement homogène ;
- l'espace est partitionné ;
- la permittivité de chaque cellule est constante et indépendante de celle de ses voisines ;
- les propriétés géométriques de chaque cellule sont statistiquement identiques.



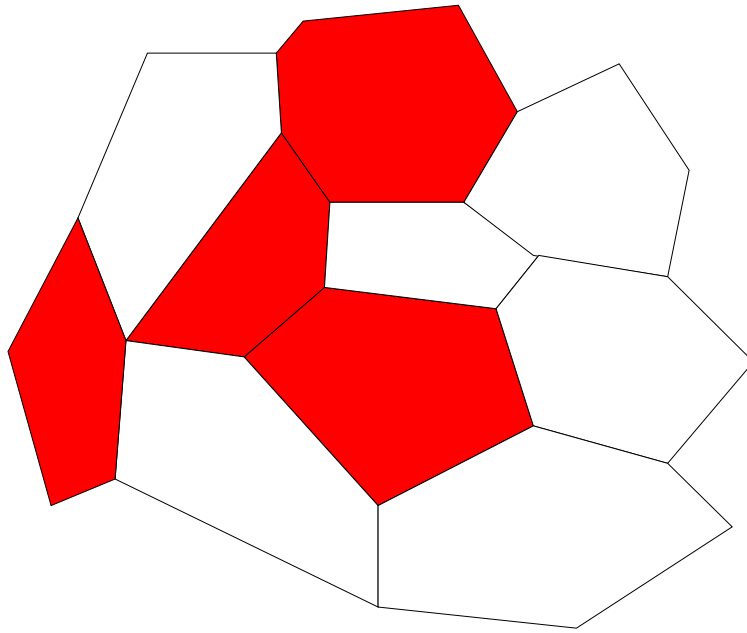
**Figure 8a.** Mosaïque multiphasé de figures géométriques.

Exemples de matériaux mosaïques symétriques (voir figures 8a & b) :

- mosaïque de polyèdres de Poisson [17, 18 & 19] ;
- mosaïque de polyèdres de Voronoï [24] ;
- mosaïque de cellules de Johnson et Mehl [25] ;
- partition de l'espace avec des surfaces fermées homothétiques...

Nous rappelons que  $\bar{\mu}(A_o \cap A_{\bar{x}} \cap A_{\bar{y}})$  est le volume moyen de l'intersection d'une cellule translatée en  $o$ ,  $\bar{x}$  et  $\bar{y}$ . La fonction de corrélation centrée du matériau à l'ordre trois est donnée par [22 & 26] :

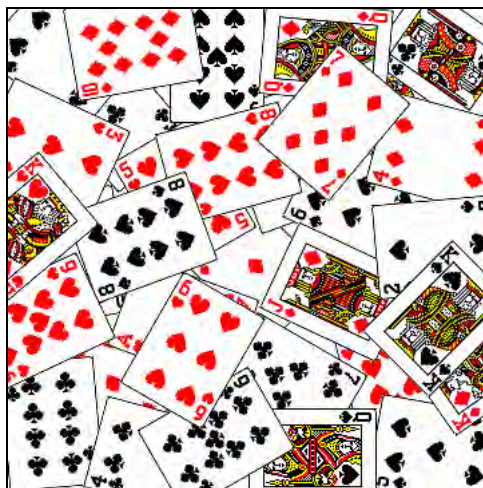
$$\hat{S}^{(3)}(x, y, \theta) = \frac{\bar{\mu}(A_o \cap A_{\bar{x}} \cap A_{\bar{y}})}{\bar{\mu}(A)}$$



**Figure 8b.** Exemple de matériau mosaïque biphasé symétrique.

### Feuilles mortes symétriques

Considérons une cellule A (appelée feuille), de mesure non nulle, contenant une phase. Ces feuilles sont déposées séquentiellement dans l'espace, avec une orientation uniforme, selon un processus poissonien d'intensité constante et positive. Si deux feuilles se superposent, c'est la dernière feuille tombée qui remplit la zone de recouvrement. Partant du temps 0 et laissant le procédé évoluer un temps infini, on peut démontrer que tout le plan est recouvert [20]. On obtient ainsi des feuilles mortes (figures 9a et b).



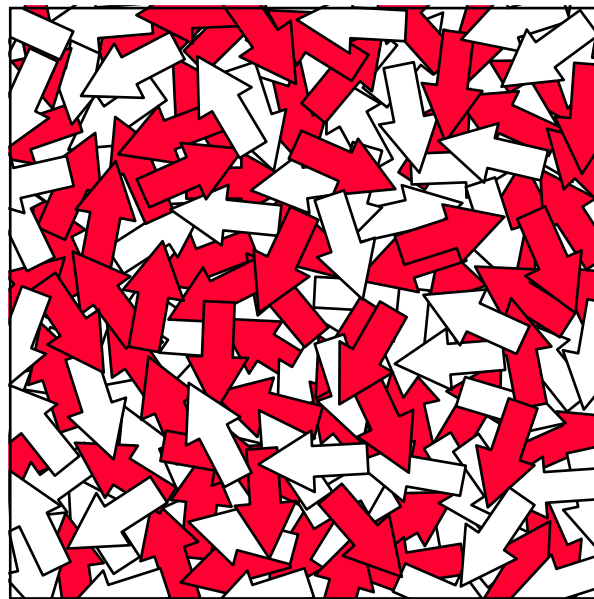
**Figure 9a.** Feuilles mortes symétriques multicolores (52 couleurs) de cartes à jouer.



Dans le cas où les feuilles contiennent une phase ou une autre, on appelle le modèle des feuilles mortes symétriques biphasées. Les feuilles mortes symétriques biphasées sont un cas particulier de matériau mosaïque. Nous avons alors comme fonction de corrélation centrée à l'ordre 3 pour le matériau [21] :

$$\hat{S}^{(3)}(0, \bar{x}, \bar{y}) = \frac{\bar{\mu}(A_0 \cap A_{\bar{x}} \cap A_{\bar{y}})}{\bar{\mu}(A_0 \cup A_{\bar{x}} \cup A_{\bar{y}})}$$

Cette dernière formule est différente de la fonction de corrélation d'un matériau mosaïque classique, car après recouvrement, la forme des cellules est différente de celle des feuilles.



**Figure 9b.** Feuilles mortes symétriques bicouleurs de flèches.

Le matériau feuille morte n'est plus symétrique lorsque la forme des feuilles dépend de la phase qu'elle contient. Alors, les volumes de l'union et de l'intersection, intervenant dans la fonction de corrélation précitée, sont moyennés sur les différentes formes.

Des versions plus générales de ce modèle sont développées [21], en utilisant une feuille avec deux couleurs, ou des feuilles mortes de feuilles mortes...

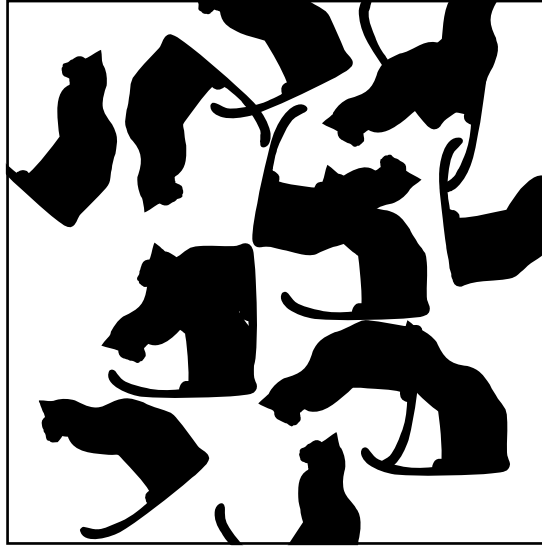
### **Booléen**

Un matériau biphasique suivant un schéma booléen [23] est constitué d'inclusions (appelées les grains primaires), uniformément orientées, implantées dans une matrice selon un processus poissonien (répartition aléatoire de points "germes") de densité  $\lambda \geq 0$  (figures 10a & b).

Les fonctions de corrélation à l'ordre  $n$  sont parmi les plus simples connues. Elles sont données par la formule [23] :

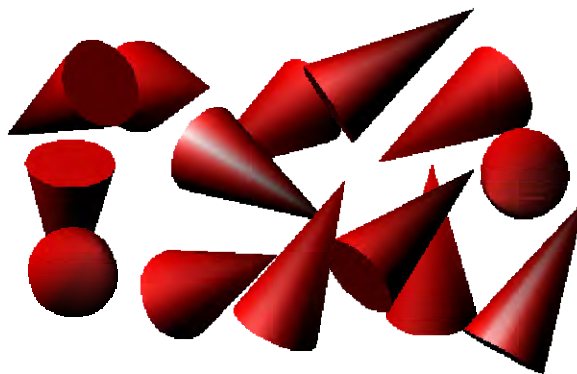


$$S_1^{(n)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \dots, \bar{r}_n) = e^{-\lambda \bar{\mu}(A\bar{r}_1 \cup A\bar{r}_2 \cup \dots \cup A\bar{r}_n)}$$



**Figure 10a.** Schéma booléen de chats 2D.

Si les inclusions ne sont pas monodisperses, ou s'il y a plusieurs types de grains primaires, le volume de l'union est obtenu en déterminant le volume moyen de l'union. Le volume moyen est obtenu en pondérant la moyenne par la fonction de répartition des particules [21].



**Figure 10b.** Schéma booléen de cônes 3D.

### Sphère dures

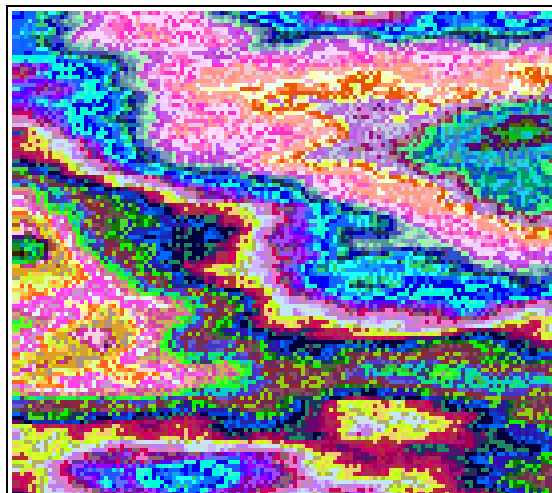
Un matériau de type sphère dure (hard core en anglais) est composé d'inclusions ne pouvant pas s'interpénétrer (figure 11), à l'opposé du schéma booléen. En fait, suivant le type



d'inclusions, il existe différentes distributions empêchant les inclusions de s'interpénétrer. Une particularité de ce modèle, contrairement aux distributions mosaïques, feuilles mortes, booléennes... est de présenter une fraction volumique maximum d'inclusions (habituellement inférieure à 1) qu'il est impossible de dépasser (saturation). L'expression générale des fonctions de corrélation d'ordre 3 n'est pas connue et est habituellement calculée numériquement (méthode de Monte Carlo...) ou en utilisant diverses approximations (superposition de Kirkwood, *ladder approximation*...), suivant le type d'inclusions.



**Figure 11.** Matériau de type "sphère dure" de chats monodisperses.



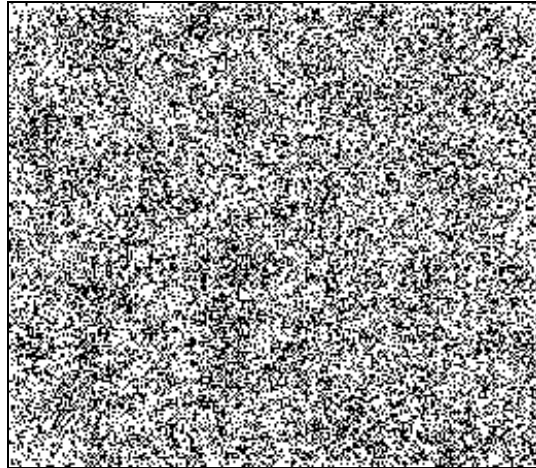
**Figure 12a.** Matériau multiphasé complètement aléatoire.





### Matériau complètement aléatoire

Dans un matériau complètement aléatoire, les propriétés physiques de deux points distincts sont indépendantes (figures 12a & b).



**Figure 12b.** Matériau biphase complètement aléatoire<sup>1</sup>.

Pour déterminer les fonctions de corrélations, on peut considérer un matériau mosaïque dont les cellules sont de dimension infinitésimale.  $\hat{S}$  est donnée par [27] :

$$\hat{S}^{(3)}(0, \vec{x}, \vec{y}) = \delta_{\vec{x}} \delta_{\vec{y}}$$

avec  $\delta$  le symbole de Kronecker ( $\delta_{\vec{x}} = 1$  si les deux extrémités du vecteur pointent dans la même phase, 0 sinon). Les fonctions de corrélation d'ordre supérieur font intervenir des termes correspondant au volume exclu.

### Conclusion

Nous avons présenté quelques exemples de répartitions simples. D'autres, plus élaborées, sont imaginables (feuilles mortes randomisées, feuilles mortes biphases, matériaux gaussiens [21]...). Mais nous n'avons pas eu le temps de les traiter. Dans le chapitre suivant, un matériau multi-échelle est explicité, matériau dit hiérarchique.

<sup>1</sup> Schéma réalisé à l'aide de Microsoft Paintbrush pour Windows 95.



### I.3. PROPRIETES

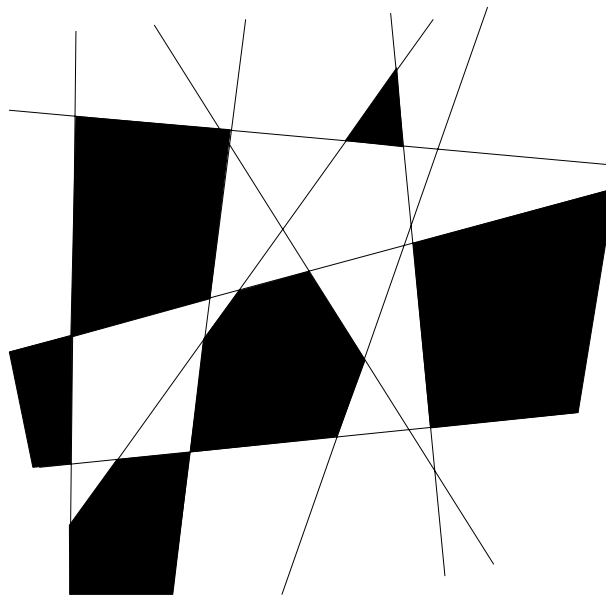
#### **Présentation**

Dans la deuxième partie, nous avons donné l'expression des calculs à mener pour obtenir les bornes jusqu'à l'ordre 4 [27, 28 & 29] de la permittivité effective d'un composite diélectrique. Ces expressions nécessitent la connaissance des fonctions de corrélation à l'ordre 3. Dans les deux chapitres précédents, nous avons donné les fonctions de corrélation de nombreux matériaux (inclusions et répartitions). Nous allons maintenant calculer les bornes de nombreux matériaux. Un exemple analytique simple est effectué (mosaïque poissonnienne), les autres exemples sont numériques.

#### **I.3.1. MOSAIQUES**

##### **Mosaïque poissonnienne 2D**

On appelle aussi la mosaïque poissonnienne une mosaïque de polyèdres aléatoires (figure 13). Le calcul a été effectué par Matheron [26], incorporé dans une série d'articles, dédiés à la perméabilité de milieu composite (loi de Darcy [19, 23, 30 & 31]...).



**Figure 13.** Schéma de construction d'une mosaïque poissonnienne 2D.

A deux dimensions, pour une mosaïque poissonnienne, le terme à calculer,  $G$ , se présente sous la forme :

$$G = \frac{1}{4} + \frac{4}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dy}{y} \int_0^{\infty} \frac{dx}{x} \int_{-1}^1 d\theta \cos(2\theta) \cdot e^{-\lambda(x+y+\sqrt{x^2+y^2-2xy\cos\theta})}$$

Après un calcul compliqué, le résultat est :

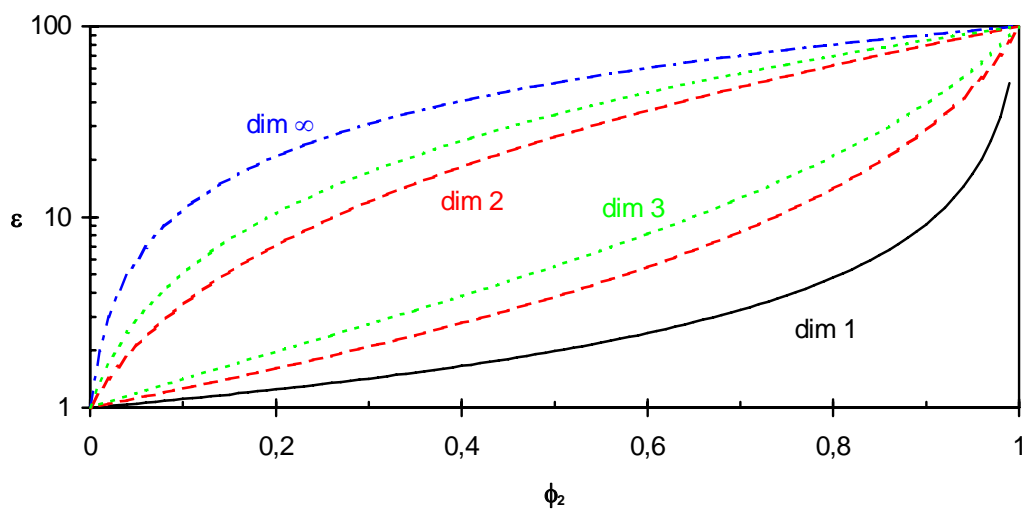
$$G = \ln \frac{e}{2} \approx 0,307$$



Cette expression est insérée dans l'expression des bornes d'ordre 3. Dans la suite de ce chapitre, pour les exemples, nous prenons, comme dans la deuxième partie,  $\varepsilon_1=1$  et  $\varepsilon_2=100$  (figure 14).

### Mosaïque poissonnienne 3D

On appelle aussi la mosaïque poissonnienne une mosaïque de polyèdres aléatoires. Ce calcul ne présente pas de difficultés analytiques majeures, et il n'est pas nécessaire de recourir à des astuces de calcul. Néanmoins, étant donnée la lourdeur des expressions obtenues (probablement cause du non-développement de cette expression), nous avons eu recours à la partie calcul formel d'un logiciel mathématique, Mathematica [32].



**Figure 14.** Mosaïque de polyèdres de Poisson, influence de la dimension de l'espace (1, 2, 3 &  $\infty$ ) sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ ,  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

A trois dimensions, pour une mosaïque poissonnienne, le terme à calculer,  $G$ , se présente sous la forme ( $u=\cos(\theta)$ ) :

$$G = \frac{1}{9} + \int_0^\infty \frac{dy}{y} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \int_{-1}^1 du (3u^2 - 1) \cdot e^{-\lambda(x+y+\sqrt{x^2+y^2-2xyu})}$$

Voici les étapes principales du calcul :

- changement de variable ;
- intégration par partie ;
- recours à une fonction spéciale, intégrale exponentielle ;
- développement limité à l'ordre 3 au voisinage de 0.

On obtient finalement :

$$G = \frac{1}{6} \approx 0,167$$

A partir de cette valeur de  $G$  les bornes d'ordre 3 sont déterminées (figure 14).



La fonction de corrélation d'une mosaïque poissonnienne est probablement la plus simple expression analytique connue, mais pas la seule. Il est dès lors possible d'imaginer un calcul analytique semblable sur d'autres fonctions de corrélation. Mais les nouvelles fonctions présentent des difficultés nettement plus importantes. Ce sera donc le seul modèle calculé entièrement analytiquement, les autres modèles sont calculés analytiquement et numériquement ou entièrement numériquement.

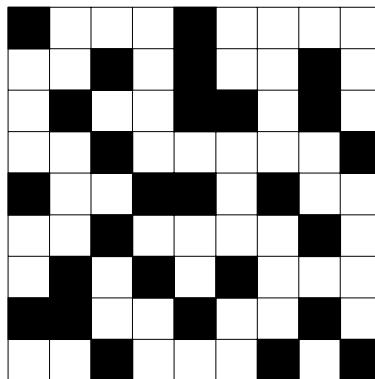
Le résultat obtenu, à 2 et 3D, est une constante, indépendante du paramètre  $\lambda$  de la mosaïque poissonnienne. En fait,  $\lambda$  représente un paramètre d'échelle, et n'intervient donc pas. C'est une caractéristique des modèles mosaïques.

La valeur de la constante  $G$  trouvée à 3D,  $1/6$ , est identique à la constante donnée par Miller [22] dans le cas d'une mosaïque de disque, ou d'assiette (plate cell material). L'approche de Miller est différente, puisque le calcul n'est pas mené à son terme. L'expression limite, dans le cas de très faibles (ou très fortes) concentrations volumiques, est comparée à des courbes théoriques de matériaux aux inclusions disques, et la valeur  $1/6$  en est extraite. La condition, matériau mosaïque, n'est peut-être pas vérifiée. Un fond continu "lissé", et un fond continu formé de disques pavant l'espace n'a probablement pas les mêmes propriétés. Enfin, un matériau mosaïque 3D composé de disques (donc bi-dimensionnel) est difficilement imaginable.

Cela tend à prouver que des matériaux peuvent avoir des bornes d'ordre 3 proches, malgré de grandes différences de géométrie. Dans de nombreux cas, il serait nécessaire de calculer les bornes d'ordre 5 (ou packing, selon Elsayed) [33 & 34], ou plus, pour les différencier.

Les matériaux de type mosaïque poissonnienne sont rarement rencontrés dans la réalité. De plus, seul un paramètre,  $\lambda$ , est modifiable, ce qui rend ce modèle peu adaptable. En revanche, les réseaux poissonniens jouent un grand rôle comme base de modélisation ; par exemple pour générer des grains primaires, des filtres [Modestino], des simulations [Journal], des fractales (Mandelbrot [4 & 5]), des partitions dérivées (polyèdres de Cauwe, ou multi-mosaïque) ou encore des modèles hiérarchiques que nous utiliserons par la suite.

De nouveaux calculs entièrement analytiques sur des modèles semblent difficiles, étant donné leur complexité.



**Figure 15.** Construction de mots croisés aléatoires 2D.



### Mots croisés aléatoires 2D

Une représentation des mots croisés aléatoires est donnée figure 15. Le calcul, analytique et numérique a été effectué par Matheron [26], incorporé dans une série d'articles, dédiés à la perméabilité de milieu composite (loi de Darcy [19, 23, 30 & 31]...) :

$$G \approx 0,279$$

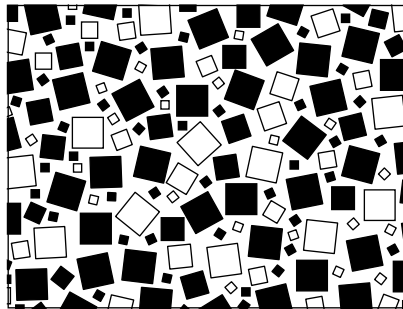
Cette valeur est utilisée pour calculer les bornes d'ordre 1, 2, 3 et 4 (figure 16). On remarque que les bornes sont d'autant plus resserrées que l'ordre est plus élevé.

**Erreur! Objet incorporé incorrect.**

**Figure 16.** Mosaïque de carré 2D, influence de l'ordre (1, 2, 3 & 4) sur les bornes, en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ ,  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

### Mosaïque de carrés 2D

A l'aide des formules des deux chapitres précédentes (expressions de l'intégrale donnant G et de la fonction de corrélation d'une mosaïque), nous obtenons G pour différents paramètres L=rapport longueur/largeur de rectangle aléatoirement orienté.



**Figure 17.** Construction d'une mosaïque de carrés 2D

Un rectangle de rapport d'élongation L, et un rectangle de rapport d'élongation 1/L ont même forme (à une homothétie près). Les valeurs de G données dans le tableau 1 sont aussi valides pour des valeurs de L inférieures à 1 :

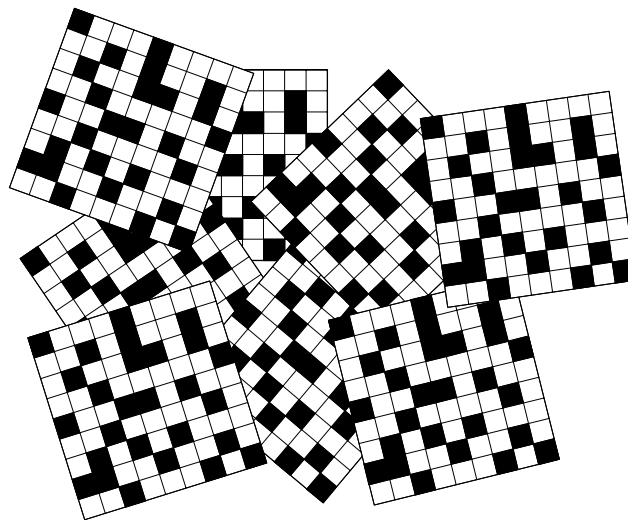
$$G(L) = G\left(\frac{1}{L}\right)$$



| L   | G     |
|-----|-------|
| 1   | 0,270 |
| 2   | 0,291 |
| 3   | 0,317 |
| 4   | 0,339 |
| 6   | 0,370 |
| 8   | 0,390 |
| 12  | 0,415 |
| 16  | 0,430 |
| 32  | 0,458 |
| 64  | 0,476 |
| 200 | 0,491 |

**Tableau 1.** Paramètre de Miller G, fonction du paramètre d'élongation L ( $1 \leq L \leq 200$ ), pour une mosaïque de rectangle (figure 17).

Ces résultats vérifient effectivement que [22]  $1/4 \leq G \leq 1/2$ . Pour ce matériau modèle, la valeur de G, obtenue pour  $L=200$ , soit  $G \approx 0,491$ , est élevée (figure 21a), vis-à-vis des autres modèles de matériaux. Presque toute la gamme des valeurs admissibles de G est atteinte.



**Figure 18.** Exemple de construction de mosaïque de mots croisés aléatoires.

Une mosaïque de mots croisés aléatoires (figure 18) est obtenue en insérant des mots croisés aléatoires dans une partition de l'espace. Le calcul est effectué par Milton [29], par comparaison avec une loi des milieux effectifs donne la valeur que nous trouvons pour  $L=1$  (tableau 1). La valeur de G dépend de la partition de l'espace dans laquelle est insérée les mots croisés<sup>1</sup>, nous pensons donc que Milton a calculé G pour une mosaïque de carrés.

<sup>1</sup> Voir chapitre 2 de cette partie, modèle hiérarchique.



### Mosaïque de sphéroïdes 2 et 3D

Dans le cas d'un matériau mosaïque biphasé à cellule sphéroïdale (figure 19) aléatoirement orientée, Miller [22], par comparaison avec des lois limites des milieux effectifs, trouve  $G$  en fonction de  $L$ =paramètre d'élongation des sphéroïdes :

$$G = \frac{1}{d} \left[ B^2 + (D-1) \left( \frac{B-1}{d-1} \right)^2 \right]$$

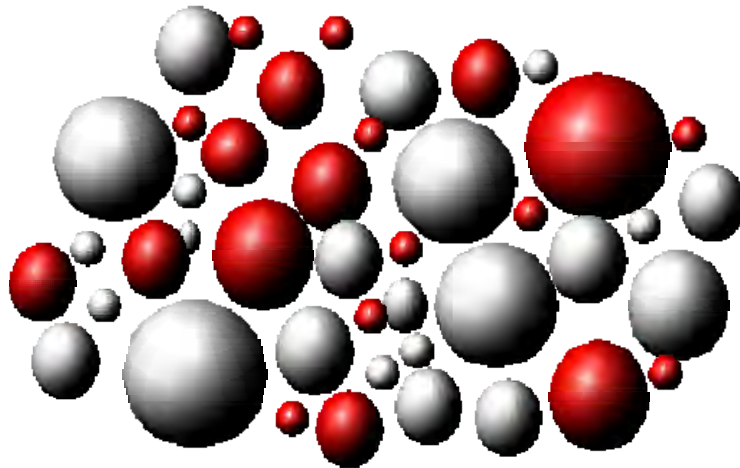
avec :

$$L = \frac{\text{grand axe}}{\text{petit axe}}$$

$$B = \frac{1}{1-L^2} \left[ 1 - \frac{L \cdot \arccos L}{\sqrt{1-L^2}} \right] \quad \text{si } L < 1$$

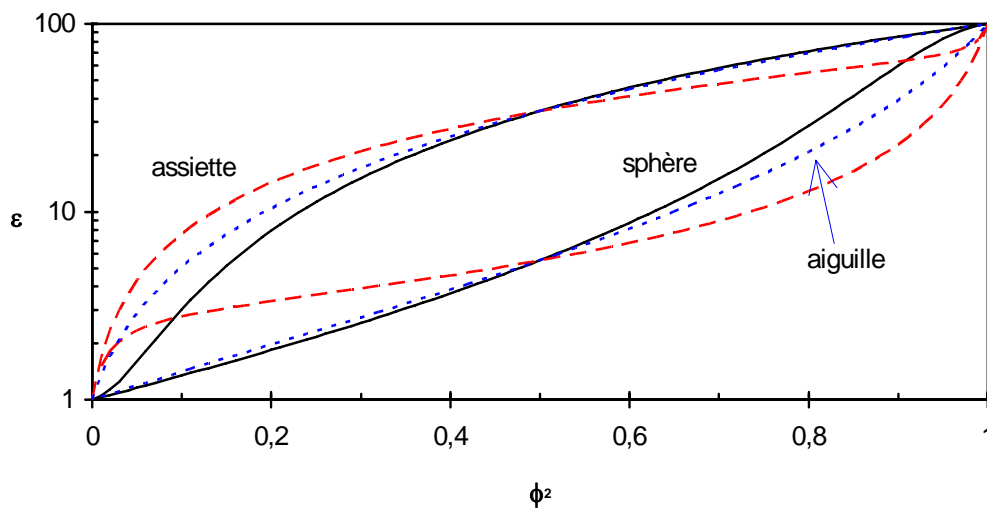
$$B = \frac{1}{L^2-1} \left[ 1 - \frac{L \cdot \ln(L + \sqrt{L^2-1})}{\sqrt{L^2-1}} \right] \quad \text{si } L > 1$$

Ces résultats sont utilisés pour obtenir les bornes d'ordre 3 (figure 20) dans 3 cas particuliers,  $L=0$ ,  $L=1$  ou  $L=\infty$ .



**Figure 19.** Mosaïque biphasée de disques 2D.

Comme expliqué dans la seconde partie, en raison de la forme de la fonction de corrélation centrée (terme factorisé en  $\phi_2(1-\phi_2)(1-2\phi_2)$ ), nous observons les points fixes des bornes (à  $\phi_2=50\%$ ), pour un matériau mosaïque quelconque.



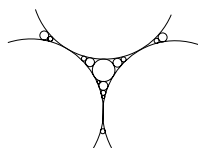
**Figure 20.** Mosaïque de sphéroïde 3D, influence de l'anisotropie des inclusions ( $L=0, 1, \infty$ ) sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ ,  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

En particulier, Miller obtient :

- $G=1/4$  pour une mosaïque de disque 2D ( $L=1$ )  
(résultat identique pour un matériau complètement aléatoire 2D [27])
- $G=1/2$  pour une mosaïque d'aiguille 2D ( $L=0$ )
- $G=1/9$  pour une mosaïque de sphère 3D ( $L=1$ )  
(résultat identique pour un matériau complètement aléatoire 3D [27])
- $G=1/6$  pour une mosaïque d'aiguille 3D ( $L=\infty$ )
- $G=1/3$  pour une mosaïque d'assiette 3D ( $L=0$ )

Pour ce modèle,  $G$  atteint toutes les valeurs accessibles, en choisissant un paramètre d'élongation adéquat. En particulier, à deux dimensions une mosaïque d'aiguilles et à trois dimensions une mosaïque de disques, donnent un  $G$  maximum donc des propriétés optimales. Néanmoins, il faut noter que ce modèle mosaïque de sphéroïde est phénoménologique<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> La Baderne d'Apollonius de Perge est une figure plane (figure 21) formée à partir de trois arcs de cercles égaux tangents 2 à 2. Le triangle surviligne qu'ils déterminent contient un cercle inscrit qui, à son tour détermine avec les cercles initiaux trois autres triangles curvilignes. En poursuivant le même processus et en remplissant par des cercles les triangles curvilignes aussi petit qu'ils soient on obtient une infinité de cercles laissant entre eux une partie de plan d'aire nulle [35].



**Figure 21.** Construction de la Baderne d'Apollonius de Perge.



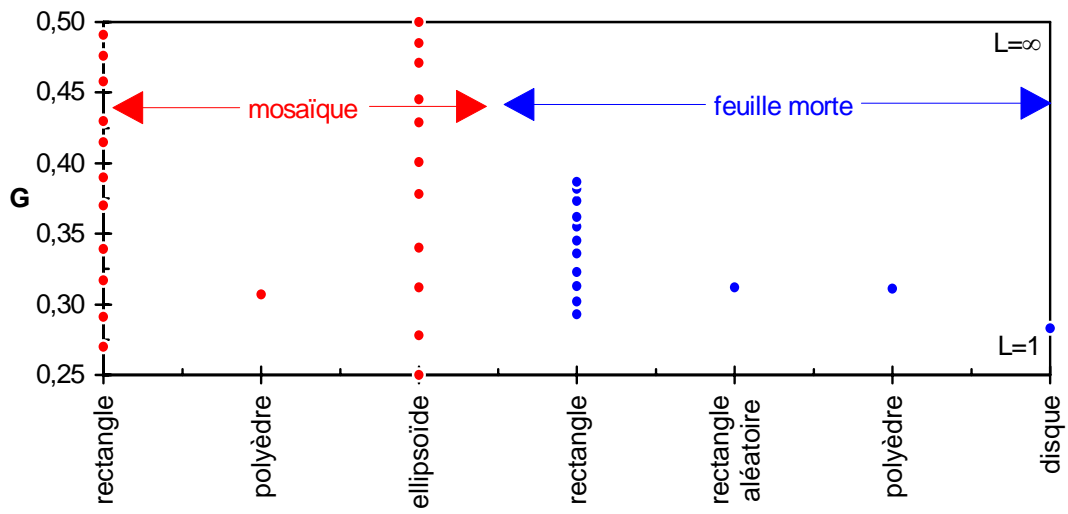


Figure 22a. Mosaïque 2D, influence des cellules sur G.

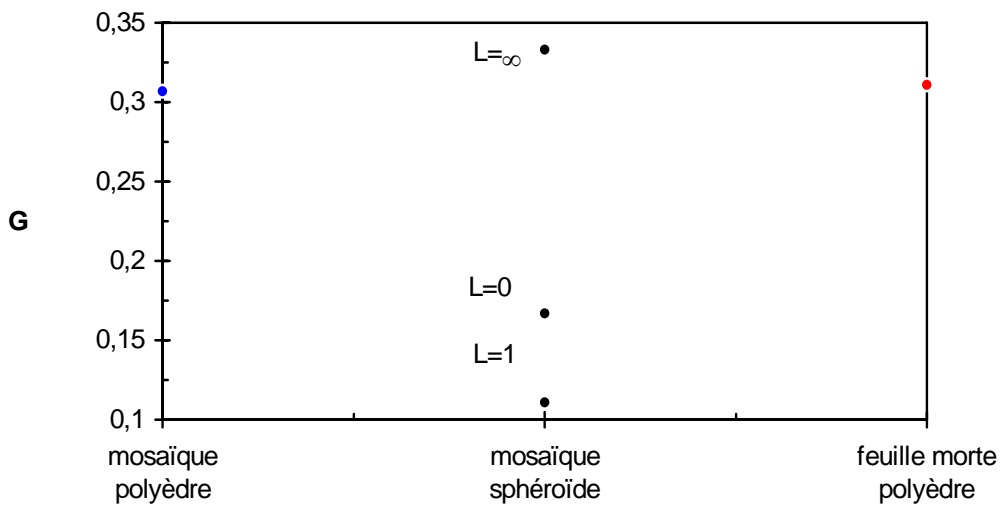
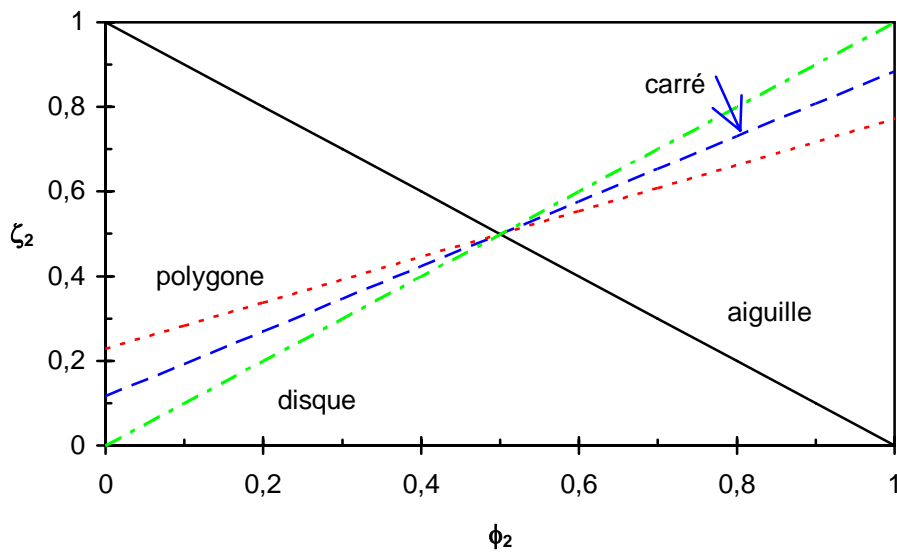
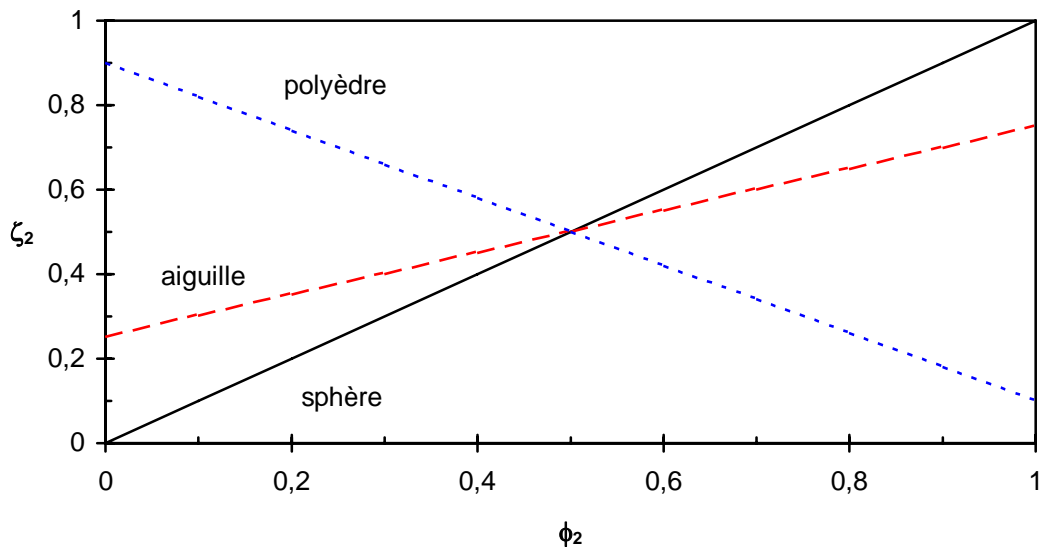


Figure 22b. Mosaïque 3D, influence des cellules sur G.



**Figure 23a.** Pour des carrés, des disques, des polygones ou des aiguilles (ellipses très allongées), paramètre de Milton  $\zeta_2(\phi_2)$  fonction de la mosaïque 2D.



**Figure 23b.** Pour des sphères, des polyèdres ou des aiguilles (ellipsoïdes très allongées), paramètre de Milton  $\zeta_2(\phi_2)$  fonction de la mosaïque 3D.

Les figures 22a & b (respectivement 24a & b) récapitulent toutes les valeurs du paramètre de Miller G (respectivement du paramètre de Milton  $\zeta_2(\phi_2)$ ) calculées pour des matériaux mosaïques (mosaïque et feuilles mortes bicolores). A deux dimensions, les données sont plus nombreuses qu'à trois dimensions. En effet, le plus souvent, il est plus délicat d'estimer les quantités intervenant dans le calcul de G à 3D qu'à 2D (volume d'intersection de trois particules...).



### I.3.2. FEUILLES MORTES

#### Feuilles mortes de rectangles aléatoirement orientés 2D

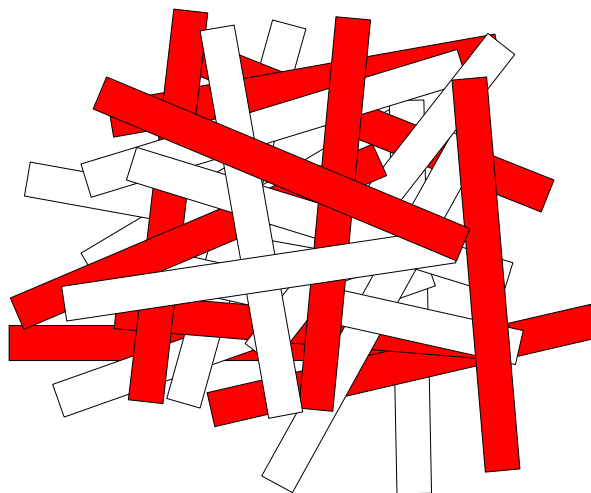
A l'aide des formules des deux chapitres précédents (donnant les expressions de  $G$  et de la fonction de corrélation d'un matériau feuilles mortes), nous obtenons  $G$  pour différents paramètres  $L$ =rapport longueur/largeur de rectangle aléatoirement orienté.

Un rectangle de rapport d'élongation  $L$ , et un rectangle de rapport d'élongation  $1/L$  ont même forme (à un rapport homothétique près). Les valeurs de  $G$  [16] données dans le tableau 2 sont aussi valides pour des valeurs de  $L$  inférieures à 1 :

$$G(L) = G\left(\frac{1}{L}\right)$$

| L   | G     |
|-----|-------|
| 1   | 0,293 |
| 2   | 0,302 |
| 3   | 0,313 |
| 4   | 0,323 |
| 6   | 0,336 |
| 8   | 0,345 |
| 12  | 0,355 |
| 16  | 0,362 |
| 32  | 0,373 |
| 64  | 0,382 |
| 200 | 0,387 |

**Tableau 2.** Paramètre de Miller  $G$ , fonction du paramètre d'élongation  $L$  ( $1 \leq L \leq 200$ ), pour un matériau feuilles mortes de rectangles (figure 24).



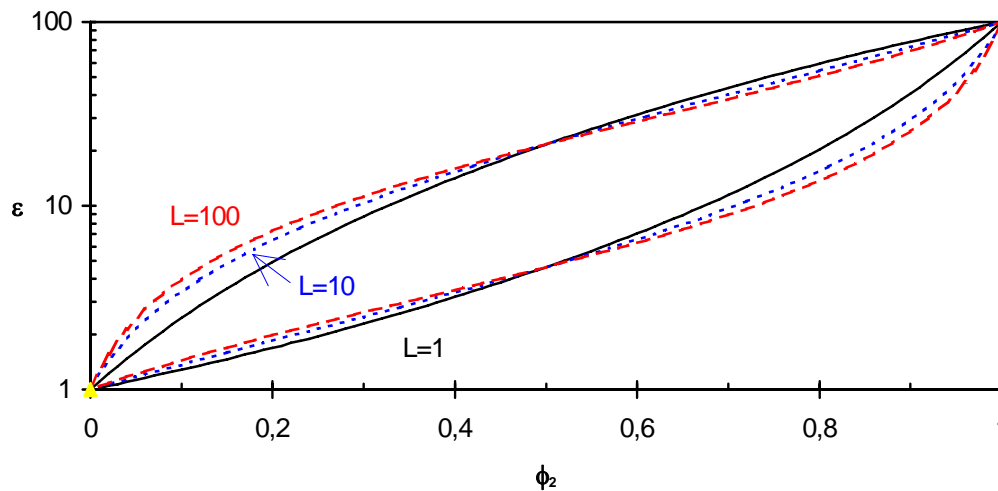
**Figure 24.** Feuilles mortes biphasées de rectangles aléatoirement orientés de rapport d'élongation 10.



Ces résultats sont utilisés pour calculer les bornes d'ordre 4 (figure 25). Ils vérifient effectivement que :

$$1/4 \leq G \leq 1/2$$

La valeur de  $G$  augmente avec le paramètre d'élongation  $L$ =rapport longueur/largeur, pour  $L > 1$ , soit avec l'anisotropie des inclusions. Pour une fraction volumique de charge  $\phi_2 < 1/2$ , les bornes supérieures et inférieures sont plus élevées quand  $L$  est plus grand. On peut facilement interpréter ce résultat car, pour un matériau feuille morte, il reste des feuilles intactes [20 & 21] (non recouverte).



**Figure 25.** Feuilles mortes de rectangles 2D, influence du rapport  $L$ =longueur/largeur ( $L=1, 10$  &  $100$ ) sur les bornes d'ordre 4.

A partir de  $L=50$ , nous remarquons que  $G$  augmente très lentement, donc les bornes évoluent peu pour  $L > 50$ . Les bornes inférieures pour un faible taux de charge, et les bornes supérieures pour un fort taux de charge ne dépendent que faiblement du modèle. En revanche, les bornes supérieures pour un faible taux de charge, et les bornes inférieures pour un fort taux de charge varient en fonction du modèle (figure 25...). En effet, la permittivité effective est proche de la borne inférieure pour un faible taux de charge, et proche de la borne supérieure pour un fort taux de charge.

#### Feuilles mortes de rectangles poissonniens aléatoirement orientés 2D

A l'aide des formules des deux chapitres précédents, nous obtenons  $G$  pour des feuilles mortes de rectangle poissonnier aléatoirement orientés [16] :

$$G \approx 0,312$$

Cette valeur de  $G$  obtenue est proche d'un matériau feuille morte de rectangle de paramètre d'élongation  $L=3$  (figure 25).

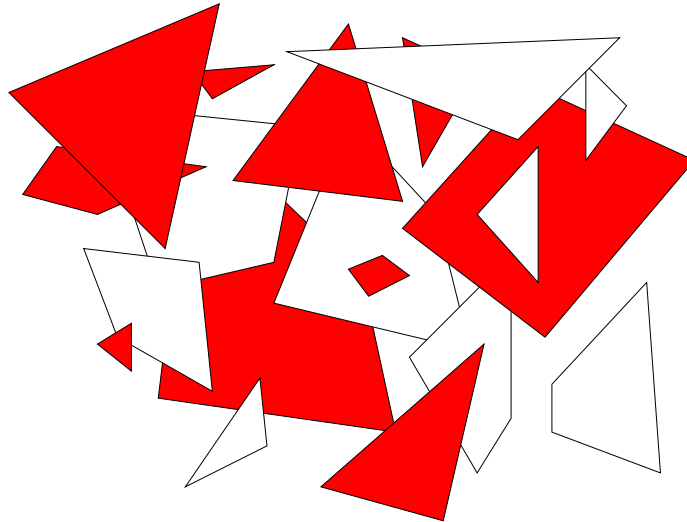


### Feuilles mortes de polyèdres poissoniens 2 et 3D

A l'aide des formules des deux chapitres précédentes, nous obtenons  $G$  [16] pour des feuilles mortes de polyèdres poissonien (figure 26) :

$$G \approx 0,311 \text{ à 2D}$$

$$G \approx 0,170 \text{ à 3D}$$



**Figure 26.** Construction de feuilles mortes biphasées de polygones poissoniens 2D.

**Erreur! Objet incorporé incorrect.**

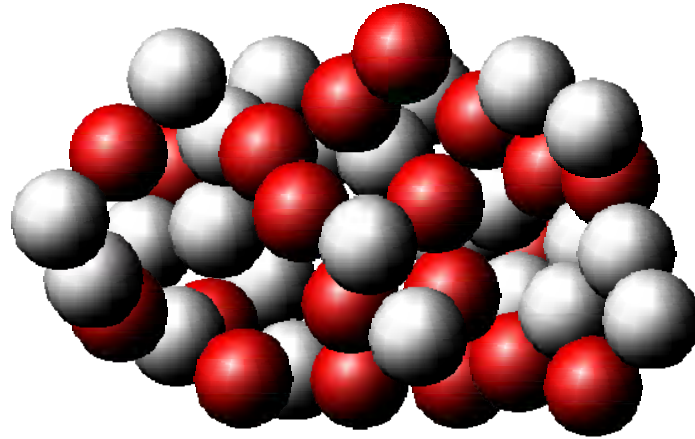
**Figure 27.** Feuilles mortes 2D, influence des inclusions sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ ,  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .

Nous remarquons que la valeur de  $G$  est très proche (mais inférieure) de celle d'un matériau feuille morte de rectangles poissoniens aléatoirement orientés. En effet, les fonctions de corrélations des rectangles et des polyèdres poissoniens ont un comportement semblable.

### Feuilles mortes de disques 2D

A l'aide des formules des deux chapitres précédents, nous obtenons  $G$  pour des feuilles mortes de disques monodisperses (figure 28) :

$$G \approx 0,283$$



**Figure 28.** Feuilles mortes biphasées de disques 2D.

Nous remarquons que c'est la valeur la plus faible des matériaux feuilles mortes que nous avons calculées. Effectivement, parmi les particules considérées, les disques sont les plus isotropes.



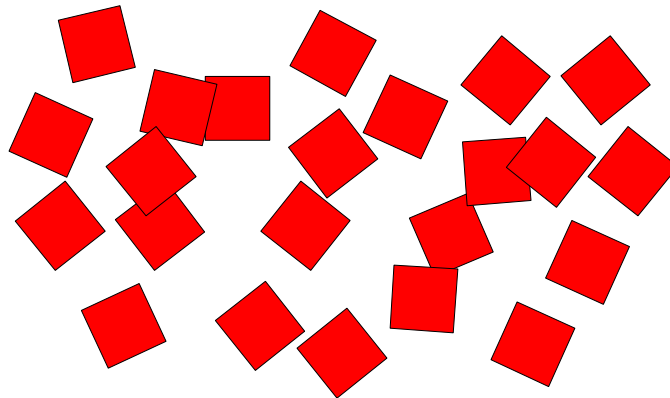
### I.3.3. BOOLEENS

#### Schéma Booléen de carrés monodisperses aléatoirement orientés 2D

| $\phi_2$ | $\zeta_2$ |
|----------|-----------|
| 0,00     | 0,079     |
| 0,10     | 0,139     |
| 0,20     | 0,199     |
| 0,30     | 0,259     |
| 0,40     | 0,319     |
| 0,50     | 0,381     |
| 0,60     | 0,442     |
| 0,70     | 0,505     |
| 0,80     | 0,570     |
| 0,90     | 0,639     |
| 0,95     | 0,678     |

**Tableau 3.** Pour un schéma booléen de carrés monodisperses uniformément orientés, évolution du paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .

A l'aide des formules des deux chapitres précédents, nous obtenons  $\zeta_2(\phi_2)$ , pour un matériau booléen de carrés monodisperses [16] aléatoirement (uniformément) orientés (figures 29, 32, 35 & tableau 3).



**Figure 29.** Construction d'un schéma booléen de carrés monodisperses aléatoirement orientés.

#### Schéma booléen de rectangles poissoniens aléatoirement orientés 2D

A l'aide des formules des précédentes, nous obtenons  $\zeta_2(\phi_2)$ , pour un matériau booléen de rectangles poissoniens [16] aléatoirement (uniformément) orientés (tableau 4).



Les valeurs  $\zeta_2(\phi_2)$ , pour un schéma booléen de rectangles poissonniens aléatoirement orientés, sont supérieures à celles d'un schéma booléen de carrés. Ceci est dû à la plus grande anisotropie des inclusions.

| $\phi_2$ | $\zeta_2$ |
|----------|-----------|
| 0,00     | 0,235     |
| 0,10     | 0,286     |
| 0,20     | 0,337     |
| 0,30     | 0,384     |
| 0,40     | 0,434     |
| 0,50     | 0,483     |
| 0,60     | 0,533     |
| 0,70     | 0,583     |
| 0,80     | 0,633     |
| 0,90     | 0,685     |
| 0,95     | 0,713     |

**Tableau 4.** Pour un schéma booléen de rectangles poissonniens aléatoirement orientés, évolution du paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .

#### Schéma booléen de polygones poissonniens 2D

A deux dimensions, à l'aide des formules des deux chapitres précédents, pour un matériau booléen de polygones poissonniens le terme à calculer  $\zeta_2(\phi_2)$ , se présente sous la forme :

$$\zeta_2 = 1 - \frac{4}{\pi\phi_1\phi_2} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \int_0^\infty \frac{dy}{y} \int_0^\pi d\theta \cdot \cos 2\theta \cdot S_1^{(3)}(x, y, \theta)$$

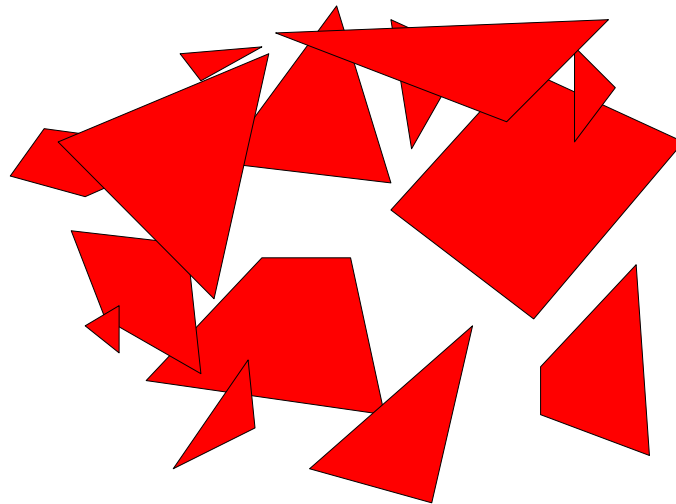
| $\phi_2$ | $\zeta_2$ |
|----------|-----------|
| 0,00     | 0,229     |
| 0,10     | 0,279     |
| 0,20     | 0,329     |
| 0,30     | 0,379     |
| 0,40     | 0,429     |
| 0,50     | 0,479     |
| 0,60     | 0,529     |
| 0,70     | 0,579     |
| 0,80     | 0,630     |
| 0,90     | 0,683     |
| 0,95     | 0,711     |

**Tableau 5.** Pour un schéma booléen de polyèdres poissonniens, évolution du paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .

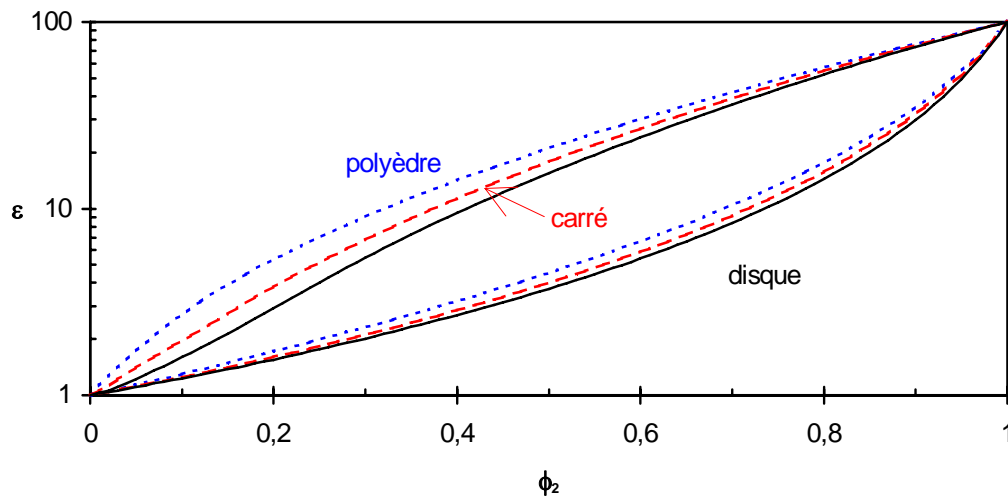




$$\begin{aligned}\bar{\mu}(A\bar{x} \cap A\bar{y}) &= \bar{\mu}(A) \cdot e^{-\lambda(|\bar{x}|+|\bar{y}|)/2} \\ \bar{\mu}(A\bar{x} \cap A\bar{y} \cap A\bar{z}) &= \bar{\mu}(A) \cdot e^{-\lambda(|\bar{x}|+|\bar{y}|+|\bar{z}|)/2} \\ \mu(A\bar{x} \cup A\bar{y} \cup A\bar{z}) &= \\ \mu(A\bar{x}) + \mu(A\bar{y}) + \mu(A\bar{z}) - \mu(A\bar{x} \cap A\bar{y}) - \mu(A\bar{y} \cap A\bar{z}) - \mu(A\bar{x} \cap A\bar{z}) + \mu(A\bar{x} \cap A\bar{y} \cap A\bar{z}) \\ S_1^{(3)}(\bar{r}_1, \bar{r}_2, \bar{r}_3) &= e^{-\lambda \bar{\mu}(A\bar{r}_1 \cup A\bar{r}_2 \cup A\bar{r}_3)}\end{aligned}$$



**Figure 30.** Construction d'un schéma booléen de polygones poissoniens 2D.



**Figure 31.** Schéma booléen 2D, influence des inclusions (disque, polyèdre, carré) sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .



Nous obtenons numériquement  $\zeta_2(\phi_2)$  [16] (figures 30, 31, 34 et tableau 5). Ici aussi, les valeurs de  $\zeta_2(\phi_2)$ , pour un schéma booléen de polyèdres poissoniens, sont supérieures à celles d'un schéma booléen de carrés, et proches de celles d'un schéma booléen de rectangles aléatoires.

### Schéma booléen de sphères 2 et 3D

A trois dimensions, à l'aide des formules des deux chapitres précédents, pour un matériau booléen de sphères le terme à calculer  $\zeta_2(\phi_2)$ , se présente sous la forme :

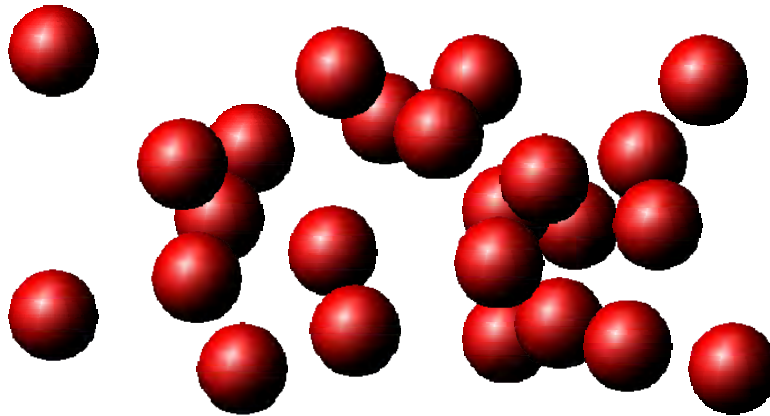
$$\zeta_1 = \frac{9}{4\phi_1\phi_2} \int_0^\infty \frac{dx}{x} \int_0^\infty \frac{dy}{y} \int_{-1}^1 du (3u^2 - 1) S_1^{(3)}(x, y, u)$$

| dimension | 2         | 3     |
|-----------|-----------|-------|
| $\phi_2$  | $\zeta_2$ |       |
| 0,00      | 0,000     | 0,000 |
| 0,10      | 0,062     | 0,056 |
| 0,20      | 0,123     | 0,112 |
| 0,30      | 0,186     | 0,168 |
| 0,40      | 0,249     | 0,225 |
| 0,50      | 0,312     | 0,281 |
| 0,60      | 0,377     | 0,337 |
| 0,70      | 0,444     | 0,393 |
| 0,80      | 0,514     | 0,449 |
| 0,90      | 0,590     | 0,505 |
| 0,95      | 0,635     | 0,533 |

**Tableau 6.** Pour un schéma booléen de sphères monodisperses à 2 et 3D, évolution du paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction surfacique ou volumique de charge  $\phi_2$ .

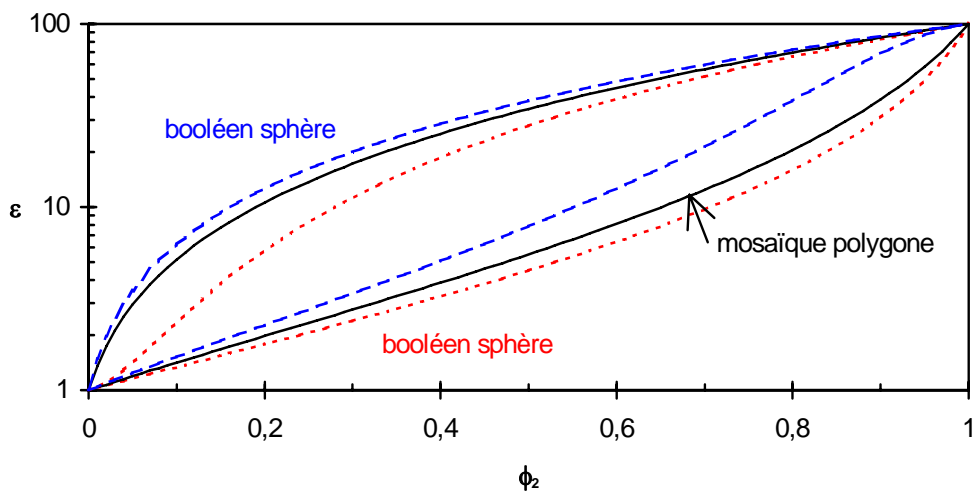
Le schéma booléen de sphères 2 et 3D a déjà été calculé dans la littérature [36, 37, 38 & 39], nous retrouvons effectivement les mêmes résultats à 2D dans le tableau 6 (figures 31, 32, 33 & 34) :

Parmi les matériaux booléens, le matériau booléen de disques (à 2D) possède les valeurs de  $\zeta_2(\phi_2)$  les plus faibles. Ce résultat est aussi commun aux matériaux de type feuilles mortes.

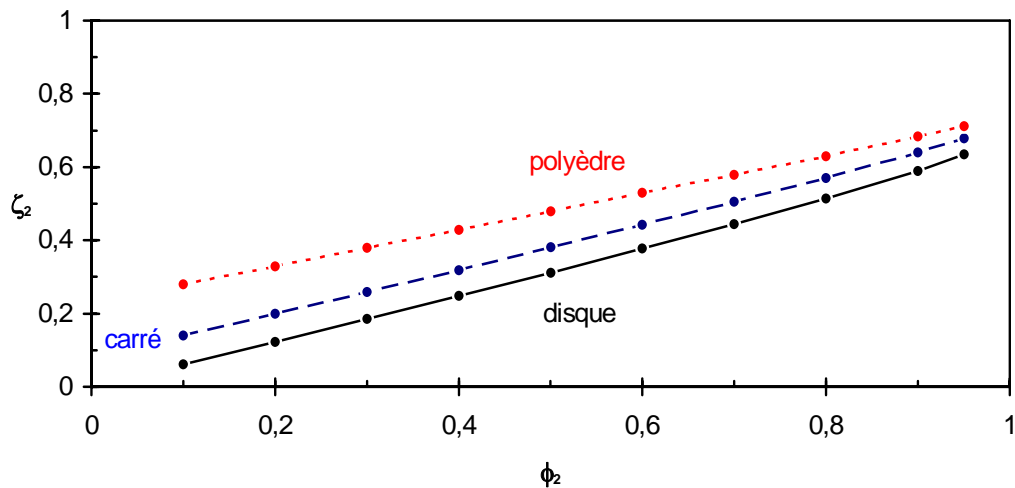


**Figure 32.** Schéma booléen de disques 2D.

Sur les quelques exemples testés, pour une faible dispersion en taille (rapport de 1 à 10), pour un schéma booléen, quel que soit le type d'inclusions, la polydispersivité en taille des inclusions ne semble pas avoir d'influence.



**Figure 33.** Matériau 3D, influence de la distribution (mosaïque de polyèdre, booléen de sphères avec  $\varepsilon_{\text{sphère}} < \varepsilon_{\text{matrice}}$  et  $\varepsilon_{\text{sphère}} > \varepsilon_{\text{matrice}}$ ), sur les bornes en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .



**Figure 34.** Schéma booléen 2D, influence des inclusions (disque, carré, polyèdre) sur le paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .

La comparaison matériau mosaïque / matériau booléen, nous indique que les bornes mosaïques sont plus élevées que les bornes booléennes si la phase continue (matrice) du matériau booléen est de plus faible permittivité que la phase discrète (les inclusions). Au contraire si la matrice d'un matériau booléen est de permittivité plus élevée que les inclusions, alors les bornes du matériau booléen sont supérieures à celles du matériau mosaïque (figure 33).

Par exemple à 2D, en plus de la dissymétrie des modèles, cela peut s'interpréter par la différence de seuil de percolation [40 & 41] :

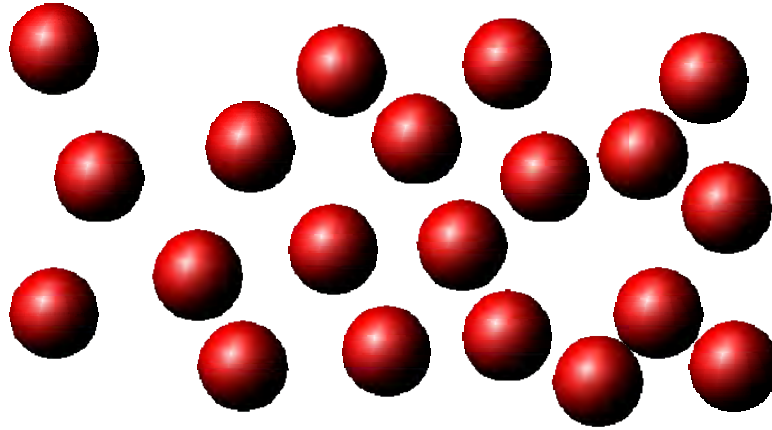
- $\phi_2^* = 1/2$  matériau mosaïque 2D ;
- $\phi_1^* = 1/2$  matériau mosaïque 2D ;
- $\phi_2^* = 0,67$  matériau booléen de disques 2D ;
- $\phi_1^* = 0,97$  matériau booléen de sphères 3D ;
- $\phi_2^* = 0,30$  matériau booléen de sphères 3D ;

Pour les faibles valeurs de  $\phi_2$  (figure 34), on peut considérer que  $\zeta_2(\phi_2)$  a un comportement affine [43].

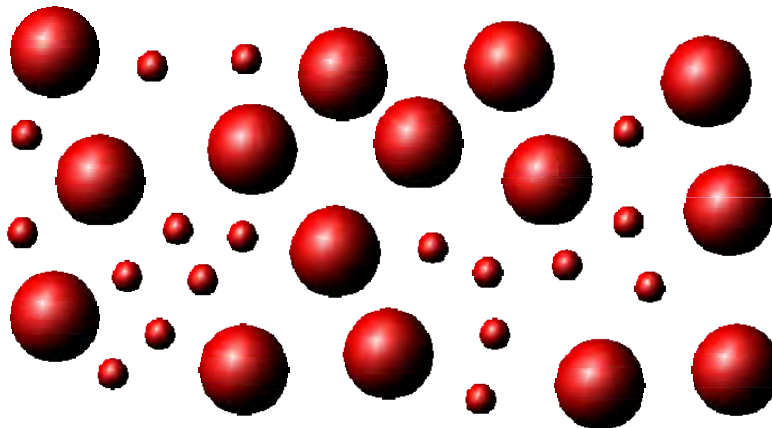


### I.3.4. INCLUSIONS IMPENETRABLES

#### Matériau impénétrable



**Figure 35a.** Sphères dures (impénétrables) monodisperses.



**Figure 35b.** Sphères dures (impénétrables) bidisperses.

Dans la littérature [38], nous trouvons quelques résultats concernant une dispersion de sphère dure (impénétrable ou hard core). Les résultats sont fournis à titre indicatif, pour de faibles fractions volumiques :

- sphère dure (impénétrable) monodisperse 3D (figures 35a, 36b & 37b) :

$$\zeta_2(\phi_2) = 0,21068 \cdot \phi_2 - 0,04693 \cdot \phi_2^2 + 0,00247 \cdot \phi_2^3 \quad \text{si } \phi_2 < 0,6$$

- disque dur (impénétrable) monodisperse 2D (figures 36a & 37a) :

$$\zeta_2(\phi_2) = \phi_2 / 3 - 0,05707 \cdot \phi_2^2 \quad \text{si } \phi_2 < 0,7$$

- sphère dure (impénétrable) bi-disperse (gros et petit diamètre) 3D (figures 35b, 36b & 37b) :

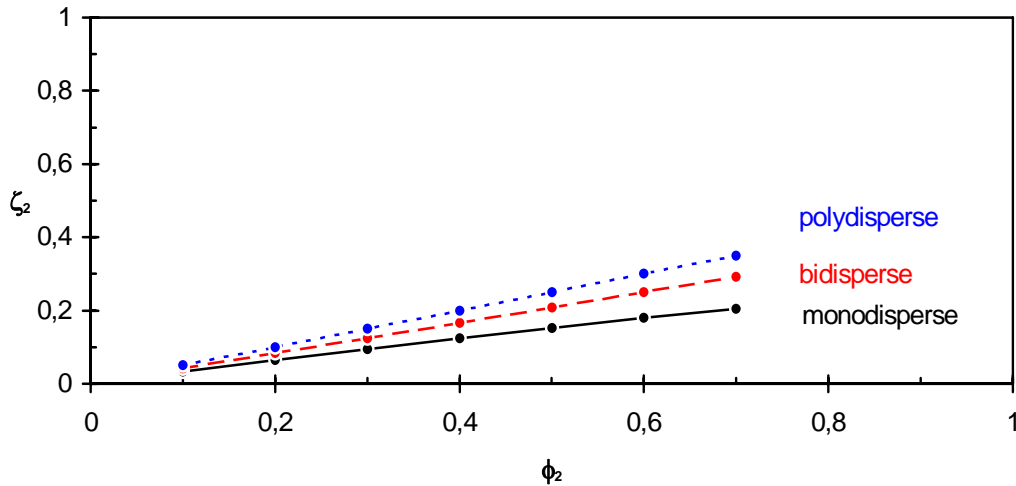
$$\zeta_2(\phi_2) = 0,35534 \cdot \phi_2 \quad \text{si } \phi_2 < 0,4$$

- disque dur (impénétrable) bi-disperse (gros et petit diamètre) 2D (figures 36a & 37a) :

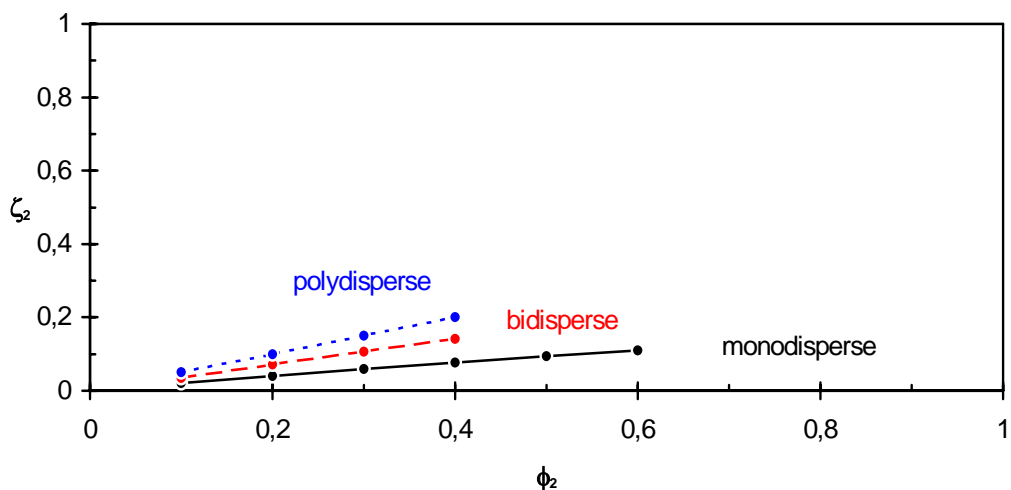
$$\zeta_2(\phi_2) = 5 \cdot \phi_2 / 12 \quad \text{si } \phi_2 < 0,7$$



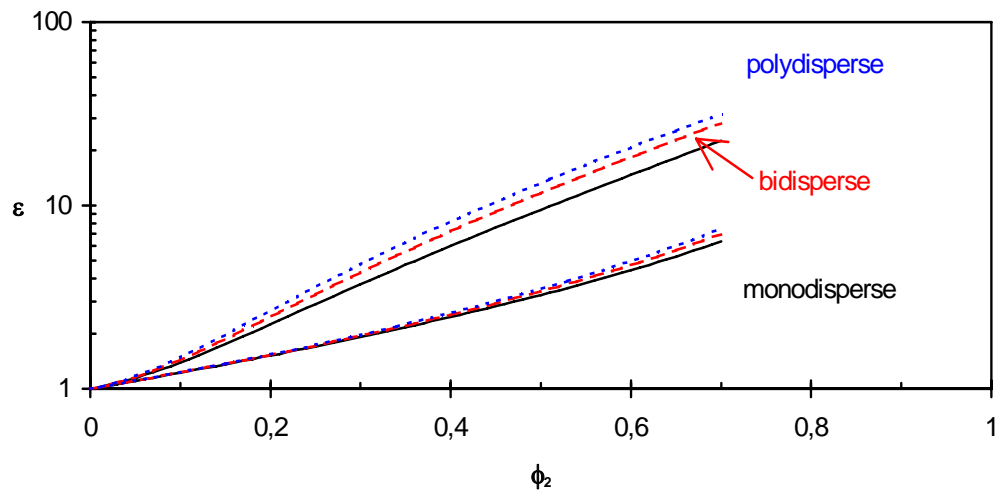
- sphère dure polydisperse (nombreux diamètres très séparés) 3D (figures 36b & 37b) :  
 $\zeta_2(\phi_2) = \phi_2 / 2$  si  $\phi_2 < 0,4$
- disque dur polydisperse (nombreux diamètres très séparés) 2D (figures 36a & 37a) :  
 $\zeta_2(\phi_2) = \phi_2 / 2$  si  $\phi_2 < 0,7$



**Figure 36a.** Disques durs (impénétrables) 2D, influence de la répartition en taille (monodisperse, bidisperse & polydisperse) sur le paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction surfacique de charge  $\phi_2$ .



**Figure 36b.** Sphères dures (impénétrables) 3D, influence de la répartition en taille (monodisperse, bidisperse & polydisperse) sur le paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .



**Figure 37a.** Disques durs (impénétrables) 2D, influence de la dispersion en taille (monodisperse, bidisperse & polydisperse) sur les bornes d'ordre 4, en fonction de la fraction surfacique de charge  $\phi_2$ .

**Erreur! Objet incorporé incorrect.**

**Figure 37b.** Sphères dures (impénétrables) 3D, influence de la dispersion en taille (monodisperse, bidisperse & polydisperse) sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .

Nous remarquons sur les exemples connus (figures 23a, 23b, 34, 36a & b) que  $\zeta_2(\phi_2)$  a un comportement linéaire, pour  $\phi_2$  proche de 0. Ceci semble constituer un résultat général, quelque soit la distribution considérée [43]. Pour  $\phi_2$  se rapprochant de 1, le calcul numérique de  $\zeta_2$  est peu précis, mais un développement limité peut-être effectué.

## CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit un certain nombre d'inclusions et de répartitions, leurs fonctions de corrélation respectives, puis les propriétés déduites des lois statistiques de changement d'échelles. Presque tous les matériaux "simples" ont ainsi été passés en revue. Un nouveau modèle multi échelle est présenté dans le chapitre suivant.

D'autres modèles pourront être traités lorsque les fonctions de corrélation et les méthodes numériques seront disponibles, sans utiliser d'approximations trop importantes (développement limité, approximation de superposition négligeant les corrections angulaires...)



## **II. COMPOSITE A AGREGATS**

### **PRESENTATION**

Lors de la première partie de cette thèse, nous avons découvert *notre* matériau composite. Nous avons vu les difficultés d'observations qui sont dues à une certaine complexité de la microstructure. Dans le chapitre précédent, en suivant la démarche décidée au début de ce travail, les caractéristiques physiques de différents matériaux modèles sont données. Le lecteur comprendra aisément le décalage existant entre un matériau réel et un modèle. Nous allons donc adapter les modèles de microstructures à notre composite. Le modèle n'est pas parfait, mais, il rend compte de quelques caractéristiques importantes.

Ce chapitre est constitué de trois sections. Dans la section agrégat, nous expliquons quel modèle d'agrégat à été retenu pour modéliser nos particules de noir de carbone. Ensuite, dans la section modèle hiérarchique, nous calculons un type hybride de répartition, dit *hiérarchique* tenant compte de l'hétérogénéité du matériau. Enfin dans la dernière section, les propriétés du matériau sont calculées.

### **II.1. AGREGATS**

Les agrégats de noir de carbone sont formés de particules sphériques de carbone de diamètre  $30 \text{ nm} \pm 20 \%$ . Les particules sphériques s'interpénètrent légèrement pour former les agrégats ramifiés. Ils sont formés de quelques particules à plusieurs centaines de ces particules. La taille des agrégats varie donc de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres.

Parmi les modèles disponibles, un modèle booléen de sphères est le mieux adapté. Comme nous l'avons observé dans la partie précédente, la répartition en taille n'influe que très peu sur les propriétés des matériaux, si l'écart type de cette répartition en taille est faible. Nous prendrons donc un matériau booléen de sphères monodisperses, de diamètre  $\varnothing=30 \text{ nm}$  ( $R=15 \text{ nm}$ ).

A l'observation, certaines zones du matériau présentent une concentration en agrégat très élevé, proche de la saturation, soit 8 % en volume d'agrégats. Le choix du modèle booléen nous donne pour la densité  $\lambda$  de ces zones :

$$1 - e^{-\lambda 4\pi R^3/3} = \phi_v$$

$$\lambda = -\frac{3 \ln(1 - 0,08)}{4\pi 15^3}$$

$$\lambda = 6.10^{-6} \text{ nm}^{-3}$$

Ces zones de forte densité sont peu nombreuses, environ 10 % en volume du matériau global. Elles sont de tailles très diverses, de quelques micromètres à quelques centaines de micromètres

Etudions comment nous pouvons introduire ces données dans un modèle de matériau.

### **II.2 MODELE HIERARCHIQUE**

#### **Modèle hiérarchique**

Souvent, les matériaux présentent différentes microstructures selon l'échelle à laquelle ils sont observés. Par modèle hiérarchique, nous entendons modèle à plusieurs échelles. Passons du niveau le plus grossier au plus fin.

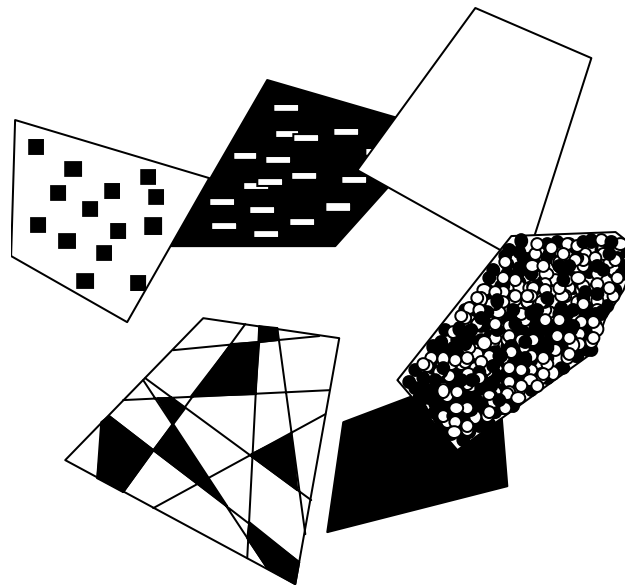
A une échelle sub-millimétrique, ou millimétrique (dépendant des préparations), des zones distinctes, de plus ou moins grande teneur en inclusions, sont observables. Dans





chacune de ces zones, sont implantées les charges selon une distribution déterminée ; la forme de ces charges joue aussi un rôle (échelle nanométrique). On comprend que ces différentes échelles soient importantes, et dans quelques cas précis, une échelle peut devenir prédominante.

Un matériau de type mosaïque poissonnienne est obtenu en remplissant les cellules, délimitées par le réseau d'hyperplans, de matériaux isotropes, mais de propriétés différentes de cellules en cellules. Ce remplissage s'effectue de façon aléatoire, mais en respectant la fraction volumique désirée. On obtient ainsi un matériau aléatoire, multiphasé et isotrope. Un cas particulier de ce matériau est le cas biphasé.



**Figure 38a.** Construction d'un matériau hiérarchique.

Un matériau hiérarchique est un matériau à plusieurs échelles [42, 43 & 44]. Considérons une partition quelconque de l'espace. Dans chacune des cellules de la partition (d'extension finie ou non) un matériau particulier est déposé. On obtient ainsi un matériau hiérarchique (figures 38a & b).

Un type particulier de matériau hiérarchique est celui dont la partition est formée par une mosaïque et dont le matériau emplissant les cellules est booléen (figure 39). Utilisons les mêmes notations que précédemment :  $\bar{\mu}_{\text{mosaïque}}(A_0 \cap A\bar{x} \cap A\bar{y})$  le volume moyen de l'intersection de 3 cellules de la mosaïque et  $\bar{\mu}_{\text{booléen}}(A_0 \cup A\bar{x} \cup A\bar{y})$  le volume de l'union de 3 grains du schéma booléen. Si lap est la transformée de Laplace, la fonction de corrélation centrée et normée à l'ordre 3 est alors donnée par [21] :

$$\hat{S}(\bar{x}, \bar{y}) = \bar{\mu}_{\text{mosaïque}}(A_0 \cap A\bar{x} \cap A\bar{y}) \left\{ \begin{array}{l} \text{lap}[\bar{\mu}_{\text{booléen}}(A_0 \cup A\bar{x} \cup A\bar{y})] + 2\phi_2^3 \\ - \phi_2 \text{lap}[\bar{\mu}_{\text{booléen}}(A_0 \cup A\bar{x})] - \phi_2 \text{lap}[\bar{\mu}_{\text{booléen}}(A_0 \cup A\bar{y})] \\ - \phi_2 \text{lap}[\bar{\mu}_{\text{booléen}}(A\bar{x} - A\bar{y})] \end{array} \right\}$$

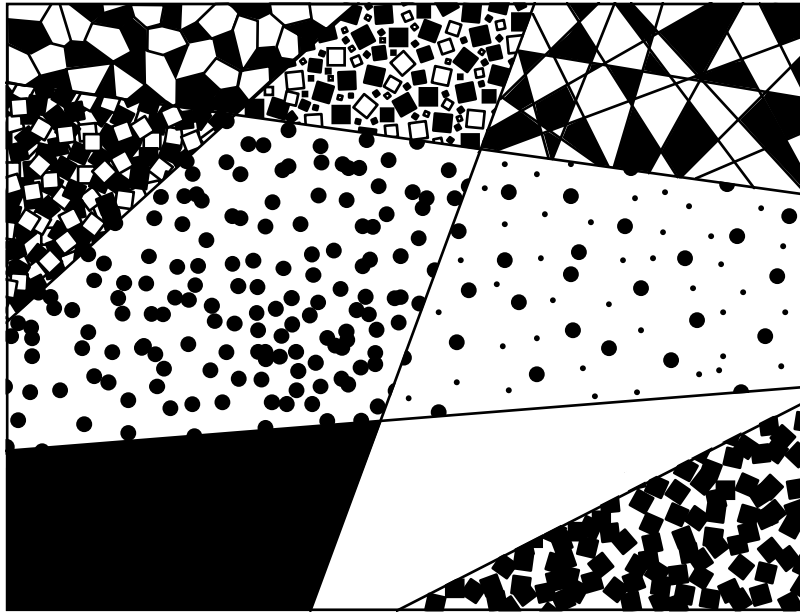
La transformée de Laplace est d'expression connue dans le cas d'une répartition exponentielle, uniforme, binaire... Dans ce dernier cas, si  $p_1=p$  est la fraction de cellules



contenant  $\lambda_1$  points germes du schéma booléen et  $p_2=1-p$  est la fraction de cellules contenant  $\lambda_2$  points germes, on a :

$$\text{lap}(a) = p_1 e^{-a\lambda_1} + p_2 e^{-a\lambda_2}$$

Si  $\lambda_1=\lambda_2$ , on retrouve l'expression de la fonction de corrélation centrée d'un schéma booléen. L'expression de la fonction de corrélation nous permet de calculer les bornes d'ordre 3<sup>1</sup>. Il faut choisir une mosaïque. L'observation des zones de grande concentration étant délicate, nous nous contenterons ici d'une mosaïque poissonnienne. Les alignements apparaissant dans une mosaïque poissonnienne ne sont pas pénalisants, en raison du faible taux de zones de grande concentration.



**Figure 38b.** Un autre exemple de matériau hiérarchique.

Dans le cas particulier de notre matériau, quelques simplifications permettent d'obtenir un résultat immédiat. Comme nous l'avons expliqué dans la section précédente, les sphérules formant les agrégats sont de petite taille devant les dimensions des zones de grande concentration, et donc devant la taille des cellules formant la partition de l'espace :

$$R^3 \ll \frac{1}{\lambda}$$

Cette hypothèse nous permet de découpler les effets de grande échelle induits par la mosaïque et les effets de petite taille induits par le schéma booléen de sphères. En effet, si  $x$  et  $y$  sont grands, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de  $\sqrt[3]{1/\lambda}$  ou supérieur, on a :

$$\mu_{\text{booléen}}(A_0 \cup A\bar{x} \cup A\bar{y}) = 4\pi R^3$$

<sup>1</sup> Ces résultats, ainsi que d'autres modèles hiérarchiques optimisés ont été présentés à Varna en Bulgarie, pour les Proceedings of 8<sup>th</sup> International Symposium, en Juin 1995 [43].



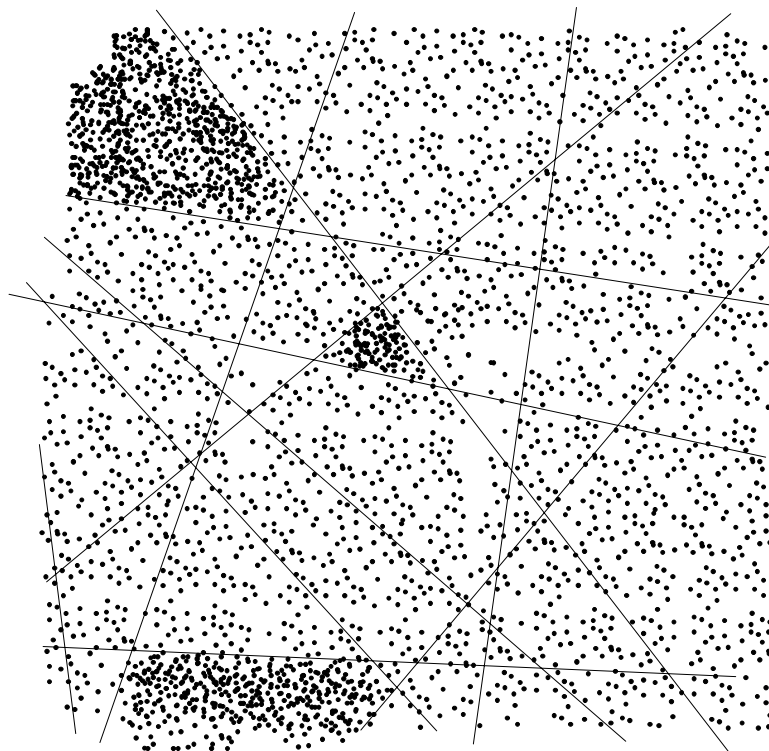
Le second terme de la fonction de corrélation centrée  $\hat{S}$  correspondant au schéma booléen est donc constant. Au contraire, si  $x$  et  $y$  sont petits (de l'ordre de  $R$  ou inférieurs), on a :

$$\bar{\mu}_{\text{mosaïque}}(A_0 \cap A\bar{x} \cap A\bar{y}) = e^{-\lambda(x+y+\sqrt{x^2+y^2-2xyu})} = 1$$

Enfin, si  $x$  petit et  $y$  grands (et réciproquement), la fonction de corrélation est indépendante de  $u = \cos(\bar{x}, \bar{y})$ . Ce cas n'intervient donc pas dans les calculs, car l'intégrale utilisée dans le calcul des propriétés est de valeur nulle.

Notre modèle nous donne :

$$\begin{aligned} p &= 90 \% \\ \lambda_2 &= 2,23 \cdot 10^{-23} \text{ m}^{-3} \\ R &= 15 \cdot 10^{-9} \text{ m} \\ \phi_2 &= 0,908 - 0,9 \cdot \exp(-4\pi\lambda_1 R^3/3) \end{aligned}$$



**Figure 39.** Construction d'un matériau hiérarchique à deux échelles très séparées : mosaïque poissonnienne / schéma booléen de sphères.

Nous rappelons que, pour une mosaïque de Poisson 3D, nous avons (cf. chapitre précédent) :

$$\begin{aligned} G &= \frac{1}{6} \\ \zeta_2 &= \phi_2 + \frac{(1 - 2\phi_2)(9G - 1)}{2} \end{aligned}$$

Pour les faibles valeurs de  $\phi_2$  considérées,  $\zeta_2$  a un comportement affine en  $\phi_2$ . Mais le paramètre de Milton  $\zeta_2$  présente des différences importantes entre le modèle mosaïque de Poisson et booléen de sphères (facteur 5), d'où l'intérêt de regrouper ces deux modèles au sein



d'un modèle hiérarchique. Cet exemple n'est qu'une illustration du modèle hiérarchique, qui permet en fait de modéliser des structures aussi diverses que des polycristaux, des matériaux impénétrables...

Dans le tableau 7, nous remarquons que la valeur de  $\zeta_2$  du matériau hiérarchique est très proche de celle du matériau booléen de sphère. La différence entre modèle hiérarchique et booléen devient nulle pour la fraction volumique  $\phi_2=0,08$ . Nous ne calculons pas  $\zeta_2$  pour  $\phi_2>0,08$  (même si le calcul théorique peut être mené pour des fractions volumiques supérieures) car il s'agit de la fraction volumique expérimentale de saturation. Le modèle booléen constitue donc un optimum.

Ce résultat, au premier abord surprenant, peut s'expliquer : le regroupement de sphères dans une région de l'espace (les cellules de forte densité) augmente le seuil de percolation, ce qui explique la valeur de  $\zeta_2$ , donc des bornes hiérarchiques, inférieure aux bornes booléennes ; les deux valeurs sont très proches, car les zones de forte concentration sont de concentration relativement faible en valeur absolue (8 %). Attachons-nous dans la section suivante à utiliser ces résultats et à comparer théorie et expérience.

| Modèle    |          | Mosaïque (1) | Booléen (2) | Hiérarchique |
|-----------|----------|--------------|-------------|--------------|
| $\phi_2$  |          | Poisson      | Sphères     | (1)+(2)      |
| Volumique | Massique | $\zeta_2$    |             |              |
| 0,00      | 0,00     | 0,250        | 0,0000      | /            |
| 0,01      | 0,02     | 0,255        | 0,0056      | 0,00558      |
| 0,02      | 0,04     | 0,260        | 0,0112      | 0,01119      |
| 0,03      | 0,05     | 0,265        | 0,0168      | 0,01679      |
| 0,04      | 0,07     | 0,270        | 0,0224      | 0,0224       |
| 0,05      | 0,09     | 0,275        | 0,0280      | 0,0280       |
| 0,06      | 0,10     | 0,280        | 0,0336      | 0,0336       |
| 0,07      | 0,12     | 0,285        | 0,0392      | 0,0392       |
| 0,08      | 0,14     | 0,290        | 0,0448      | 0,0448       |

**Tableau 7.** Pour un modèle hiérarchique mosaïque poissonienne / schéma booléen de sphères, évolution du paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction volumique et massique de charge  $\phi_2$ .

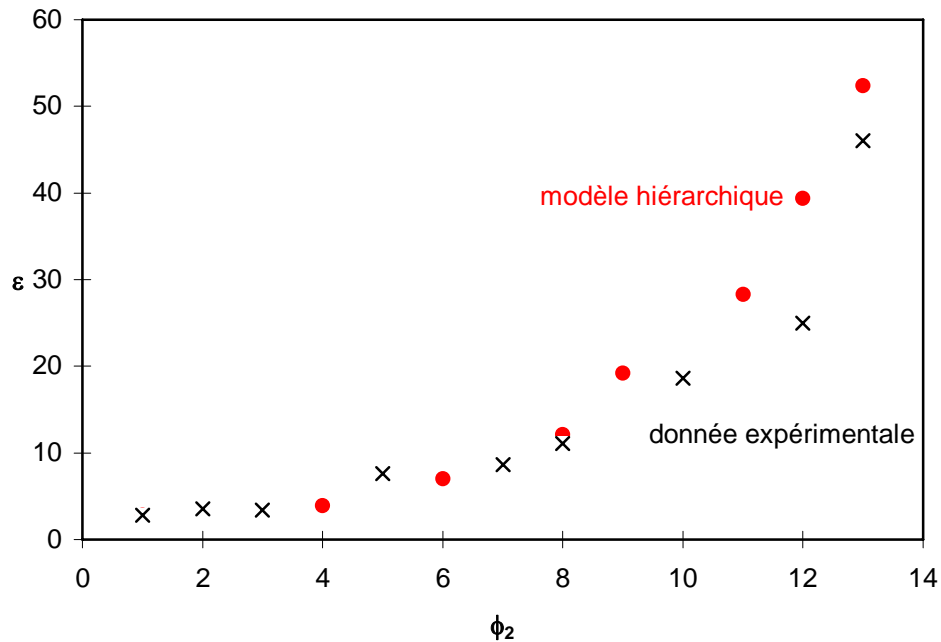
## CONCLUSION

Nous pouvons maintenant comparer notre modèle avec les résultats expérimentaux. En utilisant le tableau 7 de la section précédente, nous pouvons calculer les bornes d'ordre 3 du modèle hiérarchique. Pour cela nous prenons  $\varepsilon_1=2,8$  (permittivité de la résine époxy) et  $\varepsilon_2=9000$  (partie réelle de la permittivité du noir de carbone, obtenue par ajustement). Sur la figure 40, seule la borne supérieure est représentée. La borne inférieure est quasi horizontale et vaut 2,8. Une courbe expérimentale de la permittivité réelle est aussi tracée, correspondant à la fréquence de 8 GHz.

Nous observons sur ce cas précis les limites de la théorie utilisée. Malgré une modélisation relativement avancée, un modèle de matériau à plusieurs échelles, très rarement utilisé auparavant, les bornes supérieure et inférieure sont espacées. Cela est principalement



dû au "contraste" très élevé (rapport permittivité du carbone sur permittivité de la matrice supérieur à 3000). Si les valeurs expérimentales sont effectivement encadrées par le modèle, il en est probablement de même d'autres matériaux.



**Figure 40.** Comparaison de la permittivité réelle  $\epsilon$  entre modélisation (points) et expérience (croix, fréquence de 8 GHz) en fonction de la fraction massique de charge  $\phi_2$ .

L'ordre trois du développement des lois statistiques de changement d'échelle est adapté à des contrastes de permittivité entre phases de quelques centaines pour des matériaux 2D (ou plusieurs dizaines pour des matériaux 3D, les bornes étant plus resserrées à 2D). Pour traiter des cas de contrastes plus élevés, il semble nécessaire de développer les bornes d'ordre supérieur. Mais les fonctions de corrélation à l'ordre 5 ne sont connues que pour quelques rares matériaux. Mais ces lois restent utiles pour comparer et classer, a priori, des microstructures entre elles.



## CONCLUSION

Cette partie présente de manière synthétique et, espérons le, accessible, quelques résultats obtenus ces trente dernières années, dans le domaine des prévisions des propriétés diélectriques des matériaux aléatoires.

Le traitement perturbatif et variationnel présente le type de mesure à effectuer sur les matériaux : toutes ces théories reposent sur le calcul des fonctions de corrélation du matériau. Dans la dernière partie, les calculs sont partiellement menés aux premiers ordres, puis totalement pour trois grandes classes de matériaux, mosaïques (dont les feuilles mortes) et booléens, pour des « inclusions particulières ». Ce résumé peut indiquer le niveau de difficulté de la méthode, mais aussi sa puissance et ses limites. Son intérêt principal réside dans la comparaison de différents matériaux. Sans cette approche, il est délicat de comparer les propriétés respectives d'un matériau booléen de rectangles aléatoires et des feuilles mortes de polyèdres poissoniens. Mais cette approche, limitée aux fonctions de corrélation d'ordre 3, n'est manifestement pas suffisante, par exemple comparer des feuilles mortes de rectangles aléatoires et de rectangle d'élongation 3 ! N'existe-t-il pas de série convergeant plus rapidement que celle adoptée, c'est-à-dire la description ponctuelle d'un phénomène volumique ? Les protagonistes des lois des milieux effectifs en développement (X-RS, Mc Lachlan...), ont choisi une voie pragmatique : quels sont les paramètres physiques accessibles intervenant, par ordre décroissant d'importance dans les propriétés d'un composite biphasé ? De façon évidente les propriétés de chaque phase ( $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ) et les fractions volumiques de chaque phase ( $\phi_1$ ,  $\phi_2$ ), puis la forme des inclusions (anisotropie ou paramètre d'élongation), et leur répartition (distance entre inclusions, seuil de percolation ou entropie) puis la variation à ces paramètres (écart-type, état de contact, surface spécifique, fonction de répartition...) interviennent dans les propriétés des composites.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Powell  
The volume internal to three intersecting hard spheres  
Atomic Energy Research Establishment, Harwell, 1963, Pages 591-592  
*Formules donnant le volume de l'intersection de trois sphères*
- [2] Pascal Louis  
Etude de la dispersion de particules de carbone dans une matrice polymère  
Aérospatiale, Atlanta 1994, 126 pages  
*Etude de la dispersion de particules de carbone sphériques dans une matrice polymère, analyse d'images, simulation de répartition, fonction de corrélation pour un schéma booléen*
- [3] Ouvrage collectif  
Initiation à la chimie et physico-chimie macromoléculaire  
Groupe Français d'Etude et d'Application des Polymères, Volume 1, Strasbourg 1978, Pages 41-69  
*Modèles de polymères pour des agrégats linéaires*



- [4] Benoît Mandelbrot  
Les objets fractales, forme, hasard et dimension  
Flammarion, Paris, 1975  
*Introduction des fractales dans le monde de la physique*
- [5] Benoît Mandelbrot  
The fractal geometry of nature  
W.H. Freeman, San Francisco, 1983  
*De très belles représentations de fractales*
- [6] Rémi Jullien  
Les phénomènes d'agrégation et les agrégats fractals  
Annales Télécommunications, Volume 41 Numéro 7-8, 1986, Pages 343-372  
*Des cascades de fractales*
- [7] B. Ripley  
Statistical simulation  
John Wiley & Sons, Chichester 1983  
*Méthodes de simulation numérique des processus poissoniens*
- [8] M. P. Quine & D. F. Watson  
Radial simulation of n-dimensional Poisson processes  
JAP, Numéro 21, 1984, Pages 548-557  
*Méthodes de simulation numérique des processus poissoniens*
- [9] D. Cooper  
Random sequential packing simulation in three dimensions for spheres  
The American Physical Society, Physical Review  
Volume 38 Numéro 1, 1988, Pages 522-524
- [10] D. Stoyan, W. Kendall & J. Mecke  
Stochastic geometry and its applications  
John Wiley & Sons, Berlin 1987, Chapitres 2, 8, 10, 11  
*Processus de Poisson, polyèdres poissoniens...*
- [11] A. C. Atkinson  
The computer generation of Poisson random variable  
Applied Statistics, Numéro 28, 1979, Pages 29-35  
*Méthodes de simulation numérique des processus poissoniens*
- [12] D. R. Brillinger  
Comparative aspects of the study of ordinary time series and point processes  
In Development in Statistics I, Academic Press, New York 1978, Pages 227-320
- [13] D. L. Snyder  
Random point process  
John Wiley & Sons, New-York 1975



- [14] A. F. Karr  
Point processes and their statistical inferences  
Dekker, New-York 1985
- [15] Yu Kutoyants  
Parameter estimation for stochastic processes  
Heldermann, Berlin 1984
- [16] Anthony Le Coënt & Dominique Jeulin  
Bounds of effective physical properties for random polygons composites  
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, en préparation  
*Propriétés diélectriques de matériaux bidimensionnels construits à partir de polygones*
- [17] Christian Lantuéjoul  
Les ensembles aléatoires  
Cours du Centre de Géostatistique C, ENSMP, Numéro 149, Fontainebleau 1993, 37 pages  
*Ensembles fermés aléatoires, schéma booléen et polyèdres poissoniens*
- [18] R. Miles  
Random polygons determined by random lines in a plane  
Proc nat Acad. Science, Numéro 52, 1964, Pages 901-907 & 1157-1160  
*Polyèdres poissoniens, mosaïque poissonienne*
- [19] Georges Matheron  
Ensembles fermés aléatoires, ensembles semi-markoviens et polyèdres poissoniens  
Advances in Applied Probability, Volume 4 Numéro 3, Décembre 1972, Pages 508-541  
*Polyèdres de Poisson et volumes reliés*
- [20] Dominique Jeulin  
Modèles morphologiques de structures aléatoires et de changement d'échelle  
Thèse d'Etat Sciences Physiques, Caen 1991, 261 pages  
*Modèles de structures aléatoires et changement d'échelle (rupture, gaz sur réseau...)*
- [21] Dominique Jeulin  
Morphological models of random structures  
C.R.C. press, en préparation  
*Ouvrage complet sur de nombreux modèles de structures aléatoires et leurs propriétés*
- [22] Melvin Miller  
Bounds for effective electrical, thermal and magnetic properties of heterogeneous materials  
Journal of Mathematical Physics, Volume 10 Numéro 11, 1969, Pages 1988-2004  
*Bornes d'ordre trois pour un matériau mosaïque (sphéroïdes)*





- [23] Georges Matheron  
Elements pour une théorie des milieux poreux  
Masson, Paris 1967, 164 pages  
*Approche statistique de la perméabilité d'un milieu poreux*
- [24] E. Gilbert  
Ann. Math. Statist  
Numéro 33, Page 958  
*Cellules et mosaïque de Voronoï et de Johnson & Mehl*
- [25] W. Johnson & R. Mehl  
Trans AIME  
Volume 135, 1939, Page 416  
*Cellules et mosaïque de Johnson & Mehl*
- [26] Georges Matheron  
Composition des perméabilités en milieu poreux hétérogène : critique de la règle de pondération géométrique  
Revue de l'Institut Français du Pétrole et Annales des Combustibles Liquides, Volume 23 Numéro 2, Février 1968, Pages 201-218  
*Mots croisés aléatoires, mosaïque de Poisson 2D*
- [27] Motoo Hori  
Statistical theory of effective electrical properties of random heterogeneous materials  
Journal of Mathematical Physics, Volume 14, 14,15, 16, 16, 18 Numéro 4, 12, 12, 2, 9, 3, Avril 1973 - Décembre 1978  
*Théorie statistique des lois de changement d'échelle diélectriques, applicable à un milieu macroscopiquement anisotrope. Formulation un peu compliquée.*
- [28] Zvi Hashin & S. Shtrikman  
A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials  
Journal of Applied Physics, Volume 33 Numéro 10, Octobre 1962, Pages 3125-3131  
*Encadrement plus fin que Wiener, dans le cas d'un matériau isotrope*
- [29] Graeme Milton  
Bounds on the elastic and transport properties of two-component composites  
Journal of Mechanical Physic Solids, Volume 30 Numéro 3, 1982, Pages 177-191  
*Expression des bornes inférieure et supérieure à l'ordre 4, disponibles pour un matériau isotrope et à deux dimensions*
- [30] Georges Matheron  
Génèse et signification énergétique de la loi de Darcy  
Revue de l'Institut Français du Pétrole et Annales des Combustibles liquides, Volume 21 Numéro 11, Novembre 1966, Pages 1697-1706  
*Génèse, du micro au macroscopique et signification énergétique des perméabilités*



- [31] Georges Matheron  
Composition des perméabilités en milieu poreux hétérogène, méthode de Schwydlar et règles de pondération  
Revue de l'Institut Français du Pétrole et Annales des Combustibles liquides, Volume 23 Numéro 3, Mars 1967, Pages 443-466  
Ecoulements macroscopiquement uniformes, non uniformes et écoulements radiaux
- [32] Stephen Wolfram  
Mathematica: a system for doing mathematics by computer  
Addison Wesley Publishing Company, 1992, 961 pages  
*Guide de l'utilisation du logiciel Mathématica*
- [33] M. Elsayed & J. Mc Coy  
Effect of fiber positioning on the effective physical properties of composite materials  
Journal of Composite Materials, Numéro 7, 1973, Pages 466-480  
*Bornes d'ordre 5 développées pour un matériaux mosaïque*
- [34] M. Elsayed  
Bounds for effective thermal, electrical and magnetic properties of heterogeneous materials using high order statistical information  
Journal of Mathematical Physics, Volume 15, 1974, Pages 2001-2015  
*Bornes d'ordre 5 développées pour un matériaux mosaïque*
- [35] Alain Bouvier, Michel George & François Le Lionnais  
Dictionnaire des mathématiques  
Puf, Paris 1993, 955 pages  
*Près de 8 000 entrées, liens entre mathématiques pures, appliquées et sciences expérimentales*
- [36] Salvatore Torquato & G. Stell  
Microstructure of two phase random media III. The n-point matrix probability function for fully penetrable spheres  
Journal of Chemical Physics, Volume 79 Numéro 3, Août 1983, Pages 1505-1510  
*Fonctions de corrélation pour un schéma booléen de sphères*
- [37] C. Joslin & G. Stell  
Bounds on the properties of fiber-reinforced composites  
Journal of Applied Physics, Numéro 60, 1986, Pages 1607-1610  
*Bornes d'ordre 3 pour un booléen de disques*
- [38] P. Smith & Salvatore Torquato  
Computer simulation results for bounds on the effective conductivity of composite media  
Journal of Applied Physics, Volume 65 Numéro 3, Février 1989, Pages 893-900  
*Bornes d'ordre 3 et 4 pour un matériaux 2D de disques partiellement pénétrables*



- [39] G. Babos & D. Chassapis  
The calculation of the effective values of physical properties for random composites with circular inclusions  
Journal of Phys. Chem. Solids, Volume 51 Numéro 3, 1990, Pages 209-215  
*Conductivité bidimensionnelle à l'ordre 3 pour des inclusions circulaires monodisperses*
- [40] J. Berryman  
Random close packing of hard spheres and disks  
Physical Review A, Numéro 27, 1983, Pages 1053-1061  
*Détermination des seuils de percolation de matériaux booléens*
- [41] Sang Bub Lee & Salvatore Torquato  
Monte Carlo study of correlated continuum percolation: universality and percolation thresholds  
Physical Review A, Volume 41 Numéro 10, 1990, Pages 5338-5343  
*Méthodes numériques et seuil de percolation pour un matériau booléen de disques*
- [42] Dominique Jeulin  
Modèles de structures aléatoires  
Examen du D.E.A. de Géostatistique, E.N.S.M.P., Fontainebleau 1993, Pages 4-5  
*Un modèle hiérarchique schéma booléen sur une partition aléatoire stationnaire de l'espace*
- [43] Dominique Jeulin & Anthony Le Coënt  
Morphological modeling of random composites  
Proceedings of 8<sup>th</sup> International Symposium, 11-16 Juin 1995, Varna, Bulgarie, Editeur K.Z. Markov, World Scientific Publishing Company, 1996, Pages 199-206  
*Les développements récents dans la modélisation de structures morphologiques, en particulier des schémas hiérarchiques optimisés*
- [44] Anthony Le Coënt  
Etude microstructurale et modélisation physique de matériaux composite à agrégats  
Rapport d'Avancement N°1, 2, 3, 4 & 5, E.N.S.M.P., Fontainebleau 1992, 271 pages  
*Une première approche*
- [45] T. Shermerger, A. Dikarev & E. Kruglyakova  
Complex permittivity for an ideal dielectric of stochastic structure  
Physic Stat. Sol. B, Numéro 168, 1991, Pages 611-616
- [46] John Willis  
Wave motion: Variational principles and operator equations for electromagnetic waves in inhomogeneous media  
Numéro 6, North Holland Publisher, Amsterdam 1984, Pages 127-139  
*Etude statistique de la propagation d'ondes*



- [47] Kalman Shulgasser  
On the conductivity of fiber reinforced materials  
 Journal of Mathematical Physics, Volume 17 Numéro 3, 1976, Pages 382-387  
*Approche statistique de la conductivité thermique d'un matériau composite*
- [48] Georges Matheron  
Quelques inégalités pour la perméabilité effective d'un milieu poreux hétérogène  
 Cahier de Géostatistique, Numéro 3, Fontainebleau 1993, Pages 1-20  
*Inégalités sur les dérivées partielles, bornes de Matheron 2D pour une mosaïque*
- [49] J.-L. Armand, K. Lurie & A. Cherkaev  
Optimal control theory and structural design  
 in New Directions in Optimum Structural Design  
 Editeur E. Atrek, Wiley, Interscience, New York 1984, Page 211

## LEGENDE

- Figure 1.** Inclusion sphéroïde de paramètre d'élongation (rapport grand axe/petit axe) égal à 2.
- Figure 2.** Agrégat polymère ; chaque particule formant l'agrégat (excepté les deux extrémités) possède une coordinence de deux.
- Figure 3.** Représentation schématisée d'un agrégat fractal.
- Figure 4.** Représentation schématisée d'une répartition poissonnienne (*aléatoire*) de points à 3D.
- Figure 5.** Construction d'un rectangle aléatoire 2D.
- Figure 6.** Paramétrisation d'un réseau d'hyperplans poissonniens.
- Figure 7.** Construction de polygone aléatoire 2D.
- Figure 8a.** Mosaïque multiphasé de figures géométriques.
- Figure 8b.** Exemple de matériau mosaïque biphasé symétrique.
- Figure 9a.** Feuilles mortes symétriques multicolores (52 couleurs) de cartes à jouer.
- Figure 9b.** Feuilles mortes symétriques bicouleurs de flèches.
- Figure 10a.** Schéma booléen de chats 2D.
- Figure 10b.** Schéma booléen de cônes.
- Figure 11.** Matériau de type "sphère dure" de chats monodisperses.
- Figure 12a.** Matériau complètement aléatoire.
- Figure 12b** Matériau multiphasé complètement aléatoire.
- Figure 13.** Schéma de construction d'une mosaïque poissonnienne 2D.
- Figure 14.** Mosaïque de polyèdres de Poisson, influence de la dimension de l'espace (1, 2, 3 &  $\infty$ ) sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ ,  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .
- Figure 15.** Construction de mots croisés aléatoires 2D.
- Figure 16.** Mosaïque de carré 2D, influence de l'ordre (1, 2, 3 & 4) sur les bornes, en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ ,  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .
- Figure 17.** Construction d'une mosaïque de carrés 2D
- Figure 18.** Exemple de construction de mosaïque de mots croisés aléatoires.
- Figure 19.** Mosaïque biphasée de disques.
- Figure 20.** Mosaïque de sphéroïde 3D, influence de l'anisotropie des inclusions ( $L=0, 1, \infty$ ) sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ ,  $\varepsilon_1=1$ ,  $\varepsilon_2=100$ .
- Figure 21.** Construction de la Baderne d'Apollonius de Perge.



- Figure 22a.** Mosaïque 2D, influence des cellules sur G.
- Figure 22b.** Mosaïque 3D, influence des cellules sur G.
- Figure 23a.** Pour des carrés, des disques, des polygones ou des aiguilles (ellipses très allongées), paramètre de Milton  $\zeta_2(\phi_2)$  fonction de la mosaïque 2D.
- Figure 23b.** Pour des sphères, des polyèdres ou des aiguilles (ellipsoïdes très allongées), paramètre de Milton  $\zeta_2(\phi_2)$  fonction de la mosaïque 3D.
- Figure 24.** Feuilles mortes biphasées de rectangles aléatoirement orientés de rapport d'élongation 10.
- Figure 25.** Feuilles mortes de rectangles 2D, influence du rapport  $L$ =longueur/largeur (1, 2 & 10) sur les bornes d'ordre 4.
- Figure 26.** Construction de feuilles mortes biphasées de polygones poissoniens 2D.
- Figure 27.** Feuilles mortes 2D, influence des inclusions sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ ,  $\epsilon_1=1$ ,  $\epsilon_2=100$ .
- Figure 28.** Feuilles mortes biphasées de disques 2D.
- Figure 29.** Construction d'un schéma booléen de carrés monodisperses aléatoirement orientés.
- Figure 30.** Construction d'un schéma booléen de polygones poissoniens 2D.
- Figure 31.** Schéma booléen 2D, influence des inclusions (disque, polyèdre, carré) sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .
- Figure 32.** Schéma booléen de disques 2D.
- Figure 33.** Matériau 3D, influence de la distribution : mosaïque de polyèdre, booléen de sphères avec  $\epsilon_{\text{sphère}} < \epsilon_{\text{matrice}}$  et  $\epsilon_{\text{sphère}} > \epsilon_{\text{matrice}}$ .
- Figure 34.** Schéma booléen 2D, influence des inclusions sur  $\zeta_2(\phi_2)$ .
- Figure 35a.** Sphères dures (impénétrables) monodisperses.
- Figure 35b.** Sphères dures (impénétrables) bidisperses.
- Figure 36a.** Disques durs (impénétrables) 2D, influence de la répartition en taille (monodisperse, bidisperse & polydisperse) sur le paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction surfacique de charge  $\phi_2$ .
- Figure 36b.** Sphères dures (impénétrables) 3D, influence de la répartition en taille (monodisperse, bidisperse & polydisperse) sur le paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .
- Figure 37a.** Disques durs (impénétrables) 2D, influence de la dispersion en taille (monodisperse, bidisperse & polydisperse) sur les bornes d'ordre 4, en fonction de la fraction surfacique de charge  $\phi_2$ .
- Figure 37b.** Sphères dures (impénétrables) 3D, influence de la dispersion en taille (monodisperse, bidisperse & polydisperse) sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .
- Figure 38a.** Construction d'un matériau hiérarchique.
- Figure 38b.** Un autre exemple de matériau hiérarchique.
- Figure 39.** Construction d'un matériau hiérarchique à deux échelles très séparées : mosaïque poissonienne / schéma booléen de sphères.
- Figure 40.** Comparaison de la permittivité  $\epsilon$  entre modélisation et expérience en fonction de la fraction massique de charge  $\phi_2$ .

**Tableau 1.** Paramètre de Miller G, fonction du paramètre d'élongation L ( $1 \leq L \leq 200$ ), pour une mosaïque de rectangles.

**Tableau 2.** Paramètre de Miller G, fonction du paramètre d'élongation L ( $1 \leq L \leq 200$ ), pour un matériau feuilles mortes de rectangles.



**Tableau 3.** Pour un schéma booléen de carrés monodisperses uniformément orientés, évolution du paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .

**Tableau 4.** Pour un schéma booléen de rectangles poissonniens aléatoirement orientés, évolution du paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .

**Tableau 5.** Pour un schéma booléen de polyèdres poissonniens, évolution du paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .

**Tableau 6.** Pour un schéma booléen de sphères monodisperses à 2 et 3D, évolution du paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction surfacique ou volumique de charge  $\phi_2$ .

**Tableau 7.** Pour un modèle hiérarchique mosaïque poissonnienne / schéma booléen de sphères, évolution du paramètre de Milton  $\zeta_2$ , en fonction de la fraction volumique de charge  $\phi_2$ .



## **CONCLUSION GENERALE**

Nous voici à la fin de ce document. Effectuons donc, comme il est d'usage, un résumé des résultats qui viennent d'être présentés, et proposons les perspectives et extensions qui en découlent.

Nous avons présenté dans ce travail de thèse une méthode complète de compréhension des propriétés de composites diélectriques : l'élaboration des matériaux, les mesures physiques, et les observations microstructurales du composite puis leur traitement quantitatif grâce à l'analyse d'images ; ensuite, les lois de changement d'échelle permettent d'introduire la microgéométrie du matériau dans des lois de comportement. Ces lois sont utilisées sur de nouveaux modèles simples de matériau, puis sur un modèle hiérarchique, adapté à la structure de notre composite.

Dans la première partie, nous avons réalisé, après plusieurs essais, différentes éprouvettes de composite (matrice époxy et charge noir de carbone), avec différents taux de charge (jusqu'à saturation). Les mesures de ces échantillons (principalement permittivité pour les hyperfréquences, en cellule coaxiale) situent le niveau des propriétés macroscopiques. L'observation par microscopie électronique à transmission de la charge seule à une échelle nanométrique nous indique que le noir de carbone est composé d'agrégats formés de sphérules turbostratiques de 30 nm de diamètre moyen. L'observation du composite (préparé en lame mince), aussi par M.E.T., nous indique que la dispersion de noir de carbone au sein de la matrice n'est pas parfaitement homogène. Ces observations qualitatives sont ensuite quantifiées par analyse d'images.

La seconde partie, essentiellement bibliographique, analyse les lois de changement d'échelle. L'accent est mis sur les lois statistiques de changement d'échelle. Elles reposent sur une approche perturbative des champs, dans l'approximation quasi statique, couplée à une approche variationnelle minimisant l'énergie. Les résultats sont d'autant plus précis que l'ordre de perturbation est élevé, mais les calculs sont aussi plus complexes. Des informations concernant la microstructure des matériaux à modéliser sont introduites grâce aux fonctions de corrélation. L'aide d'outils informatiques peut être précieuse dans le cas d'équations un peu compliquées.

Enfin dans la dernière partie, nous appliquons ces lois statistiques de changement d'échelle à toute une gamme de matériaux modèles (mosaïques, feuilles mortes, booléens) aux inclusions variées (polyèdres poissonniens, rectangles aléatoires, sphères...). Cette approche permet de classer les propriétés macroscopiques de composites en fonction de la forme et la répartition des inclusions. Enfin un modèle de matériau adapté à notre composite est présenté, un matériau hiérarchique. Le calcul est mené sur ce modèle à plusieurs échelles.

Le lecteur intéressé aux extensions possibles pourra lire [46, 47, 48 & 49], pour un traitement des permittivités complexes (mais nécessitant un autre type de développement) ou pour une méthode originale de M. Matheron (permettant en particulier de retrouver les bornes d'Hashin et Shtrikman de façon simple), ou pour une approche concernant d'autres domaines de la physique (élasticité...).

« Dans le déchirement de la lumière de son propulseur à photons,  
le vaisseau intersidéral, quittant l'orbite de la planète Vinéa,  
mettait le cap sur l'infini de l'espace. »

ROGER LELOUP

La lumière d'Ixo





# ANNEXES

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| PRESENTATION                   | 179 |
| I. CARACTERISTIQUES TECHNIQUES | 179 |
| I.1. MATERIAUX                 |     |
| I.2. MATERIELS                 |     |
| II. BIBLIOGRAPHIE GENERALE     | 187 |
| II.1. OUTILS                   |     |
| II.2. MATERIAUX                |     |
| II.3. THEORIES                 |     |
| III. APPENDICE                 | 208 |
| III.1. RESUME ILLUSTRE         |     |
| III.2. NOMENCLATURE            |     |
| III.3. SOMMAIRE GENERAL        |     |
| COPYRIGHT                      | 224 |
| NOTES                          | 226 |





## PRESENTATION

**D**ans cette dernière partie, nous présentons les caractéristiques techniques (matériaux, résine, charge, solvant et dispersants, et matériels, analyse d'image, microscopie, ultrason, granulomètre, mesures hyperfréquences), une bibliographie générale thématique (outils, matériaux et théories) par ordre alphabétique des noms d'auteurs, comportant 388 références, un résumé illustrant dans un résumé de 20 transparents la recherche effectuée, le lexique et les notations utilisées, ainsi que le sommaire général.

## I. CARACTERISTIQUES TECHNIQUES

### I.1. MATERIAUX

#### **Résine**

|                                       |                                    |            |
|---------------------------------------|------------------------------------|------------|
| • époxy                               | E.P.                               | 1043 ISO   |
| • résine                              | Ciba-Geigy                         | CY1301GB   |
| • durcisseur                          | Ciba-Geigy                         | HY1300GB   |
| • densité résine                      | 1119 kg.m <sup>-3</sup>            | D0792 ASTM |
| • densité durcisseur                  | 1000 kg.m <sup>-3</sup>            | D0792 ASTM |
| • densité Araldite                    | 1089 kg.m <sup>-3</sup>            | D0792 ASTM |
| • rupture en traction                 | 3,5-92 MN.m <sup>-2</sup>          | D0638 ASTM |
| • rupture en flexion                  | 35-231 MN.m <sup>-2</sup>          | D0790 ASTM |
| • module de traction                  | 2500 Mpa                           |            |
| • module de flexion                   | 2450 MN.m <sup>-2</sup>            |            |
| • compression                         | 17,5-269 MN.m <sup>-2</sup>        | D0695 ASTM |
| • allongement à la rupture            | 3-5 kg                             |            |
| • dureté                              | 50-90 D                            | D0785 ASTM |
| • résilience                          | 3,5-5 kg                           |            |
| • coefficient de dilatation thermique | 5.10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup> |            |
| • agent de démoulage                  | QZ11                               | Ciba-Geigy |

#### **Charge**

|                                |                         |            |
|--------------------------------|-------------------------|------------|
| • noir de carbone              | N.C.                    | 1043 ISO   |
| • type                         | A.C.E.T. en perles      |            |
| • résidu à la calcination      | 0,5 %                   | D1506 ASTM |
| • résidu au tamis selon Mocker | 0,003 %                 | D1514 ASTM |
| • matières volatiles           | 0,7 %                   |            |
| • humidité                     | 0,5 %                   | D1509 ASTM |
| • adsorption D.B.P.            | 5,1 l.kg <sup>-1</sup>  | D2414 ASTM |
| • adsorption d'iode            | 1 kg.kg <sup>-1</sup>   | D1510 ASTM |
| • pH                           | 7                       | D1512 ASTM |
| • densité apparente            | 125 kg.m <sup>-3</sup>  |            |
| • densité réelle sans dégazage | 1980 kg.m <sup>-3</sup> | D0792 ASTM |
| • densité réelle avec dégazage | 2200 kg.m <sup>-3</sup> |            |



### Solvant

|                         |                                   |
|-------------------------|-----------------------------------|
| • nom commercial        | Acétone rectapur                  |
| • fabricant             | Analyticals                       |
| • titre                 | 99,7 %                            |
| • viscosité dynamique   | $3,2 \cdot 10^{-4}$ Pa.s          |
| • densité               | $800 \text{ kg.m}^{-3}$           |
| • tension superficielle | $2,4 \cdot 10^3 \text{ N.m}^{-1}$ |

### Dispersants

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Mouillant               | Linoléate de sodium (sodium linoleate)  |
| Liquide de suspension   | eau   |
| Quantité                | $<1 \text{ g.l}^{-1}$   |
| Formule brute           | $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2\text{Na}$   |
| Formule semi-développée | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{Na}$ |
| Poids molaire           | $302,44 \text{ g.mol}^{-1}$   |
| Température de fusion   | $230^\circ\text{C}$   |
| Fabricant               | Sigma chemical company  |
| Prix approximatif       | 189 kff.kg-1  |

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Mouillant             | Acide tannique (tannic acid)              |
| Liquide de suspension | eau, alcool, ether                        |
| Quantité              | $<1 \text{ g.l}^{-1}$                     |
| Formule brute         | $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ |
| Poids molaire         | $1701,23 \text{ g.mol}^{-1}$              |
| Température de fusion | $218^\circ\text{C}$                       |
| Fabricant             | Merck                                     |
| Prix approximatif     | 300 ff.kg-1                               |

|                         |  |
|-------------------------|--|
| Mouillant               | Diocyle sulfosuccinate (dioctyl sulfosuccinate)  |
| Liquide de suspension   | eau, étanol, perchloroéthylène, tetrachlorométhane   |
| Quantité                | $<10 \text{ g.l}^{-1}$   |
| Formule brute           | $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{O}_7\text{SNa}$   |
| Formule semi-développée | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ |
| Poids molaire           | $444,55 \text{ g.mol}^{-1}$  |
| T fusion                | $175^\circ\text{C}$  |
| T décomposition         | $>220^\circ\text{C}$   |
| pH                      | 5-7  |
| Toxicité                | Irritant   |
| Fabricant               | Sigma chemical company   |
| Prix approximatif       | 450 ff.kg-1  |

|                       |  |
|-----------------------|--|
| Mouillant             | Petro dispersant 98                                  |
| Liquide de suspension | eau, alcool de faible poids molaire, solvant polaire |
| Quantité              | en combinaison avec d'autres dispersants             |
| Formule brute         | Alkyl naphthalene sulfonate                          |



|                 |        |
|-----------------|--------|
| T décomposition | >99°C  |
| pH              | 7,5-10 |
| Fabricant       | Witco  |

## I.2. MATERIELS

### Analyse d'images

Caractéristiques des images numérisées :

- trame carrée, 512X512 pixels
- couleurs 256 niveaux de gris
- élément structurant carré, 3X3 pixels

### Microscopie

Cuve à ultrasons *Bransonic 220* :

- fréquence 45 kHz

Sonificateur *Sonics & Materials* :

- fréquence 20 kHz
- puissance 600 W

Granulomètre *Cilas HR850* :

- gamme 0,1-600  $\mu\text{m}$
- liquide porteur eau-alcool

Cuve à ultrasons du granulomètre :

- fréquence 20 kHz
- puissance faible

Grille de microscopie électronique en cuivre :

- diamètre 3 mm
- mailles 400 mailles carrées recouverte de *Formvar*

Polymère conducteur *Formvar Taab* :

- nature polyvinylformaldéhyde
- solvant chloroforme
- épaisseur 1 nm

Microscope *Philips EM430* :

- champ clair
- défocalisation -5F6
- tension 300 kV
- tilt  $-45^\circ < \theta < 45^\circ$
- métallisation or-palladium 5 nm

Polissage :

- drap 0,5  $\mu\text{m}$

Pour toutes les valeurs T = 293 K

### Microscopie électronique à balayage

Plusieurs observations ont été menées, à l'extérieur du laboratoire, sur différents microscopes à balayage :

- microscope électronique à balayage de 30 kV *Philips PSEM 501* ; réalisation et utilisation d'un porte échantillon en béryllium (élément absorbant, plus léger que le carbone) ; observation sous



différentes conditions expérimentales (contraste topographique, chimique & cristallographique, tension d'accélération). Les images obtenues par M.E.B. sont de qualité moyenne et utilisables pour des faibles grossissements ( $\times 1\ 000$ ).

- un microscope ABT DS 701 avec une cathode  $\text{LaB}_6$  (Topcon), équipé d'un objectif à immersion (top stage). L'échantillon est introduit au niveau de la lentille objectif, à l'endroit où le faisceau est le mieux focalisé, ce qui permet d'obtenir une résolution théorique élevée, mais impose des échantillons de plus petite taille ( $\varnothing < 7\text{ mm}$ ). Les clichés diffèrent sensiblement des clichés obtenus par microscopie à balayage conventionnelle, en particulier, l'effet d'ombrage, soulignant le relief est moins présent.
- un microscope Jeol JSM 6400 (E.T.C.A.), équipé d'un canon à effet de champ, permettant d'obtenir des images de bonne qualité, même à basse tension (quelques kV), permettant donc l'observation de spécimens faiblement conducteurs.

Si pour les deux types d'observations les détecteurs d'électrons secondaires ont été utilisés, différentes conditions expérimentales ont été mises en œuvre (tension d'accélération, grossissement, métallisation, position des détecteurs...). Le même échantillon a été observé par les deux méthodes.

Le matériau a été poli mécaniquement, puis la surface a été brûlée par un chalumeau à pointe fine, en régime réducteur. La surface du matériau présente trois zones distinctes. Une zone apparemment intacte, une zone intermédiaire fondue, présentant un poli optique de bonne qualité, et une zone fortement endommagée, où des cratères de combustion apparaissent. Les photographies ont été prises dans les deux premières zones, qui, à fort grossissement, ne semblent pas présenter de différences majeures.

## Microscopie optique

Les observations sont effectuées sur un microscope Zeiss Axiovert 405M en réflexion, sous différentes conditions expérimentales (champ clair ou sombre, lame 1/4 d'onde, polariseur-analyseur, tableau 1). Les composites doivent posséder un bon état de surface, les surfaces d'investigation sont de dimensions beaucoup plus importantes que par microscopie électronique, des rayures ( $> 1\ \mu\text{m}$ ) noient le signal. Le grossissement accessible est inférieur à 2000.

Le polissage est effectué en utilisant des draps de polissage de plus en plus fins (de 15 à  $1\ \mu\text{m}$ , vitesse de rotation  $300\ \text{tr.mn}^{-1}$ ), avec un lubrifiant diamant. Dans de bonnes conditions, le polissage optique d'un échantillon dure plusieurs heures. L'aspect mécanique et répétitif en fait un travail pénible, mais néanmoins nécessaire.

Les constituants de la résine ont une durée de vie limitée. En vieillissant, le durcisseur s'épaissit et s'opacifie. La résine se sépare de son solvant. Après polymérisation, la résine est opaque et de couleur orangée. La polymérisation est partielle et pailletée, ce qui ne permet pas un polissage de qualité.

A faible grossissement, en champ clair, on observe des cavités (cf. première partie). Certaines sont parfaitement sphériques, probablement créées lors de la polymérisation et des dégazages résiduels. D'autres sont allongées, aux parois granuleuses, probablement créées lors du moulage. Enfin, des petites cavités sont dues au polissage, à une fraction de la résine mal polymérisée, à l'arrachage d'amas de charge.

A grossissement plus important, en champ sombre, on observe de nombreux points brillants.



A fort grandissement, avec une lame 1/4 d'onde, on observe des zones au contour haché.

| Lieu              |                      |                           | EDM             | EDM<br>ETCA<br>JEOL     | EDM            |
|-------------------|----------------------|---------------------------|-----------------|-------------------------|----------------|
| Type              |                      |                           | EM430           | PS501<br>6300F<br>6400F | 405M           |
| Matière           | Préparation          | Charge<br>%               | M.E.T.<br>HR... | M.E.B.<br>F...          | M.O.<br>1/4... |
| NC                | dispersion           | 100                       | X               | X                       | X              |
| NC                | non<br>broyé         | 100                       |                 |                         | X              |
| NC +<br>mouillant | dispersion           | 100                       | X               |                         |                |
| NC +<br>résine    | poli +<br>brûlé      | 3                         |                 | X                       |                |
| NC +<br>résine    | coupe<br>fine        | 0 ; 0,01<br>1 ; 3 ; 4 ; 5 | X               |                         |                |
| NC +<br>résine    | carotte<br>microtome | 3 ; 4<br>5                |                 | X                       |                |

**Tableau 1.** Matériaux étudiés et moyens d'observation microscopique (microscopie optique, électronique à balayage et à transmission).

### Ultrasons

On appelle ultrasons les ondes élastiques douées de propriétés quasi optiques (réflexion spéculaire...) dont la fréquence est supérieure à la limite d'audibilité de l'oreille humaine (18 kHz). Les vibrations générées par un transducteur piézo-électrique (électrostriction) sont intensifiées par une sonde plongée dans le liquide. Cette action génère des millions de bulles microscopiques qui se répandent lors de la chute de pression, et explosent lorsque la pression remonte. Ce phénomène de cavitation permet la dissipation d'une énergie considérable au niveau de l'extrémité de la sonde, ce qui produit une agitation des composants présents dans le liquide.

Le sonificateur permet donc de désintégrer ou au contraire de précipiter des particules, de préparer des émulsions, d'homogénéiser des liquides, de dissoudre des composants, d'accélérer des réactions, ou de dégazer des liquides.

On étudie l'évolution du mélange noir de carbone-solution par une mesure d'absorption dans le visible. L'absorption est d'autant plus grande que les agrégats sont mieux individualisés et dispersés. Cette étude nous fournit les résultats suivants :

- la dispersion aux ultrasons est d'autant plus rapide que la solution est moins visqueuse ;
- la dispersion, fonction de la durée de présence aux ultrasons, atteint un maximum, puis décroît lentement, par recalescence des agrégats ;





- lorsque le mélange noir de carbone-solution n'est plus soumis aux ultrasons, le taux d'absorption chute fortement, en l'espace de quelques secondes (regroupement), puis diminue lentement pour s'approcher après quelques jours de la valeur de la solution seule (sédimentation) ;
- à titre indicatif, la solution absorbe d'autant plus que la longueur d'onde se rapproche de celle de l'ultraviolet.

Coefficient d'absorption des ultrasons par des sphères, si les sphères sont petites devant la longueur d'onde des ultrasons :

$$\kappa = \frac{\rho\pi\varnothing^2}{4c} \left( \frac{12\nu}{\varnothing} + 3\sqrt{4\pi fn} \right)$$

avec :

- $\kappa$  absorbance ;
- $\rho$  nombre de sphères par unité de volume ;
- $\nu$  viscosité dynamique ;
- $c$  vitesse des ultrasons dans le fluide ;
- $f$  fréquence ;
- $\varnothing$  diamètre des sphères rigides.

De ces courbes, nous retirons les enseignements suivants :

- le noir de carbone est mélangé au composant le plus fluide de la résine. Pour diminuer la viscosité du mélange, on peut le chauffer ou ajouter un solvant volatil. Pour un résultat équivalent, le temps d'exposition aux ultrasons est alors diminué ;
- il existe un temps d'exposition aux ultrasons optimal (pour le durcisseur considéré, une heure à 30°C) ;
- la prise de la résine pourra s'effectuer le plus rapidement possible, pour éviter la sédimentation : le mélange est chauffé à 100°C pendant une heure, la durée de polymérisation étant une fonction décroissante de la température. En fait, il faut trouver un compromis entre le temps de condensation et la fluidité ;
- les mesures d'absorption sont effectuées à la longueur d'onde pour laquelle le gain de l'appareil est maximum ( $\lambda=500$  nm) ;

### Granulomètre

La lumière issue d'un laser de faible puissance traverse un échantillon du produit à analyser, mis en suspension dans un liquide. Il en résulte une diffraction du faisceau lumineux. La répartition de l'énergie dans la figure de diffraction, observée à l'infini, dépend de la dimension des éléments diffractants. Si tous les éléments sont sphériques, mais de diamètres différents, la figure de diffraction suit une loi d'Airy modifiée. La répartition granulométrique peut être observée à l'aide d'une analyse de la répartition énergétique entre les différentes couronnes matérialisées dans le plan focal image d'un objectif. Pour des particules de la taille de l'ordre de la lumière émise, il est nécessaire d'utiliser la théorie de Mie.



## Principe des mesures hyperfréquences

Afin de mesurer les constantes diélectriques complexes relatives de matériaux isotropes, fonction de la pulsation  $2\pi f$  dans le domaine hyperfréquence :  $\mu_r(f) = \mu_r'(f) + i\mu_r''(f)$  et  $\varepsilon_r(f) = \varepsilon_r'(f) + i\varepsilon_r''(f)$ , l'Aérospatiale dispose d'un matériel suffisamment souple d'utilisation, l'analyseur vectoriel de réseau Hewlett Packard 8510C.

Le logiciel de traitement et stockage des données, et de sorties graphiques tourne sur station de travail graphique H.P. 9000.

L'échantillon à mesurer, (épaisseur  $\varnothing$ , et impédance relative  $Z$ ), est soigneusement introduit dans une ligne ( $Z_0$ ). Reliée à une source et des détecteurs d'hyperfréquences, la mesure (amplitude et phase) de la matrice  $2 \times 2$  de dispersion complexe  $S$ , reliant amplitudes entrantes et sortantes peut être effectuée.

Ces derniers sont reliés aux coefficients de réflexion ( $R$ ) et de transmission ( $T$ ) par les équations suivantes :

$$S_{11}(f) = \frac{(1 - T^2)R}{1 - T^2R^2}$$
$$S_{21}(f) = \frac{(1 - R^2)T}{1 - T^2R^2}$$

Le coefficient de réflexion vaut :

$$R = \frac{Z - Z_0}{Z + Z_0}$$
$$Z = \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}}$$
$$Z_0 = 1.$$

Le coefficient de transmission vaut :

$$T = e^{-i \frac{2\pi f \varnothing}{c} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}}$$

$T$  est déterminé modulo  $2\pi$ , le système d'équations précédent admet donc une infinité de solutions. L'indétermination peut être levée par la mesure automatique de la vitesse de groupe ; mais, sauf en cas de matériaux très épais, d'indice élevé, ou à fréquence élevée, la phase tourne d'un angle inférieur à  $2\pi$  en début de bande.

On dispose de deux lignes de mesure suivant les bandes de mesure :

- cellule coaxiale (mode  $TEM_{00}$ ) ;
- guide d'onde (mode  $TE_{01}$ ).

Un menu permet d'entrer les paramètres suivant :

- bande de fréquence ;
- nombre de mesures ;
- type de mesure (réflexion-réflexion, réflexion-transmission) ;
- épaisseur de l'échantillon ;
- distance plans mesure-calibration.

La forme et la taille de l'échantillon à mesurer dépend du moyen de mesure :



- pour une mesure en cellule coaxiale, l'échantillon est cylindrique, de diamètre intérieur 6,2 mm et de diamètre extérieur 14,25±0,01 mm ;
- pour une mesure en guide d'onde, l'échantillon est parallépipédique, la hauteur et la largeur des échantillons (précision souhaitée 0,01 mm) dépend des bandes de mesure en guide d'onde (tableau 2).

Dans les deux cas, l'épaisseur optimale  $\varnothing$  à une longueur d'onde donnée vaut 1/4 de la longueur d'onde dans le matériau, soit :

$$\varnothing = \frac{1}{4} \operatorname{Re} \left( \frac{\varepsilon_r \mu_r}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2} \right)^{-\frac{1}{2}}$$

pour une cellule coaxiale :

$$\lambda_c = \infty$$

En propagation guidée, pour des fréquences plus élevées que la fréquence de coupure, des modes d'ordres supérieures apparaissent (modes TE<sub>11</sub>...), et pour des fréquences plus faibles, des modes évanescents apparaissent, ce qui nécessiterait un calcul nettement plus compliqué.

| BANDE | FREQUENCE | DIMENSIONS    | $\varnothing$ ( $\varepsilon_r = \mu_r = 1$ ) | $f_c$ |
|-------|-----------|---------------|---|-------|
| UNITE | GHz       | mm X mm       | mm  | GHz   |
| L     | 1,14-1,73 | 165,1 X 82,55 | 108,7-50,89                                   | 0,908 |
| S     | 2,60-3,95 | 72,14 X 34,04 | 47,96-22,31                                   | 2,078 |
| C     | 3,94-5,99 | 47,55 X 22,15 | 31,71-14,71                                   | 3,152 |
| Xb    | 5,38-8,17 | 34,85 X 15,80 | 23,19-10,79                                   | 4,301 |
| X     | 8,20-12,5 | 22,86 X 10,16 | 15,22-7,043                                   | 6,557 |
| Ku    | 11,9-18,0 | 15,80 X 7,899 | 10,43-4,900                                   | 9,487 |
| K     | 17,6-26,5 | 10,67 X 4,318 | 7,069-3,336                                   | 14,05 |
| Ka    | 26,5-40,0 | 7,112 X 3,556 | 4,666-2,205                                   | 21,08 |
| Co    | 0,10-9,50 |               | 749,5-7,889                                   | 0,000 |

**Tableau 2.** Caractéristiques des bandes de mesure hyperfréquence.

Différentes erreurs et incertitudes viennent entacher le résultat :

- erreurs de mesures dues aux instruments (réflexions multiples) ;
- épaisseur de l'échantillon non adaptée à la fréquence de mesure ;
- épaisseur mesurée avec une certaine incertitude ;
- échantillon mal ajusté à la ligne de mesure (gap d'air avec la paroi) ;
- faces de l'échantillon pas parfaitement parallèles.

L'erreur absolue résultant de ces différents points peut être évaluée par un sous programme, de façon à la minimiser et à estimer son ordre de grandeur. En fait, le plus souvent, l'erreur relative est inférieure à quelques pour cents.

Quelques autres moyens de mesure existent pour déterminer les caractéristiques électromagnétiques de matériaux de plus grandes tailles, anisotropes, macroscopiquement hétérogènes, pour de petits angles de perte, ou pour d'autres gammes de fréquences :

- cavité résonnante ;
- chambre anéchoïque ;



- banc en onde libre.



## II. BIBLIOGRAPHIE GENERALE

### II.1. OUTILS

#### Microscopie

- Ouvrage collectif  
Ecole d'été de C.N.R.S., Bombannes 1981 : Microscopie électronique en science des matériaux  
Editions du C.N.R.S.  
Paris 1983, 617 pages
- Ouvrage collectif  
International summer course, Antwerp 1969: Modern diffraction and imaging technique  
Material Science  
North Holland  
Amsterdam 1970, 745 pages
- Ouvrage collectif  
Electron microscopy and microanalysis of crystalline materials  
Applied Science Publishers  
Londres 1979, 240 pages
- L. Brown  
Journal of Physics F Metal Physics  
Volume 11  
1981, Page 1
- C. Colliex, C. Jeanguillaume & C. Mory  
Journal of Ultrastructure Res.  
Numéro 88  
1984, Page 177
- C. Colliex & C. Mory  
Quantitative electron microscopy  
Editeur J. Chapman & A. Craven  
The Scottish Universities Summer Schools  
in Physics  
Volume 25  
1984, Page 149
- C. Colliex & M. Treacy  
Microscopie électronique en science des matériaux  
Editeur B. Jouffrey, A. Bourret & C. Colliex  
Editions du C.N.R.S.  
Paris 1983, Page 391
- John Cowley  
Diffraction physics  
North Holland  
Amsterdam 1975, 410 pages
- A. Crewe  
Ultramicroscopy  
Volume 5  
1980, Page 131
- R. T. De Hoff & F. N. Rhines  
Quantitative microscopy  
Mc Graw-Hill  
New York 1968, 422 pages
- Grant Fowles  
Introduction to modern optics  
Holt, Rinehart and Winston  
Salt Lake City 1968, 304 pages
- Robert Heidenreich  
Fundamentals of transmission electron microscopy  
Interscience  
Volume 13  
Rochester 1964, 414 pages
- P. Hirsch, A. Howie, R. Nicholson, D. Pashley & M. Whelan  
Electron microscopy of thin crystals  
Robert Krieger  
New-York 1977, 549 pages
- O. Krivanek & A. Howie  
Kinematical theory of images from polycrystalline and random...  
Journal of Applied Crystallography  
Volume 8  
1975, Pages 213-219
- Claude Magnan  
Traité de microscopie électronique  
Herman  
Tomes 1 & 2  
Paris 1961
- R. Miles  
Estimating aggregate and overall characteristics from thick sections by transmission microscopy  
Journal of Microscopy  
Numéro 107  
1976, Pages 227-233
- José-Philippe Pérez  
Optique  
Masson  
Paris 1984, 356 pages
- M. Tencé, N. Bonnet, C. Jeanguillaume, P. Trebbier & C. Colliex  
Journal de Microscopie, Spectroscopie...  
Volume 10  
1985, Page 65



## Ultrasons, granulométrie

- Ouvrage collectif  
Methods of experimental physics  
Ultrasonics  
Academic Press  
New York 1981, Pages 328-333
- Ouvrage collectif  
Granulomètre HR 850, notice d'utilisation  
Cilas  
Septembre 1988, 121 pages
- A. Crawford  
Technique des ultrasons  
Dunod  
Paris 1959, Pages 237-265
- Dale Ensminger  
Ultrasonics  
Marcel Dekker  
New York 1973, Pages 477-500
- B. Richardson  
Ultrasonic physics  
A. E. Brown  
Amsterdam 1962, Pages 263-267 & 284-286

## Analyse d'images

- R. Adler  
The geometry of random fields  
Wiley  
New York 1981
- T. Allen  
Particle size measurement  
Power Technology Series  
Chapman & Hall  
Londres 1974
- J. Beddow & T. Meloy  
Testing and characterization of powder and fine particles  
Heyden  
Londres 1980
- A. Beghdadi, A. Constans, P. Gadenne & J. Lafait  
Revue de Physique Appliquée  
Volume 21  
1986, Page 73
- J. Berryman  
Measurement of spatial correlation functions using image processing techniques  
Journal of Applied Physics  
Volume 57  
1985, Pages 2374-2384
- Serge Beucher  
Extrema of grey tone functions and mathematical morphology  
Centres de Géostatistique et de Morphologie Mathématique, Ecole des Mines de Paris  
Numéro 793  
Fontainebleau 1983
- Serge Beucher & Christian Lantuéjoul  
Use of watersheds in contour detection  
Proceedings of the International Workshop on Image Processing, Real-Time and Motion Detection-Estimation  
Rennes, 1979
- L. Calabi  
A study of the skeleton of plane figures  
Parke. Math. Lab. Inc.  
1965
- Jean-Louis Chermant & Michel Coster  
Traitement et analyse d'images en microscopie à balayage et en microanalyse X  
Colloque ANRT, Paris, 1988  
Groupement Microanalyse et Microscopie à Balayage  
1989
- D. Cooper  
Random sequential packing simulation in three dimensions for spheres  
The American Physical Society, Physical Review  
Volume 38 Numéro 1  
1988, Pages 522-524
- Michel Coster & Jean-Louis Chermant  
Précis d'analyse d'images  
Presses du C.N.R.S.  
Paris 1989, 560 pages
- D'Arcy Wentworth Thompson  
On growth and form  
Editeur J.T. Bonner  
Cambridge University Press  
1961
- D. Fracter, M. Zuckermann & O. Mouritsen  
Simulation technique for hard disk models in two dimensions  
The American Physical Society, Physical Review  
Volume 42 Numéro 6  
1990, Pages 3186-3195



- K.-H. Hanisch & D. Stoyan  
Stereological estimation of the radial distribution function of centers of spheres  
Journal of Microscopy  
Volume 122  
Mai 1981, Pages 131-141
- Dominique Jeulin  
Multi-component random models for the description of complex microstructures  
Mikroskopie  
Volume 37  
1980, Pages 130-137
- Dominique Jeulin  
Traitement morphologique des images en microscopie à balayage  
Rapport IRSID  
Numéro 864  
1981
- Dominique Jeulin  
in Continuum Models of Discrete Systems  
Editeur A. Spencer  
Rotterdam 1987, Pages 217
- Dominique Jeulin  
Introduction aux modèles d'images aléatoires pour le M.E.B.  
Centre de Géostatistique  
Fontainebleau 1988, 18 pages
- Dominique Jeulin  
Mathematical morphology and material images analysis  
in Scanning Microscopy  
Supplément 2  
Chicago 1988, Pages 165-183
- Dominique Jeulin  
Morphological modeling of images by sequential random functions  
Signal Processing  
Volume 16  
1989, Pages 403-431
- + Dominique Jeulin  
Modèles morphologiques de structures aléatoires et de changement d'échelle  
Thèse  
Caen 1991, 261 pages
- Dominique Jeulin  
Morphological models of random structures  
CRC Press  
en Préparation
- Christian Lantuéjoul  
Les modèles probabilistes en morphologie mathématique  
Centres de Géostatistique et de Morphologie Mathématique, Ecole des Mines de Paris  
Numéro 410  
Fontainebleau, 1975
- Georges Matheron  
Fonctions aléatoires d'ordre deux  
Ecole Nationale des Mines de Paris  
Fontainebleau 1972, 80 pages
- Georges Matheron  
Ensembles fermés aléatoires, ensembles semi-markoviens et polyèdres poissoniens  
Advances in Applied Probability  
Volume 4 Numéro 3  
Décembre 1972, Pages 508-541
- Georges Matheron  
Random sets and integral geometry  
J. Wiley  
New York 1975
- F. Meyer & Serge Beucher  
Morphological Segmentation  
Journal of Visual Communication and Image Representation  
Volume 1 Numéro 1  
Septembre 1990
- J.-L. Quenec'h, Jean Louis Chermant, Michel Coster & Dominique Jeulin  
in Mathematical Morphology and its Applications to Images Processing  
Editeurs J. Serra & P. Soille  
Kluwer Academic Pub.  
Dordrecht 1994, Page 225
- L. Santalo  
Integral geometry and geometrical probability  
Encyclopedia of Mathematics and its Applications  
Addison Weasley  
Reading, 1976
- G. Saporta  
Probabilité, analyse des données et statistique  
Technip  
Paris 1990
- Jean Serra  
Images analysis and mathematical morphology  
Academic Press  
Volume 1 & 2  
Londres 1982
- Jean Serra  
Images analysis and mathematical morphology: theoretical advances  
Academic Press  
Volume 2  
1988
- M. Schmitt  
A step toward the statistical inference of the boolean model and the boolean function  
Acta Stereologica  
Volume 8 Numéro 2  
1989, Pages 623-628



- Masaharu Tenemura  
On the stereology of the radial distribution function of hard sphere systems  
Proceedings of the first International Symposium for Science on Form  
KTK scientific publishers  
Tokyo 1986, Pages 157-165
- Ervin Underwood  
Quantitative stereology  
Addison-Wesley Publishing Company  
1970

## Mathématiques, probabilités, géométrie, informatique

- Ouvrage collectif  
Guide de l'utilisateur Visilog  
Noesis  
Jouy en Josas 1990, 200 pages
- Ouvrage collectif  
Microsoft Fortran 77 ver 5.1  
Microsoft Corporation  
1991
- Ouvrage collectif  
Mixed language programming guide  
Microsoft Corporation  
1987, 140 Pages
- Ouvrage collectif  
Numerical Recipes: the art of scientific computing  
Cambridge University Press  
1992, 962 pages
- Ouvrage collectif  
Réflexion, manuel d'utilisation  
X-RS  
Orsay 1990, 78 pages
- J. Ball, J. Currie & P. Olivier  
Null lagrangians, weak continuity and variational problems of arbitrary order  
Journal of Function Analysis  
Volume 41  
1981, Pages 135-174
- M. Bernheim  
Fortran, mode d'emploi  
Informatique et Intelligence Artificielle  
Intereditions  
1991
- Alain Bouvier, Michel George & François Le Lionnais  
Dictionnaire des mathématiques  
Puf  
Paris 1993, 955 pages
- G. Choquet  
Cours d'analyse, topologie  
Tome II  
Masson  
Paris, 1969
- Gouri Dhatt & Gilbert Touzot  
Une présentation de la méthode des éléments finis  
Maloine  
Edition 2  
Paris 1987, 543 pages
- K.-H. Hanish, D. König & D. Stoyan  
The pair correlation function for point and fiber systems and its stereological determination by planar sections  
Journal of Microscopy  
Volume 140  
1985, Pages 361-370
- Thierry Lafue & Jean-Baptiste Piacentino  
Introduction à Unix  
Sybex  
Rungis 1990, 270 Pages
- B. Lay & Christian Lantuéjoul  
Description of Morpholog  
Centres de Géostatistique et de Morphologie Mathématique, Ecole des Mines de Paris  
Fontainebleau, 1983
- Elie Lévy  
Dictionnaire de Physique  
Puf  
Paris 1988, 892 pages
- P. Meakin & R. Jullien  
Restructuring effects in the rain model for random deposition  
Journal de Physique  
Numéro 48  
1987, Pages 1651-1662
- P. Meakin & R. Jullien  
Spacially correlated ballistic deposition  
Europhysics Letters  
Volume 9 Numéro 1  
1989, Pages 71-76
- R. Miles  
Random polygons determined by random line in a plane  
Proc. Nat. Acad. Sci.  
Numéro 52  
1964, Pages 901-907





- N. Seaton & E. Glandt  
Spatial correlation functions from computer simulations  
Journal of Chemistry Physics  
Volume 85  
1986, Pages 5262-5268
- Murray Spiegel  
Formules et tables de mathématiques  
Mc Graw-Hill  
Paris 1974, 272 pages
- G. Strang  
Introduction to applied mathematics  
Wellesley-Cambridge Press  
1986
- Stephen Wolfram  
Mathematica: a system for doing mathematics by computer  
Addison-Wesley Publishing Company  
1992, 961 pages
- D. Stoyan, W. Kendall & J. Mecke  
Stochastic geometry and its applications  
J. Wiley  
1987
- O. Zienkiewicz  
Finite element method  
Mc Graw-Hill  
Volume 1  
Londres 1989, 648 pages

## II.2. MATERIAUX

### Noir de carbone

- Ouvrage collectif  
Groupe français d'étude des carbones : Les carbones  
Masson  
Tome II  
Paris 1965, Pages 690-773
- D. Auguie, M. Oberlin & Agnès Oberlin  
Microstructure of mesophase spheres as studied by H.R.T.E.M.  
Carbon  
Volume 18  
1980, Pages 337-346
- J. Biscoe & B. E. Warren  
Journal of Applied Physics  
Numéro 13  
1942, Page 364
- J. D. Brooks & G. H. Taylor  
The formation of graphitizing carbons from the liquid phase  
Carbon  
Volume 3  
Pages 185-193
- K. Chung, A. Sabo & A. Pica  
Journal of Applied Physics  
Volume 23 Numéro 6867  
1982
- Sekou Diaby  
Contribution à la caractérisation des charbons par l'étude de leurs propriétés de transport  
Thèse de 3 cycle  
Montpellier 1985
- Michèle Guigen  
Interface and interphase in carbone-epoxy composite materials by T.E.M.  
Microscope, Microanalyse, Microstructure  
Volume 2  
1991, Pages 15-25
- C. Hall  
Journal of Applied Physics  
Numéro 19  
1948, Page 271
- G. Kaye  
Structural changes in heat treated carbon blacks  
Carbon  
Volume 2  
1965, Pages 413-419
- Emmanuelle Le Strat  
Etude expérimentale d'un composite araldite-noir de carbone  
Centre des Matériaux, Ecole des Mines  
Evry, Juin 1993, 55 pages
- K. Mizasaka & al.  
Journal of Material Science  
Volume 17 Numéro 1610  
1982
- Agnès Oberlin  
Application of dark field electron microscopy to carbon study  
Carbon  
Volume 17  
1979, Pages 7-20



- Agnès Oberlin, J.-L. Boulmier & B. Durand  
Electron microscope investigation of the structure of naturally and  
Acta...  
Volume 38  
1974, Pages 647-650
- Agnès Oberlin, M. Oberlin & M. Maubois  
Study of thin amorphous and crystalline carbon film by electron microscopy  
Philosophical Magazine  
Volume 32 Numéro 4  
1975, Pages 833-846
- Agnès Oberlin & F. Rousseau  
Graphitisation partielle de quelques carbonnes durs...  
Journal of Applied Crystallography  
Numéro 1  
1968, Pages 218-
- Agnès Oberlin & Geneviève Terrière  
Utilisation des techniques de contraste de diffraction dans l'étude d'un...  
Journal of Microscopy  
Volume 14  
1972, Pages 1-6
- Agnès Oberlin & Geneviève Terrière  
Etude de la graphitisation d'un carbone d'anthracène  
Journal de Microscopie  
Numéro 18  
1973, Pages 247-252
- Agnès Oberlin, Geneviève Terrière & Jean-Luc Boulmier  
Application des techniques de fond noir à haute résolution...  
Journal de Microscopie  
Numéro 21  
1974, Pages 301-308
- Asao Oya, Mitsuru Mochizuki & Sigio Otani  
An electron microscope Study on the turbostratic formed in  
Carbone  
Volume 17  
1979, Pages 71-76
- M. A. Short & P. L. Walker  
Measurement of the interlayer spacings and cristal size in turbostratic carbons  
Carbon  
Volume 1  
1963, Pages 3-9
- + Jean-Loup Strudel & Corinne Dubois  
Observations en M.E.T. d'agrégats de grains de carbone  
Ecole Nationale Supérieure des Mines  
Paris 1991, Page 6
- C. W. Sweitzer & W. C. Goodrich  
Rubber Age  
Numéro 55  
New York 1944, Page 469
- B. Warren  
Journal of Chemical Physics  
Numéro 2  
1934, Page 551

## Polymère

- Ouvrage collectif  
Guide des matières plastiques en mécanique  
Cetim  
Volume 1  
Paris 1976, 329 pages
- François Carmona  
Conducting filled polymers  
Centre de Recherche Paul Pascal  
10 pages
- R. Daviaud & C. Filliatre  
Introduction aux matériaux composites  
Ecole d'Automne du CNRS  
Bombannes 1983
- Eugène Genies  
Processing techniques to electronic conducting polymers  
New Journal of Chemistry  
Volume 15 Numéro 5  
1991, Pages 373-377
- J.-R. Jurado, C. Moure, P. Duran, M. Rodríguez, A. Linares & J.-L. Acosta  
Electrical and morphological studies of polymeric composites based on carbon black  
Journal of Materials Science  
Numéro 26  
1991, Pages 4022-4025
- T. Kortschot & R. T. Woodhams  
Computer simulation of the electrical conductivity...  
in Polymer Composites  
Volume 9 Numéro 1  
Février 1988, Pages 60-71
- Agnès Oberlin, J. Ayache & M. Oberlin  
High resolution dark field imaging in epoxy and polyamide  
in Journal of Polymer Science  
Polymer physics edition  
Volume 20  
1982, Pages 579-591



- Zoran Petrovic & Nikola Stojakovic  
Study of epoxy resin filler interaction  
Polymer Composites  
Volume 9 Numéro 1  
Février 1988
- R. Young, D. Al-Khydhairy & A. Thomas  
Characterization of filled rubbers using small angle X...  
Journal of Materials Science  
Numéro 21  
1986, Pages 1211-1218
- G. Wignall, R. Farrar & S. Morris  
Characterization of carbon filled polymers by small angle scattering techniques  
Journal of Materials Science  
Numéro 25  
1990, Pages 69-75

## II.3. THEORIE

### Agrégats, fractals

- Ouvrage collectif  
Initiation à la chimie et physico-chimie macromoléculaire  
Groupe Français d'Etude et d'Application des Polymères  
Volume 1  
Strasbourg 1978, Pages 41-69
- François Delyon  
Taille, forme et nombre des amas dans les problèmes de percolation  
Thèse de 3 cycle  
Paris 1980
- Rose Amal, Judy Rapper & David Waite  
Fractal structure of hematite aggregates  
Journal of Colloid and Interface Science  
Volume 140 Numéro 1  
Novembre 1990, Pages 158-168
- S. Forrest & T. Witten  
Journal of Physics A  
Volume 12 Numéro 109  
1979
- J. Chevalier, C. Colliex & M. Tencé  
Journal Micro. Spectro. Electron.  
Volume 10  
1985, Pages 417
- Pierre-Gilles de Gennes  
Scaling concepts in polymer physics  
Cornel University Press  
1985
- J. des Claizeaux & G. Janninck  
Les polymères en solution  
Edition de Physique  
1987
- Rémi Jullien  
Les phénomènes d'agrégation et les agrégats fractals  
Annales Télécommunication  
Volume 41 Numéro 7-8  
1986, Pages 343-372
- J.-P. Clerc, G. Giraud, J. Roussena, R. Blanc, J.-P. Carton, E. Guyon, H. Ottavi & D. Stauffer  
La percolation, modèles, simulations analogiques et numériques  
Masson  
Volume 8  
Paris 1983, 105 pages
- M. Kortschot & R. Woodhams  
Computer simulation of the electrical conductivity of polymer composites containing metallic fillers  
Polymer Composites  
Volume 9 Numéro 1  
Février 1988, Pages 60-71
- J.-P. Clerc, G. Giraud, J. M. Laugier & J. M. Luck  
The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models  
Advances in Physics  
Volume 39 Numéro 3  
1990, Pages 191-309
- Benoit Mandelbrot  
Les objets fractales, forme, hasard et dimension  
Flammarion  
Paris, 1975
- Benoit Mandelbrot  
The fractal geometry of nature  
W.H. Freeman  
San Francisco, 1983



- P. Meakin  
The growth of fractal aggregates  
in Time-Dependent Effects in Disordered Materials  
Editeur Roger Pynn & Tormod Riste  
Plenum Press  
1987, Pages 45-70
- Luc Oger  
Etudes analogiques et numériques d'empilements désordonnés de sphères : géométrie et propriétés de conduction  
Thèse d'ingénieur  
Rennes 1983
- Mathew Penrose  
On a continuum percolation model  
Advanced in Applied Probability  
Numéro 23  
1991, Pages 536-556
- S. Roach  
Dénombrement des agrégats aléatoires  
Dunod  
Paris 1971, 100 pages
- D. Schaefer, J. Martin, P. Wiltzius & D. Cannel  
Physical Review Letters  
Volume 52  
1984, Page 2371
- H. Stanley & N. Ostrowsky  
On growth and form: fractal and non-fractal patterns in physics  
Martinus Nijhoff  
La Hague, 1986
- D. Stoyan & H. Stoyan  
Fractals, random shapes and point fields  
Wiley  
New York, 1994, 406 Pages
- Tence, J.-P. Chevalier & Rémi Jullien  
On the measurement of the fractal dimension of aggregated particles by electron microscopy: experimental method, corrections and comparison with numerical models  
Journal of Physics  
Volume 47  
Novembre 1986, Pages 1989-1998
- Eric Tonolo  
Contribution à l'étude des milieux aléatoires macroscopiques : élasticité de composites élastomères-fibres courtes de carbone  
Thèse  
Bordeaux 1988, 126 pages
- V. Volkenshtein  
Configurational statistiques of polymeric chains  
Interscience  
New York 1963
- D. Weitz & J. Huang  
Kinetics of aggregation an gelation  
Editeur F. Family & D. Landau  
Elsevier  
Amsterdam 1984, Page 19
- D. Weitz, J. Huang, H. Lin & M. Sang  
Physical Review Letters  
Volume 54  
1985, Page 1416
- D. Weitz, H. Lin & C. Sandroff  
Surface Science  
Volume 158  
1985, Page 147
- D. Weitz & M. Oliviera  
Physical Review Letters  
Volume 52  
1984, Page 1433

## Electromagnétisme

- Ouvrage collectif  
Caractérisation microondes des matériaux absorbants  
Société des Electriciens et Electroniciens  
Textes des communications  
Février 1991, 344 pages
- Saddek Afifi  
Propagation et diffraction d'une onde électromagnétique dans des structures aperiodiques  
Thèse d'ingénieur  
Clermond Ferrand 1986
- F. J. Baltà Calleja, R. K. Bayer & T. A. Ezquerra  
Electrical conductivity of polyethylene carbon fiber composites mixed with carbon black  
Journal of Materials Science Letters  
Numéro 5  
1986, Pages 1065-1066
- D. Bigg  
The effect of thermal stresses on the E.M.I. shielding of conductive plastics  
Polymer Composites  
Volume 7 Numéro 2  
Avril 1986, Pages 69-75



- D. Bigg  
The effect of chemical exposure on the E.M.I. shielding of conductive plastics  
Polymer Composites  
Volume 8 Numéro 1  
Février 1987, Pages 1-56
- Richard Bonneville  
Divers aspects des effets de champ local dans la matière condensée  
Thèse d'état  
Paris 1981
- Jean-Paul Bruyant  
Calcul de la diffraction d'une onde plane par une paroi diélectrique à surface rainurée  
Thèse d'ingénieur  
Bordeaux 1985
- Carpentier  
Radars, bases modernes  
Collection Technique et Scientifique des Télécommunications  
Masson  
Paris 1984, 336 pages
- François Chapeau-Blondeau  
Etude des mécanismes de polarisation électrique du polyéthylène de basse densité  
Thèse d'état  
Paris 1987
- Danielle Darmon  
Etude d'une méthode de détermination des potentiels dans un diélectrique  
Thèse d'ingénieur  
Paris 1980, 98 pages
- Jacques David  
Contribution à l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques dans les matériaux inhomogènes et les structures non uniformes  
Thèse d'état  
Toulouse 1984, 282 pages
- W. Davies  
Journal of Physics D  
Numéro 7  
1974, Page 120
- G. Deloor  
Dielectric properties of heterogeneous mixtures containing water  
Journal of Microwave Power  
Numéro 3  
1968, Pages 67-73
- Pierre Destruel  
Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des polymères en fonction de leur histoire thermodynamique  
Thèse d'état  
Toulouse 1980
- J.-C. Dubois  
Diélectriques plastiques  
Technique de l'Ingénieur E  
Numéro 1850  
1989
- Jean-Luc Duroux  
Application de l'implantation ionique à la réalisation d'un polymère conducteur ou semi-conducteur stable  
Thèse d'état  
Limoge 1987
- Rachid El Hayani  
Effet de la pression hydrostatique sur la conductivité électrique et la rigidité diélectrique du polyéthylène et du polyamideimide  
Thèse de 3 cycle  
Toulouse 1987
- Richard Feynman  
Electromagnetisme  
InterEditions  
Volume 1 & 2  
Paris 1979
- François Flory  
Corrélation entre la microstructure et les propriétés optiques des couches multidélectriques  
Thèse d'état  
Aix 1987, 211 pages
- G. Fournet  
Electromagnétisme  
Masson  
Paris, 1980
- H. Frohlich  
Theory of dielectrics: dielectric constant and loss  
Clarendon Press  
Oxford 1958
- Joseph Gbibri  
Contribution à l'étude de la relaxation des résines époxy par la méthode de la réflectométrie dans le domaine temporel  
Thèse de 3 cycle  
Toulouse 1980, 115 pages
- Christian Halloy  
Propriétés diélectriques des milieux diphasés : étude de la relaxation diélectrique des émulsions  
Thèse de 3 cycle  
Nancy 1983, 206 pages
- M. Von Hippel  
Dielectrics and waves  
Wiley, Interscience  
1954



- W. Hsu, W. Holtje & J. Barhnlley  
Journal of Material Science  
Volume 7 Numéro 459  
1988
- Jean-Paul Hugonin  
Etude théorique et numérique de la propagation des ondes électromagnétiques en milieu inhomogène non périodique  
Thèse d'état  
Paris 1983
- A. Ishimaru  
Wave propagation and scattering in random media  
Academic Press  
New York 1978
- J. Jackson  
Classical electrodynamics  
Wiley  
New York, 1975
- Bernard Jecko  
Interactions ondes électromagnétiques-structures métalliques ou diélectrique, en régime impulsionnel  
Thèse d'état  
Limoge 1979
- Denis Jullien  
Deux approches pour caractériser l'ordre à courte distance des matériaux  
Thèse d'état  
Montpellier 1988, 181 pages
- Denis Jullien  
Exemples de conduction par sauts : étude expérimentale  
Thèse de 3 cycle  
Montpellier 1982, 143 pages
- Françoise Lartigue-Peyrou  
Synthèse sous micro-ondes et caractérisation physico-chimique de matériaux composites à matrice polymère et à charges organiques conductrices de l'électricité  
Thèse d'ingénieur  
Toulouse 1985
- François Le Chevalier  
Principes de traitement des signaux radar et sonar  
Collection Technique et Scientifique des Télécommunications  
Masson  
Paris 1989, 270 pages
- Jean-Jacques Lefevre  
Contribution à la définition de nouveaux matériaux...  
Thèse  
Paris 1989, 180 pages
- A. Lorentz  
Theory of electrons  
Dover  
New York, 1952
- James Maxwell  
Treatise on electricity and magnetism  
Clarendon Press  
Oxford 1873
- James Maxwell  
Electricity and magnetism  
Clarendon Press  
Oxford 1892
- W. Panofsky & M. Phillips  
Classical electricity and magnetism  
Addison-Wesley  
Reading, 1962
- C. Smyth  
Dielectric behaviour and structure  
Mc Graw-Hill  
1955
- L. Solymar & D. Walsh  
Lectures on the electrical properties of materials  
Fifth edition  
Oxford Science Publications  
1993
- J. Stratton  
Electromagnetic theory  
Mc Graw-Hill  
1941
- Philip Sturman & R. Mc Cullough  
Permittivity of dilute fiber suspension  
Composite Science and Technology  
Numéro 44  
1992, Pages 29-41
- L. Taylor  
Dielectric properties of mixtures  
IEEE Trans Antennas Prop.  
Numéro 13  
1965, Pages 943-947
- Hoang The Giam  
Contribution à l'étude des relaxations diélectriques des isolants solides en fonction de la pression et de la température par des méthodes piezzo...  
Thèse d'état  
Toulouse 1980
- L. Van Beek  
Dielectric behaviour of heterogeneous systems  
Progress in Dielectrics  
Volume 7  
Londres 1967, Pages 69-114



- Y. Wang, M. O'Gurkis & J. Linot  
Electrical properties of exfoliated graphite filled polyethylene composites

Polymer Composites  
Volume 7 Numéro 5  
Octobre 1986, Pages 349-354

### Lois statistiques

- J.-L. Armand, K. Lurie & A. Cherkaev  
Optimal control theory and structural design  
in New Directions in Optimum Structural Design  
Editeur E. Atrek  
Wiley, Interscience  
New York 1984, Page 211
- Marco Avellaneda  
Optimal bounds and microgeometries for elastic composites  
Journal of Applied Mathematics  
Volume 47  
1987, Page 1216
- Marco Avellaneda & N. Fox  
Optimal bounds and microgeometries for elastic two phases composites  
Journal of Applied Mathematics  
Volume 47  
1987, Pages 1216-1228
- Marco Avellaneda, A. Cherkaev, K. Lurie & Graeme Milton  
On the effective conductivity of polycrystals and a three dimensional phase interchange inequality  
Journal of Applied Physic  
Volume 63  
1988, Pages 4989-5003
- Marco Avellaneda & Graeme Milton  
Optimal bounds on the effective bulk modulus of polycrystals  
Journal of Applied Mathematics  
Volume 49  
1989, Pages 824-837
- G. Babos & D. Chassapis  
The calculation of the effective values of physical properties for random composites with circular inclusions  
Journal of Chemistry Solids  
Volume 51 Numéro 3  
1990, Pages 209-215
- J. Ball & R. James  
Fine phase mixtures as minimizers of energy  
Arch. Rat. Mech. Anal.  
Volume 100  
1987, Pages 13-52
- J. Beasley & Salvatore Torquato  
Bounds on the conductivity of suspensions of impenetrable spheres  
Journal of Applied Physics  
Volume 60  
1986, Pages 3576--3581
- S. Benk & Ekkehart Kröner  
Effective properties of random media: new rigorous results  
Proceedings of the Physical Symposium  
Dacca, Bangladesh Phys. Society Edn.  
Dacca  
1979, Page 55
- Mark Beran  
Use of the variational approach to determine bounds for the effective permittivity in random media  
Il Nuovo Cimiento  
Volume 38 Numéro 2  
Juillet 1965, Pages 771-782
- Mark Beran  
Statistical continuum theories  
Transaction of the Society of Rheology  
Volume 9 Numéro 1  
1965, Pages 339-355
- Mark Beran  
Statistical continuum theories  
Wiley, Interscience  
New York 1968, Pages 181-256
- Mark Beran & N. Silnutzer  
Effective electrical, thermal, and magnetic properties of fiber reinforced materials  
Journal Comp. Mater.  
Numéro 5  
1971, Pages 246-249
- Mark Beran  
Application of statistical theories to heterogeneous materials  
Phys. Stat. Solids A  
Numéro 6  
1971, Page 365
- Mark Beran  
Application of statistical theories for the determination of thermal, electrical, and magnetic properties of heterogeneous materials  
in Composite Materials  
Editeur G. Sendeckyj, Academic Press  
Volume 2  
New York 1974, Pages 209-249
- D. Bergman  
The dielectric constant of a composite material: a problem in classical physics  
Phys. Rep. C  
Volume 43  
1978, Pages 377-407



- D. Bergman  
Exactly solvable microscopic geometries and rigorous bounds for the complex dielectric constant of a two component composite material  
Physical Review Letters  
Volume 44  
1980, Pages 1285-1286
- D. Bergman  
Rigorous bounds for the complex dielectric constant of a two component composite  
Annal Physic  
Volume 138  
1982, Pages 78-114
- J. Berryman  
Effective medium theory for elastic composites  
Elastic Wave Scattering and Propagation  
Edition V.K. Varadan & V.V. Varadan  
1982, Pages 111-129
- J. Berryman  
Random Close packing of hard spheres and disks  
Physical Review A  
1983, Pages 1053-1061
- J. Berryman & Graeme Milton  
Microgeometry of random composites and porous media  
Journal of Physics D  
Volume 21  
1987, Page 87
- William Brown  
Solid mixture permittivities  
Journal of Chemical Physics  
Volume 23 Numéro 8  
Août 1955, Pages 1514-1517
- William Brown  
Dielectric constants, permeabilities, and conductivities of random media  
Transaction of the Society of Rheology  
Volume 9 Numéro 1  
1965, Pages 357-380
- E. Cabib & G. Dal Maso  
On a class of optimum problems in structural design  
Journal Opt. Theory Appl.  
Volume 56  
1988, Page 39
- A. Cherkaev & L. Gibiansky  
The exact coupled bounds for effective tensors of electrical and magnetic properties of two component two dimensional composites  
Proceedings of the Royal Society of Edinburgh  
1992
- A. Cherkaev & L. Gibiansky  
Coupled estimates for the bulk and shear moduli of a two dimensional isotropic elastic composite  
Journal of Mechanic Physics Solids  
1992
- Jean-Louis Coatrieux  
Etude et réalisation d'un dispositif de mesure de la densité de probabilité en amplitude d'une grandeur aléatoire  
Thèse de 3 cycle  
Rennes 1973, 64 pages
- Peter Corson  
Correlation functions for predicting properties of heterogenous materials  
Journal of Applied Physics  
Volume 45 Numéro 7  
Juillet 1974, Pages 3159-3170
- J. Donea  
Journal Comp. Mater.  
Numéro 6  
1972, Page 260
- A. Dykhne  
Conductivity of a two dimensional two phase system  
Soviet. Phys. JETP  
Volume 32  
1971, Pages 63-65
- M. Elsayed & J. Mc Coy  
Effect of fiber positioning on the effective physical properties of composite materials  
Journal Comp. Mater.  
Numéro 7  
1973, Pages 466-480
- M. Elsayed  
Bounds for effective thermal, electrical and magnetic properties of heterogeneous materials using high order statistical information  
Journal Math. Phys.  
Volume 15  
1974, Pages 2001-2015
- B. Felderhof  
Bounds for the effective dielectric constant of a suspension of uniform spheres  
Journal of Physics C  
Volume 15  
1982, Pages 3953-3966
- B. Felderhof  
Bounds on the complex dielectric constant of a two phase composite  
Physica A  
Volume 126  
1984, Pages 430-449





- G. Francfort & Graeme Milton  
Optimal bounds for conduction in two dimensional, multiphase, polycrystalline media  
Journal Stat. Phys.  
Volume 46  
1987, Pages 161-177
- G. Francfort & F. Murat  
Optimal bounds for conduction in two dimensional, two phase, anisotropic media  
in Non Classical Continuum Mechanics  
Editeurs R. Knops & A. Lacey  
Cambridge University Press  
1987, Pages 197-212
- H. Frisch  
Statistics of random media  
Transaction of the Society of Rheology  
Volume 9 Numéro 1  
1965, Pages 293-312
- K. Golden & G. Papanicolaou  
Bounds for effective parameters of heterogeneous media by analytic continuation  
Commun. Math. Phys  
Volume 90  
1983, Page 473
- K. Golden  
Bounds for effective parameters of multicomponent media by analytic continuation  
Ph.D. Thesis, New York University  
1984
- K. Golden & G. Papanicolaou  
Bounds for effective parameters of multicomponent media by analytic continuation  
Journal of Statistical Physics  
Volume 40  
1985, Pages 655-667
- K. Golden  
Bounds on the complex permittivity of a multicomponent of a material  
Journal Mech. Phys. Solids  
Volume 34  
1986, Page 333
- Zvi Hashin & S. Shtrikman  
A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials  
Journal of Applied Physics  
Volume 33 Numéro 10  
Octobre 1962, Pages 3125-3131
- Zvi Hashin & S. Shtrikman  
Conductivity of polycrystals  
Physical Review  
Volume 130 Numéro 1  
Avril 1963, Pages 129-133
- Zvi Hashin & B. Rosen  
Journal of Applied Mechanics  
Trans ASME  
Numéro 31  
1964, Page 223
- Zvi Hashin  
Assessment of the self consistent scheme approximation: conductivity of particulate composites  
Journal of Composite Materials  
Volume 2  
1968, Pages 284-300
- Zvi Hashin  
Complex moduli of an viscoelastic composites  
I. General theory and application to particulate composites  
II. Fiber reinforced materials  
International Journal Solids Structures  
Volume 6  
1970, Pages 539-552 & 797-807
- Zvi Hashin  
Theory of composite materials  
in Mechanics of Composite Materials  
Pergamon Press  
New York 1970
- Zvi Hashin  
Analysis of properties of fiber composites with anisotropic constituents  
Journal of Applied Mechanics  
Volume 46  
1979, Pages 543-550
- Zvi Hashin  
Analysis of composite materials  
Journal of Applied Mechanics  
Volume 50  
1983, Pages 481-505
- Conyers Herring  
Effect of random inhomogeneities on electrical and galvanometric measurement  
Journal of Applied Physics  
Volume 31 Numéro 11  
1960, Pages 1939-1952
- R. Hill  
The elastic behavior of a cristaline aggregate  
Proceedings of the Physical Society of London A  
Volume 65  
1952, Pages 349-351
- R. Hill  
Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles  
Journal of Mechanic Physic solids  
Volume 11  
1963, Pages 357-372



- Motoo Hori  
Statistical theory of effective electrical properties of random heterogeneous materials  
Journal of Mathematical Physics  
Volume 14, 14,15, 16, 16, 18 Numéro 4, 12, 12, 2, 9, 3  
Avril 1973 - Décembre 1978
- D. Jeffrey  
Conduction through a random suspension of spheres  
Proceedings of the Royal Society of London A  
Volume 335  
1973, Pages 355-367
- Dominique Jeulin  
Modèles probabilistes pour la structure et le comportement mécanique des matériaux  
Bulletin du Groupe Français de Mécanique et Matériaux  
Numéro 6  
Février 1992, Pages 15-23
- Dominique Jeulin & Anthony Le Coënt  
Morphological modeling of random composites  
in Proceedings of CMDS8 International Symposium, Varna, Bulgarie  
Editeur K. Z. Markov  
World Scientific Publishing Company  
1996, Pages 199-206
- C. Joslin & G. Stell  
Bounds on the properties of fiber reinforced composites  
Journal of Applied Physics  
Numéro 60  
1986, Pages 1607-1610
- C. Joslin & G. Stell  
Effective properties of fiber reinforced composites: effect of polydispersity in fiber diameter  
Journal of Applied Physics  
Volume 60  
1986, Pages 1610-1615
- Y. Kantor & D. Bergman  
Improved rigorous bounds on the effective elastic moduli of a composite material  
Journal Mech. Phys. Solids  
Volume 32  
1984, Page 41
- J. Keller  
A theorem on the conductivity of a composite medium  
Journal Math. Phys.  
Volume 5  
1964, Pages 548-549
- Ekkehart Kröner  
Statistical continuum mechanics  
Springer Verlag, Berlin 1971
- Ekkehart Kröner & Heike Koch  
Effective properties of disordered materials  
SM Archives,  
Volume 1, Issue 2/3  
1976, Pages 183-238
- W. Kohler & G. Papanicolaou  
Bounds for effective conductivity of random media  
in Macroscopic Properties of Disordered Media  
Editeur R. Burridge, S. Childress & G. Papanicolaou  
Springer  
New York 1982, Page 111
- Robert Kohn & Graeme Milton  
On bounding the effective conductivity of anisotropic composites  
in Homogenization and Effective Moduli of Materials and Media  
Editeur J.L. Eriksen, D. Kinderlehrer, R. Kohn & J.-L. Lions  
Springer Verlag  
New York 1986, Pages 97-125
- Robert Kohn & G. Strang  
Optimal design and relaxation of variational problems  
Communs Pure Applied Math.  
Volume 39  
1986, Pages 113-137, 139-182 & 353-377
- Robert Kohn  
Recent progress in the mathematical modelling of composite materials  
in Composite Material Response  
Edition C. Sih & al.  
Elsevier  
Londres 1988
- Robert Kohn  
Composite materials and structural optimization  
in Smart/Intelligent Materials and Systems  
Edition C. Rogers  
Technomic  
Lancaster 1989
- D. König  
Probabilistic characterization of the inner order of random structures  
Proceedings of the First International Symposium for Science on Form  
KTK scientific Publishers  
Tokyo 1986, Pages 167-174
- J. Korrington  
The influence of pore geometry on the dielectric dispersion of clean sandstones  
Geophysics  
Volume 49  
1984, Page 1760



- J. Korringa & G. LaTorraca  
Application of the Bergman-Milton theory of bounds to the permittivity of rocks  
Journal of Applied Physics  
Volume 60  
1986, Page 2966
- F. Lado & Salvatore Torquato  
Effective properties of two phase disordered composite media: 1. Simplification of bounds on the conductivity and bulk modulus of dispersions of impenetrable spheres  
Physical Review B  
Volume 33  
1986, Pages 3370-3378
- R. Landauer  
Electrical conductivity in inhomogeneous media  
in Electrical transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media  
Editeur J. Garland & D. Tanner  
American Institute of Physics  
New York 1978, Pages 2-43
- Sang Bub Lee & Salvatore Torquato  
Monte Carlo Study of correlated continuum percolation: universality and percolation thresholds  
Physical Review A  
Volume 41 Numéro 10  
1990, Pages 5338-5343
- Pascal Louis  
Etude de la dispersion de particules de carbone dans une matrice polymère  
Aérospatiale, Atlanta 1994, 126 pages
- Jean-Marc Luck  
Propriétés critiques des systèmes désordonnés  
Thèse d'état  
Paris 1986
- K. Lurie & A. Cherkaev  
Exact estimates of the conductivity of composites formed by two isotropically conducting media taken in prescribed proportion  
Royal Proc. Society Edinburgh A  
Volume 99  
1984, Pages 71-87
- K. Lurie & A. Cherkaev  
The problem of formation of an optimal multi-component composite  
Journal Opt. Theor. Applied  
Volume 46  
1985, Page 571
- K. Lurie & A. Cherkaev  
Exact estimates of the conductivity of a binary mixture of isotropic components  
Royal Proc. Society of Edinburgh A  
Volume 104  
1986, Page 21
- K. Lurie & A. Cherkaev  
The effective characteristics of composite materials and optimal design of constructions  
Advanced Mech. Poland  
Volume 9  
1986, Pages 3-81
- Georges Matheron  
Génèse et signification énergétique de la loi de Darcy  
Revue de l'Institut Français des Pétrole, Annales des Combustibles liquides  
Volume 21 Numéro 11  
1967
- Georges Matheron  
Elements pour une théorie des milieux poreux  
Masson  
Paris 1967, 164 pages
- Georges Matheron  
Composition des perméabilités en milieu poreux hétérogène: critique de la règle de pondération géométrique.  
Revue de l'Institut Français des Pétrole, Annales des Combustibles liquides  
Volume 23 Numéro 2  
1968, Pages 201-218
- Georges Matheron  
Quelques inégalités pour la perméabilité effective d'un milieu poreux hétérogène  
Cahiers de Géostatistique  
Numéro 3  
Fontainebleau, Pages 1-20
- J. Mc Coy  
Il Nuovo Cimento B  
Numéro 57  
1968, Page 139
- J. Mc Coy  
Recent advances in engineering sciences  
Gordon and Breach  
Volume 5  
New York 1970
- J. Mc Coy & Mark Beran  
On the effective thermal conductivity of a random suspension of spheres  
International Journal of Engineering Science  
Volume 104  
1976, Pages 7-18
- J. Mc Coy  
Macroscopic response of continua with random microstructures  
in Mechanics Today  
Editeur S. Nemat-Nasser  
Pergamon Press  
New York 1981, Pages 1-40



- R. Mc Phedran & Graeme Milton  
Bounds and exact theories for the transport properties of inhomogeneous media  
Applied Physics A  
Volume 26  
1981, Pages 207-220
- K. Mendelson  
Effective conductivity of two phase material with cylindrical phase boundary  
Journal of Applied Physics  
Volume 46  
1975, Pages 917-918
- Melvin Miller  
Bounds for effective electrical, thermal and magnetic properties of heterogeneous materials  
Journal of Mathematical Physics  
Volume 10 Numéro 11  
1969, Pages 1988-2004
- Melvin Miller & Salvatore Torquato  
Effective conductivity of hard sphere dispersions  
Journal of Applied Physics  
Volume 68 Numéro 10  
1990, Pages 5486-5493
- Graeme Milton  
Bound on the complex dielectric constant of a composite material  
Applied Physics Letter  
Volume 37  
1980, Pages 300-302
- Graeme Milton  
Bound on the transport and optical properties of a two component composite material  
Journal of Applied Physics  
Volume 52  
1981, Pages 5294-5304
- Graeme Milton  
Bound on the electromagnetic, elastic, and other properties of two component composites  
Physical Review Letter  
Volume 46 Numéro 8  
1981, Pages 542-545
- Graeme Milton  
Bounds on the complex permittivity of a two component composite material  
Journal of Applied Physics  
Volume 52  
1981, Pages 5286-5293
- Graeme Milton & R. Mc Phedran  
A comparison of two methods for deriving bounds of the effective conductivity of composites  
Lecture Notes in Physics  
Editeur R. Burridge, S. Childress & G. Papanicolaou  
Springer Verlag  
New York 1982
- Graeme Milton  
Bounds on the elastic and transport properties of two component composites  
Journal Mech. Phys. Solids  
Volume 30 Numéro 3  
1982, Pages 177-191
- Graeme Milton & N. Phan-Thien  
New bounds on the effective moduli of two component materials  
Proceedings of the Royal Society of London A  
Volume 380  
1982, Pages 305-331
- Graeme Milton  
Correlation of the electromagnetic and elastic properties of composites and microgeometries corresponding with effective medium approximations  
in Physics and Chemistry of Porous Media  
Editeur D. Johnson & P. Sen  
American Institute of Physics  
1984
- Graeme Milton & K. Golden  
Thermal conduction in composites  
in 18<sup>th</sup> International Thermal Conductivity Conference  
Editeurs T. Ashworth & D. Smith  
Plenum Press  
New York 1985, Pages 571-582
- Graeme Milton  
A proof that laminates generates all possible effective conductivity functions of two dimensional two phase materials  
in Advances in Multiphase Flow and Related Problems  
Editeur G. Papanicolaou  
Philadelphia 1986, Pages 136-146
- Graeme Milton  
Modeling the properties of composites by laminates  
in Homogenization and Effective Moduli of Materials and Media  
edited J.L. Eriksen, D. Kinderlehrer, R. Kohn & J.L. Lions  
Springer Verlag  
New York 1986, Page 150



- Graeme Milton  
Multicomponent composites electrical networks and new types of continued fractions  
Communs Math. Phys.  
Volume 111  
1987, Pages 281-327 & 329-372
- Graeme Milton & Robert Kohn  
Variational bounds on the effective moduli of anisotropic composites  
Journal of Mechanic Physic solids  
Volume 36  
1988, Pages 597-629
- Graeme Milton  
On characterizing the set of possible effective tensor of composites. The variational method and the translation method  
Communs Pure Applied Math.  
Volume 43  
1990, Pages 63-125
- Graeme Milton  
A brief review of the translation method for bounding effective elastic tensors of composites  
in Continuum Models and Discrete Systems  
Editeur G. Maugin  
1990, Pages 60-74
- Graeme Milton  
The field equation recursion method  
in Composite Media and Homogenisation Theory  
Editeurs G. Dal Maso  
Volume 5  
Boston 1991, Pages 223-245
- F. Murat & L. Tartar  
Calcul des variations et des homogénéisations  
in Les Méthodes d'Homogénéisation : Théories et Applications en Physique  
Collection de la Direction des Etudes et Recherches d'Electricité de France  
Eyrolles  
Paris 1985, Pages 319-370
- J. Peterson & J. Hermans  
Journal Comp. Mater.  
Numéro 3  
1969, Page 338
- R. Roscoe  
Bounds for real and imaginary parts of the dynamic moduli of composite viscoelastic system  
Journal of Mech. Phys. Solids  
Volume 17  
1969, Pages 17-22
- R. Roscoe  
Improved bounds for real and imaginary parts of complex moduli of isotropic viscoelastic composites  
Journal of Mech. Phys. Solids  
Volume 20  
1972, Pages 91-99
- Kalman Schulgasser & Zvi Hashin  
Bounds for effective permittivities of lossy dielectric composites  
Journal of Applied Physics  
Volume 47  
1975, Page 424
- Kalman Schulgasser  
On a phase interchange relationship for composite materials-On the conductivity of fiber reinforced materials  
Journal of Mathematic Physics  
Volume 17 Numéro 3  
Mars 1976, Pages 378-382
- Kalman Shulgasser  
On the conductivity of fiber reinforced materials  
Journal of Mathematical Physics  
Volume 17 Numéro 3  
1976, Pages 382-387
- Kalman Schulgasser  
Relationship between single cristal and polycristal elactrical conductivity  
Journal of Applied Physic  
Volume 47  
1976, Pages 1880-1886
- Kalman Schulgasser  
Concerning the effective transverse conductivity of a two dimensional two phase material  
International Journal Heat Mass Transfer  
Volume 20  
1977, Pages 1273-1289
- Kalman Schulgasser  
Bounds on the conductivity of statistically isotropic polycrystals  
Journal of Physics C  
Volume 10  
1977, Pages 407-417
- Kalman Schulgasser  
Sphere assemblage model for polycrystals and symmetric materials  
Journal of Applied Physics  
Volume 54  
1982, Pages 1380-1382
- A. Sen & Salvatore Torquato  
Effective conductivity of anisotropic two phase composite media  
Physical Review B  
Volume 39  
1989, Pages 4504-4515



- T. Shermerger, A. Dikarev & E. Kruglyakova  
Complex permittivity for an ideal dielectric of stochastic structure  
Physical State Solidus B  
Numéro 168  
1991, Pages 611-616
- N. Silnutzer  
Effective constants of statistically homogeneous materials  
Thèse  
University of Pennsylvania  
Philadelphia 1972
- P. Smith & Salvatore Torquato  
Computer simulation results for bounds on the effective conductivity of composite media  
Journal of Applied Physics  
Volume 65 Numéro 3  
1989, Pages 893-900
- S. Springer & S. Tsai  
Journal Comp. Mater.  
Numéro 1  
1967, Page 166
- G. Strang & Robert Kohn  
Optimal design of a two way conductor  
in Non Smooth Mechanics  
Editeur P. Panagiotopoulos & al.  
Birkhauser  
Boston 1988
- L. Tartar  
Estimation de coefficients homogénéisés  
in Computing Methods in Applied Sciences and Engineering, Springer Verlag  
Volume 704  
Berlin 1979, Pages 364-373
- L. Tartar  
Nonhomogeneous media and vibration theory  
Lecture Notes in Physics  
Volume 127  
Springer Verlag  
Berlin 1980
- L. Tartar  
Estimations fines des coefficients homogénéisés  
in Ennio De Giorgi's Colloquium  
Editeur P. Kree, Pitman Press  
Volume 125  
Londres 1985, Page 168
- J. Thovert, I. Kim, Salvatore Torquato & A. Acrivos  
Bounds on the effective properties of polydispersed suspensions of spheres: an evaluation of two relevant parameters  
Journal of Applied Physics  
Volume 67  
1990, Pages 6088-6098
- Salvatore Torquato & G. Stell  
Microstructure of two phase random media: I. The n point probability functions  
Journal of Chemistry Physics  
Volume 77  
1982, Pages 2071-2077
- Salvatore Torquato & G. Stell  
Microstructure of two phase random media: II. The Mayer-Montroll and Kirkwood-Salsburg hierarchies  
Journal of Chemistry Physics  
Volume 78  
1983, Pages 3262-3272
- Salvatore Torquato & G. Stell  
Microstructure of two phase random media: III. The n point matrix probability functions for fully penetrable spheres  
Journal of Chemistry Physics  
Volume 79  
1983, Pages 1505-1510
- Salvatore Torquato & G. Stell  
Microstructure of two phase random media: IV. Expected surface area of a dispersion of penetrable spheres and its characteristic function  
Journal of Chemistry Physics  
Volume 80  
1984, Pages 878-880
- Salvatore Torquato & G. Stell  
Microstructure of two phase random media: V. The n point matrix probability functions for impenetrable spheres  
Journal of Chemistry Physics  
Volume 82  
1985, Pages 980-987
- Salvatore Torquato & G. Stell  
Bulk properties of two phase disordered media: II. Effective conductivity of a dilute dispersion of penetrable spheres  
Journal of Chemistry Physics  
Volume 83  
1985, Pages 4776-4785
- Salvatore Torquato  
Electrical conductivity of two phase disordered composite media  
Applied Physics  
Volume 58  
1985, Pages 3790-3797
- Salvatore Torquato & G. Stell  
Bounds on the effective thermal conductivity of a dispersion of fully penetrable spheres  
Lett. Appl. Eng. Sci.  
Volume 23  
1985, Pages 375-384



- Salvatore Torquato & F. Lado  
Characterization of the microstructure of a distribution of rigid rods and disks in a matrix  
Journal of Physics A  
Volume 18  
1985, Pages 141-148
- Salvatore Torquato & F. Lado  
Effective properties of two phase disordered composite media: II. Evaluation of bounds on the conductivity and bulk modulus of dispersions of impenetrable spheres  
Physical Review B  
Volume 33  
1986, Pages 6428-6434
- Salvatore Torquato & J. Beasley  
Effective properties of fiber reinforced materials: I. Bounds on the effective thermal conductivity of dispersions of fully penetrable cylinders  
International Journal Eng. Sci.  
Volume 24 Numéro 3  
1986, Pages 415-433
- Salvatore Torquato & F. Lado  
Bounds on the conductivity of a random array of cylinders  
Proceedings of the Royal Society of London A  
Volume 417  
1988, Pages 59-80
- Salvatore Torquato & I. Kim  
Efficient simulation technique to compute effective properties of heterogeneous media  
Applied Physics  
Volume 55  
1989, Pages 1847-1849
- Salvatore Torquato & A. Sen  
Conductivity tensor of an anisotropic composite media from the microstructure  
Journal of Applied Phys.  
Volume 67  
1990, Pages 1145-1155
- L. Walpole  
On bounds for the overall elastic moduli of inhomogeneous system  
Journal Mech. Phys. Solids  
Volume 14  
1966, Pages 151-162
- John Willis  
Variational and related methods for the overall properties of composites  
in Advances in Applied Mechanics  
Editeur C. Yih, Academic Press  
Volume 21  
New York 1981, Pages 2-78
- John Willis  
Variational principles and operator equations for electromagnetic waves in inhomogeneous media  
Wave Motion, North Holland publisher  
Numéro 6  
Amsterdam 1984, Pages 127-139
- John Willis  
Bounds and self consistent estimates for the overall moduli of anisotropic composites  
Mech. Phys. Solids  
Volume 25  
1977, Pages 185-202
- C. Wu & R. Mc Cullough  
Constitutive relationships for heterogeneous materials  
in Developments in Composite Materials  
Editeur G. Holister  
1997, Pages 119-187

### Autre lois

- B. Abeles, H. Pinch & J Gittleman  
Physical Review Letters  
Volume 35 Numéro 247  
1975
- T. Ansart  
Modelisation des propriétés diélectriques de matériaux composites  
LSGC  
Nancy 1989
- I. Balberg & S. Bozowski  
Solid State Communication  
Volume 44 Numéro 551  
1982
- J. Barriol & Jean-Louis Greffe  
Relation entre le modèle microscopique des diélectriques polarisables et le modèle macroscopique  
International Journal of Chemistry-Physics  
Numéro 66  
1969, Pages 154-158
- Alain Bellamy  
Contribution à l'étude et à la simulation numérique des propriétés diélectriques des polymères chargés de noir de carbone conducteur au voisinage du seuil de percolation  
Thèse  
Orsay 1983



- Serge Berthier  
Théorie de la fonction diélectrique optique des milieux inhomogènes, application aux propriétés électromagnétiques des cermets  
Thèse d'état  
Paris 1986
- C. Böttcher  
The dielectric constant of cristalline powder  
Res. Trav. Chim.  
Numéro 64  
1945, Pages 47-51
- C. Böttcher  
Theory of electric polarization  
Elsevier  
1952
- D. Bruggeman  
Berechnung verschildner physikalischer Konstanten von heterogen Substanzen  
Ann. der Phys.  
Numéro 636  
1935, Page 5
- F. Carmona & A. Amorti  
Physical Review B  
Volume 35 Numéro 3284  
1987
- F. Carmona, P. Prudhon & F. Bureau  
Solid State Communication  
Volume 51 Numéro 255  
1984
- Chylek & Srivastava  
Dielectric constant of a composite inhomogeneous medium  
Physical Review B  
Volume 27 Numéro 8  
Avril 1983
- Rudolf Clausius  
Die Mechanische Wärmetheorie  
Druck und Verlag  
Volume 3  
Braunschweig 1876, Pages 62-97
- Marc Clause  
Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des émulsions  
Thèse  
Pau 1971, 331 pages
- R. Cohen, G. Cody, M. Coutts & B. Abeles  
Physical Review B  
Numéro 8  
1973, Page 3689
- A. Efros & B. Shklovski  
Physical State Solidus B  
Volume 76 Numéro 475  
1976
- J. Eshelby  
The determination of the field of an ellipsoidal inclusion and related problems  
Proceedings of the Royal Society London A  
Numéro 241  
1957, Pages 376-396
- B. Felderhof, G. Ford & E. Cohen  
Cluster expansion for the dielectric constant of a polarizable suspension  
Journal Stat. Physics  
Volume 28  
1982, Pages 135-164
- H. Fricke  
A mathematical treatment of the dielectric conductivity and capacity of disperse systems  
Physical Review  
Numéro 24  
1924, Pages 575-587
- François Golse  
Cours sur les méthodes d'homogénéisation et leurs applications en électromagnétisme  
Science et Tec.  
Numéro 1658  
Décembre 1989, 43 pages
- Jean-Louis Greffe  
Etude de la modélisation des lois de mélange  
Rapport CERT  
Numéro 1/1460  
1990
- Constantino Grosse  
Permittivité statique des émulsions. Application à l'étude diélectrique des mélanges critiques  
Thèse  
Nancy 1976
- Constantino Grosse & Jean-Louis Greffe  
Influence de la forme des micelles sur la permittivité d'une émulsion  
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences  
Numéro 283 C  
Paris 1976, Pages 95-97
- Constantino Grosse & Jean-Louis Greffe  
Influence du champ appliqué sur la permittivité d'une émulsion  
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences  
Numéro 283 C  
Paris 1976, Pages 159-161
- Constantino Grosse & Jean-Louis Greffe  
Permittivité statique des émulsions  
Journal de Chimie-Physique  
Volume 76 Numéro 4  
1979, Pages 305-327





- D. Hale  
The physical properties of composite materials  
Journal of Materials Science  
Numéro 11  
1976, Pages 2105-2141
- T. Hanai  
Emulsions science, electrical properties of emulsions  
Editeur Ph Sherman  
Academic Press  
New York 1968, Pages 353-478
- T. Hanai  
Theory of the dielectric dispersion due to the interfacial polarization and its application to emulsions  
Kolloid Zeitschrift  
Volume 171  
1960, Pages 23-31
- W. Higushi  
A new relationship for the dielectric properties of two phase mixtures  
Journal of Physical Chemistry  
Numéro 62  
1958, Pages 649-653
- E. Kerner  
The electrical conductivity of composite media  
Proceedings of the Physical Society B  
Volume 69  
1956, Pages 802-807
- A. Kraszewski  
Prediction of the dielectric properties of two phase mixtures  
Journal of Microwave Power  
Volume 12 Numéro 3  
1977, Page 215
- Kubo & S. Nakamura  
The dielectric constant of dispersion of spherical particules  
Bulletin of Chemistry Society  
Numéro 26  
Japon 1953, Page 318
- L. Landau & F. Lifshitz  
Electrodynamique des milieux continus  
Editions M.I.R.  
Moscou 1969, Pages 68-70
- Jean-Marie Laugier  
Modélisation des propriétés électriques des systèmes désordonnés : conductivité, constante diélectrique et bruit  
Thèse d'état  
Aix 1987, 104 pages
- K. Lichtenecker & K. Rother  
Die Herleitung des logarithmischen Mischungsgesetzes aus allgemeinen Prinzipien der stationären Strömung  
Physik Zeitschrift  
Numéro 32  
1931, Pages 255-260
- G. de Loor  
Dielectric properties of heterogeneous mixtures with a polar constituent  
Applied Science Res. B  
Numéro 11  
1965, Page 310
- H. Looyenga  
Dielectric constants of heterogeneous mixtures  
Physica  
Numéro 31  
1965, Pages 401-406
- D. Mc Lachlan  
A new interpretation of percolation conductivity results with large critical results  
Solid State Communication  
Volume 60 Numéro 10  
1986, Pages 821-825
- Melvin Miller  
Bounds for effective electrical, thermal, and magnetic properties of heterogeneous materials  
Journal of Mathematical Physics  
Volume 10 Numéro 11  
Novembre 1969, Pages 1988-2004
- Keizo Miyasaka, Kiyosi Watanabe, Eiichiro Jojima, Hiromi Aida, Masao Sumita & Kinzo Ishikawa  
Electrical conductivity of carbon polymer composites as a function of carbon content  
Journal of Materials Science  
Numéro 17  
1982, Pages 1610-1616
- O. Mossotti  
Discussione analitica sull'influenza che l'azione di un mezzo dielectrico ha sulla distribuzione dell'elettricità alla superficie di piu corpi elettrici disseminati in esso  
Mem. di Matem. e Fisica di Modena  
Numéro 24  
1846, Pages 49-74
- S. Nelson  
Estimation the permittivity of solid from measured permittivities of granular or pulverized materials  
Spring Meeting, Materials Research Society  
Volume 124  
Reno Avril 1988, Pages 149-154
- Jean-Paul Orizoli  
Contribution à l'étude des mécanismes de conduction électrique des principaux



- polymères utilisés dans le domaine des semi-conducteurs  
Thèse d'ingénieur  
Toulouse 1980
- Jeanine Paletto  
Détermination de la permittivité par la méthode des mélanges  
Thèse  
Lyon 1964, 51 pages
  - Jeanine Paletto  
Etude de la permittivité diélectrique de matériaux composites  
Thèse  
Lyon 1972, 110 pages
  - C. Pearce  
The permittivity of two phase mixtures  
British Journal of Applied Physic  
Numéro 6  
1955, Pages 358-361
  - A. Priou  
Caractérisation des matériaux diélectriques  
Société des Amis de l'E.N.S.T.A. & E.N.S.A.E.  
Paris 1989, 370 pages
  - C. Prost  
Etude de la constante diélectrique des mélanges hétérogènes  
Thèse, Université de Nancy  
1965
  - John Rayleigh  
On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium  
Philosophical Magazine  
Numéro 34  
1892, Pages 481-502
  - J. Reynolds & G. Hough  
Formulae for a dielectric constant of mixtures  
Proceedings of the Physical Society B  
Numéro 70  
1957, Pages 769-775
  - W. Tinga, W. Voss & D. Blossey  
Generalised approach to multiphase dielectric mixture theory  
Journal of Applied Physics  
Numéro 44  
1973, Pages 3897-3902
  - A. de la Torre  
Matériaux composites, modèle multicouches  
Note interne DRET, CNRS, CERT  
Novembre 1991
  - Jean-Paul Troadec  
Contribution à l'étude des propriétés de transport des matériaux hétérogènes isotropes et anisotropes  
Thèse d'état  
Rennes 1983, 167 pages
  - K. Wagner  
Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvergänge auf Grund Maxwell scher Vorstellungen  
Archiv. Für Elektrotech  
Numéro 2  
1914, Pages 371-387
  - Otto Wiener  
Die theorie des Mischkörpers Für das Feld der Stationären Strömung  
Abh. Math. Phys. Säch Wiess  
Numéro 32  
1912, Pages 509-604

### **III. APPENDICE**

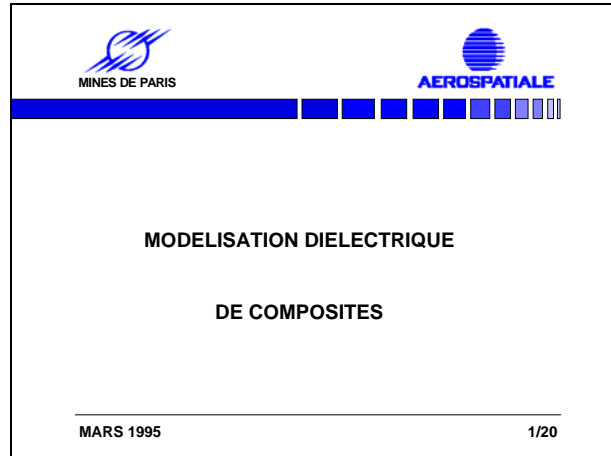
#### **III.1. RESUME ILLUSTRE**



Cette thèse réalisée entre 1991 et 1995 par M. Anthony Le Coënt sur le sujet « Etude microstructurale et modélisation statistique des propriétés diélectriques de composites » résulte de la collaboration entre les Centres des :

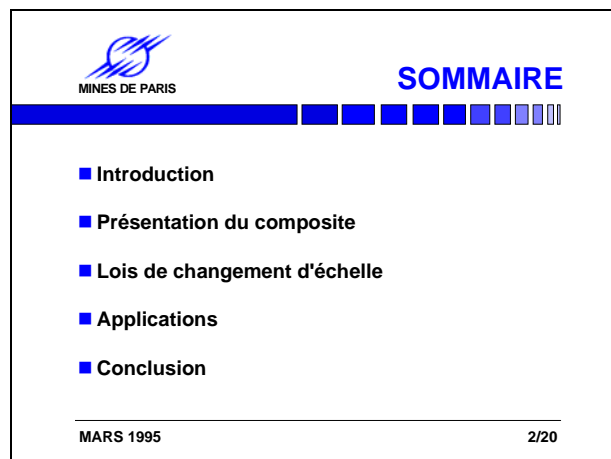
- Recherche Aéronautique Suresnes,
- Géostatistique Mines de Paris,
- Matériaux des Mines de Paris.

Je remercie toutes les personnes rencontrées et qui m'ont soutenu



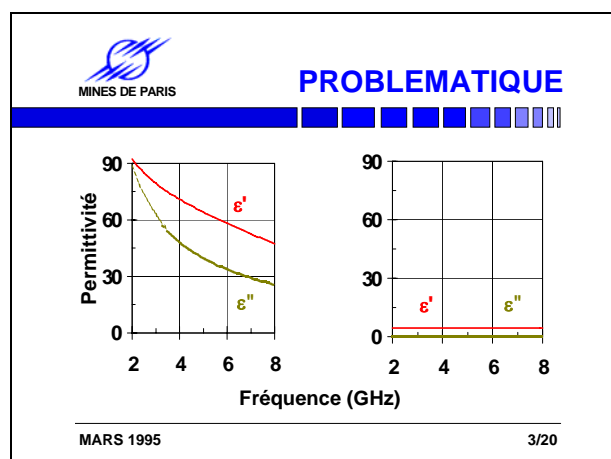
L'objectif de ce travail est de présenter quelques applications d'un nouvel outil de calcul de la permittivité :

- observation par microscopie électronique du composite puis traitement par analyse d'images ;
- des lois statistiques de changement d'échelle sont adaptées aux milieux aléatoires hétérogènes ;
- nous appliquons ces lois sur des matériaux modèles, puis sur notre composite, grâce aux données expérimentales.



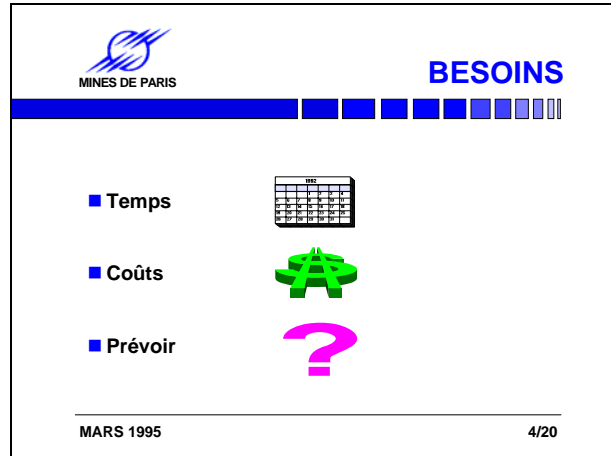
Des composites diélectriques, contenant deux types d'inclusions de noirs de carbone (taux volumique de charge : 5 %), présentent, dans la gamme 2-8GHz, des permittivités (réelles  $\epsilon'$  et imaginaires  $\epsilon''$ ) très différentes. Quelles en sont les raisons ?

Les composites résine polymère / noir de carbone sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques et diélectriques





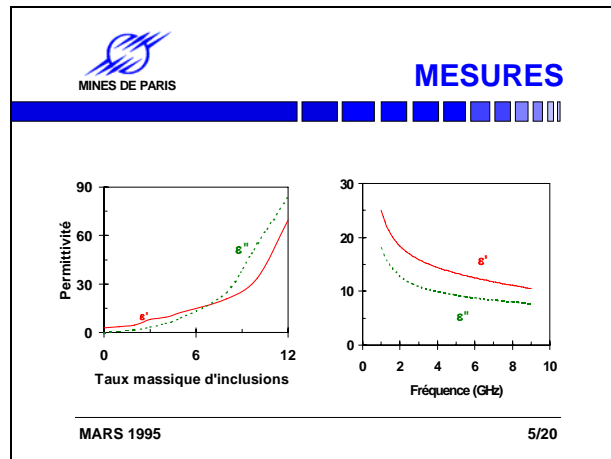
Les campagnes de recherche, comprenant la prospection de nouveaux matériaux, la réalisation de composites et leur caractérisation sont longues. Ces études ont un prix élevé. Prévoir les propriétés diélectriques des composites, le plus en amont de la recherche, permet de réaliser des économies.



Après avoir élaboré les composites, nous mesurons leur permittivité dans une cellule coaxiale. La charge a une permittivité plus élevée que la matrice :

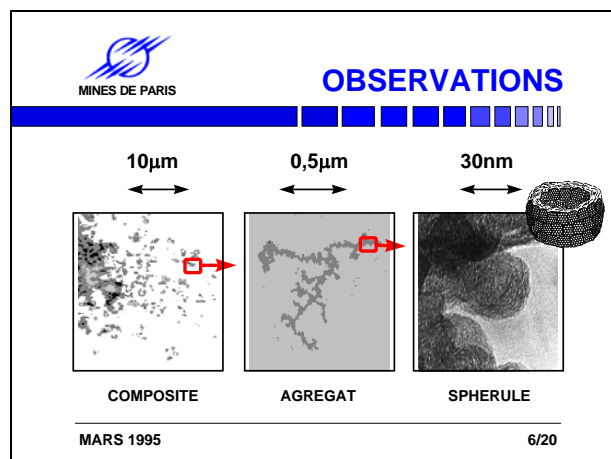
- A fréquence fixée (6 GHz), la permittivité du composite est une fonction croissante du taux massique d'inclusions.
- A taux de charge fixé (5 % en masse), la permittivité est une fonction décroissante de la fréquence.

D'autres mesures physiques ont été effectuées (conductivité, densité, granulométrie...)



L'observation fine du composite par microscopie électronique à transmission à différentes échelles nous renseigne :

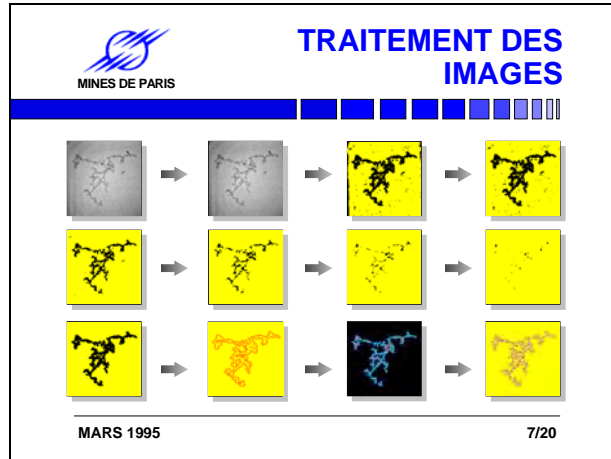
- A faible grossissement sur la distribution de la charge dans la matrice.
- A plus fort grossissement, les inclusions de noir de carbone sont des agrégats ramifiés.
- En haute résolution, nous remarquons que ces agrégats sont formés par l'association de sphères, à structure turbostratique (médaillon).





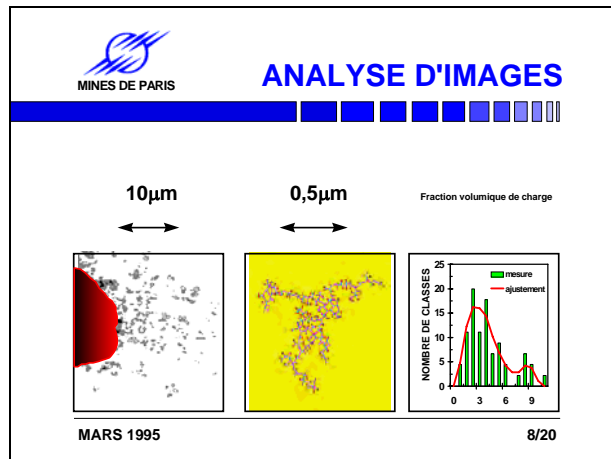
Des traitements d'images permettent d'obtenir les résultats attendus :

- Les images M.E.T. des agrégats sont de qualité adéquate.
- Un filtre permet d'augmenter le contraste de l'image numérisée.
- Un « chapeau haut de forme seuillé » donne une image binaire bruitée.
- Une succession d'opérations morphologiques permet d'obtenir une image de bonne qualité.
- Nous pouvons alors traiter cette image pour effectuer certaines analyses.



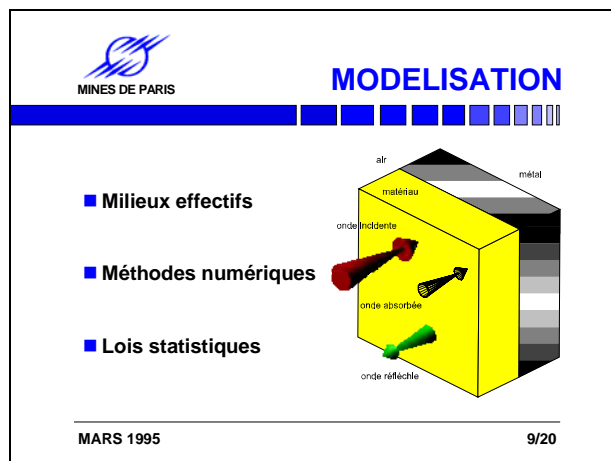
Sur la première image, on peut observer deux zones distinctes, une grande zone de concentration en inclusions proche du taux nominal, et une zone (mise en couleur) dont la concentration est proche de la saturation.

L'analyse d'images permet de traiter un grand nombre de micrographies et d'en tirer des informations quantitatives. Le graphique confirme l'analyse qualitative de la première image.



Les outils de modélisation actuellement disponibles sont au nombre de trois :

- Les milieux effectifs sont faciles d'utilisation, mais non généralisables et nécessitant des coefficients d'ajustement.
- Les méthodes numériques sont fiables mais gourmandes en ressource et peu adaptées aux milieux hétérogènes aléatoires.
- Nous étudions ici les lois statistiques de changement d'échelle.





Les lois des milieux effectifs présentent entre elles des différences notables, déterminer la loi la plus en adéquation avec le matériau réalisé peut être délicate. Ces lois sont limitées à des conditions particulières :

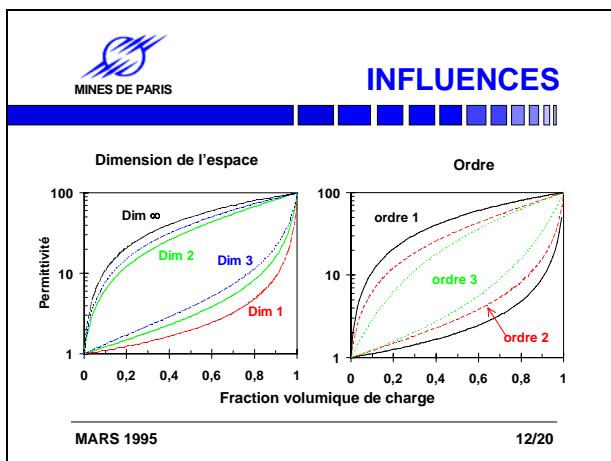
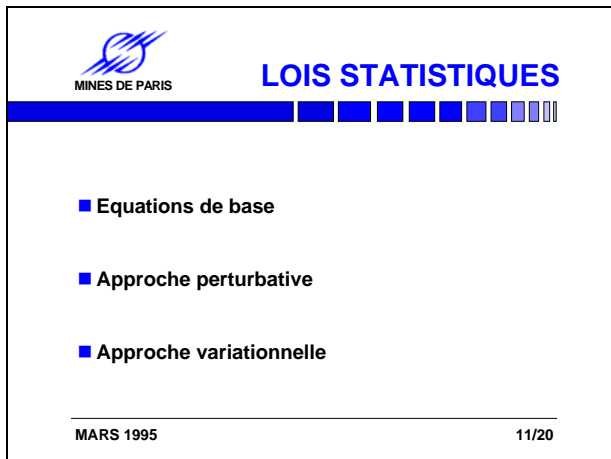
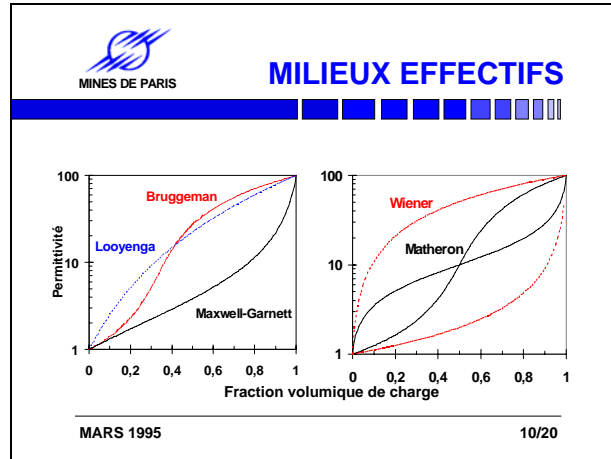
- types de matériaux particuliers,
- peu d'interactions entre inclusions,
- faible concentration en charge,
- permittivités des composants proches ou éloignées...

Cela nous conduit à étudier des lois statistiques.

L'équation de Maxwell-Gauss dans l'approximation quasi statique est appliquée à un milieu linéaire. Le champ électrique est développé en séries, puis l'énergie électromagnétique est minimisée. Cette méthode variationnelle fournit des bornes sur la permittivité. Le développement nécessite la connaissance de fonctions de corrélation.

Nous tirons en particulier les enseignements généraux des lois statistiques :

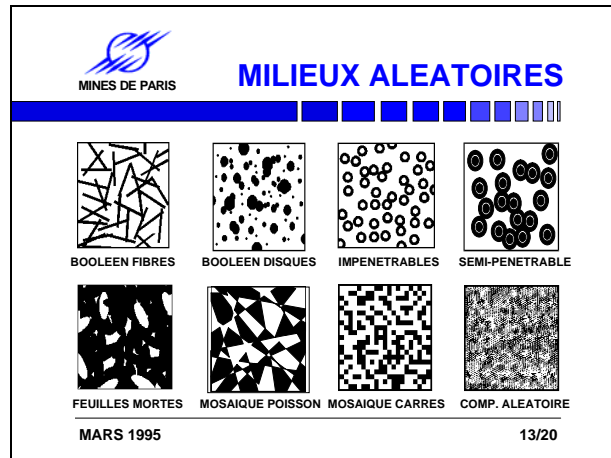
- En dimension 1, les bornes correspondent à la moyenne harmonique des permittivités.
- Les bornes sont plus resserrées à 2 qu'à 3D.
- Les bornes sont tirées vers le haut à 3D.
- Les bornes sont plus resserrées quand l'ordre augmente.





L'observation fine de divers composites nous indique la diversité géométrique des composites dont voici quelques exemples :

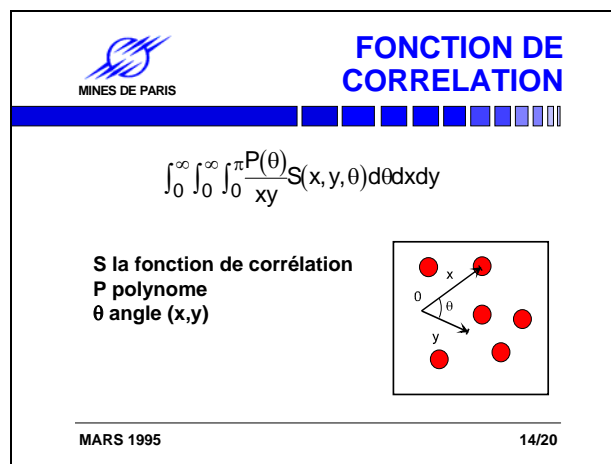
- Schéma booléen de fibres.
- Schéma booléen de disques.
- Sphères creuses impénétrables.
- Feuilles mortes d'ellipses.
- Mosaïque de polyèdre de Poisson.
- Matériau complètement aléatoire...



Les fonctions de corrélation à trois points sont données par :

$$S^{(3)}(0,x,y)=S^{(3)}(x,y,\theta)$$

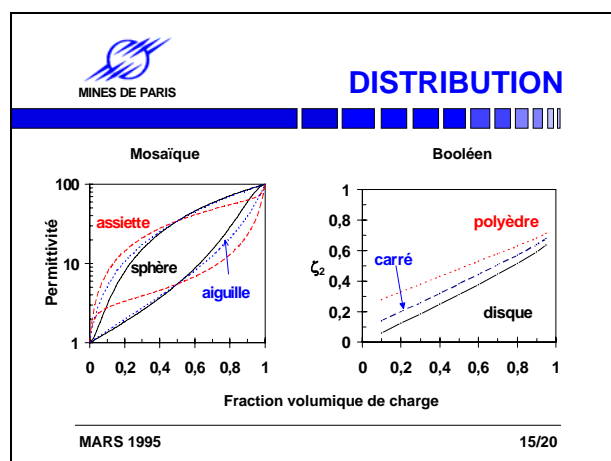
Elles interviennent dans le calcul des bornes d'ordre 3



Suivant le modèle de matériau considéré :

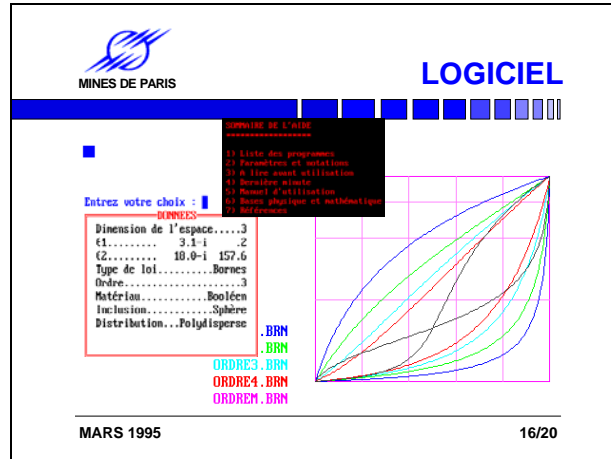
- Mosaïque de sphéroïdes 3D.
- Booléen 2D.

Le paramètre de Milton  $\zeta$ , donc les bornes d'ordre 3 peuvent être très différentes, en fonction de la fraction volumique de charge.



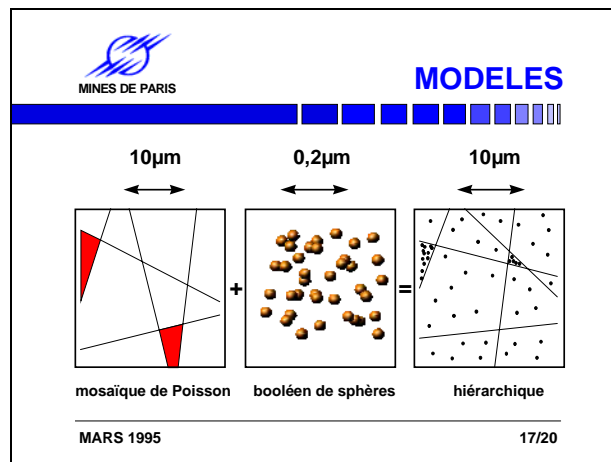


Le calcul de l'encadrement de la permittivité, à partir des fonctions de corrélations, étant complexe, un logiciel informatique l'effectue. La structure arborescente guide l'utilisateur qui entre les données relatives au matériau. Les résultats sous forme graphique peuvent être comparés à des courbes expérimentales ou calculées.

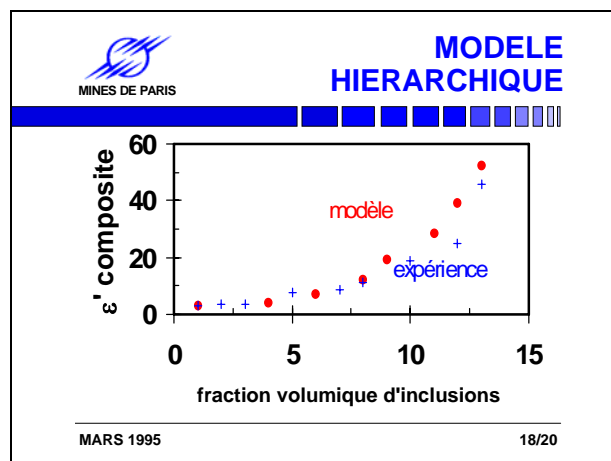


Le choix du modèle s'effectue en ajustant les paramètres des modèles les plus pertinents.

- Le premier schéma représente une mosaïque de Poisson.
- Le second représente un schéma booléen de sphère.
- Le dernier est constitué des deux milieux aléatoires précédents. C'est un matériau hiérarchique ou multi-échelles modélisant notre composite.




Nous pouvons maintenant comparer les permittivités de notre modèle, avec les permittivités expérimentales. Pour cela, nous calculons les bornes d'ordre 3 du modèle hiérarchique (ajustées aux données expérimentales), pour une fréquence de 8 GHz.







L'ensemble des techniques nécessaires à la prévision de propriétés physiques de matériaux (de l'observation à la modélisation) a été mis en oeuvre, et appliqué à quelques cas particuliers. Pour certains milieux hétérogènes, l'utilisation de lois statistiques permet un gain en temps ou en précision important.



MINES DE PARIS


## CONCLUSION

- **OBSERVATIONS**
  - Microscopie
  - Analyse d'images
- **CARACTERISATION DE LA MICROSTRUCTURE**
  - Simulations numériques
  - Modèles analytiques
- **LOIS STATISTIQUES**
  - Adaptation à la morphologie
  - Encadrement de la permittivité

MARS 1995 19/20

Une gamme élargie de modèles de matériaux (hiérarchiques, fractales...) permettra de couvrir de très nombreux cas de figure.

Les lois statistiques - après modifications plus ou moins importantes - peuvent être appliquées à d'autres domaines (conductivités, multi-diffusion...).



MINES DE PARIS

## PERSPECTIVES

- **Réalisation de nouveaux matériaux**
- **Développer de nouveaux modèles de milieux aléatoires**
- **Appliquer ces approches à d'autres domaines**
- **Adaptation à un milieu absorbant**

MARS 1995 20/20

## III.2. NOMENCLATURE

### III.2.1. LEXIQUE

#### **Microscopie**

- Bruit de fond :

Parasites de l'image, caractérisées par le rapport signal / bruit

- Charge :

Un échantillon faiblement conducteur évacue mal les charges électriques provenant du faisceau électronique du microscope. L'image est alors parasitée ; ce phénomène peut aussi conduire à l'endommagement de l'échantillon.

- Défocalisation :

Différence par rapport à la mise au point de la lentille objectif

- Intégration numérique de n images :



Compromis entre l'augmentation en  $\sqrt{n}$  du rapport signal / bruit, et la dérive de l'objet durant le temps de pause

- Stéréographie :

Représentation d'un solide à partir de projections

- Tilt :

Rotation ; par extension, système de rotation objet-microscope

- Turbostratique :

Empilement de plans parallèles formant un cristallite, présentant un désordre rotationnel

### Statistiques

- Ergodique :

On peut assimiler moyenne d'ensemble et d'espace

- Homogène :

Une partie a les mêmes propriétés que le tout

- Isotropie :

Mêmes propriétés dans toutes les directions

- Permanent :

Le temps n'est pas une variable

- Stationnaire :

Ne dépend que des coordonnées relatives

### Analyse d'images

- Anamorphose :

Transformation des niveaux de gris de façon à occuper toute la plage de couleurs

- Chapeau haut-de-forme :

Fermeture ; image initiale en niveau de gris (filtre passe haut)

- Dilatation binaire :

Dilaté de F par  $K = \{x / K_x \cap F \neq \emptyset\}$

- Élément structurant :

Compact K non vide ( $K_x$  : translation en x de K)

- Erosion :

Erodé de F par  $K = \{x / F \supset K_x\}$

- Fermeture :

Opération croissante, isotone, idempotente, inverse de l'ouverture

- Ligne de partage des eaux :

Approximativement les lignes de crêtes des niveaux de gris

- Marqueur :

Point significatif d'une image

- Morphologie :

Etude de la configuration

- Niveau de gris :

Teinte dans une image noir et blanc

- Numérisation ou digitalisation :

Transformation des images en réseau mosaïque, utilisable pour les analyser

- Ouverture de taille 1 :

Une érosion de taille 1 suivie d'une dilatation de même taille



- Points homéomorphes :  
Marqueurs appareillés entre différentes images
- Seuiller :  
Ne conserver qu'une teinte entre deux niveaux de gris, le reste étant initialisé à 0
- Squelette géodésique :  
Ensemble des centres des boules maximales

### Electromagnétisme

- Approximation quasi statique :  
Phénomènes permanents et absence de réflexions multiples
- Charge :  
Elément introduit dans les résines permettant de modifier leurs propriétés
- Hyperfréquence :  
Fréquence comprise entre 100 MHz et 100 GHz

## III.2.2. NOTATIONS

### Conventions

Les conventions suivantes sont implicitement appliquées :

- un indice "zéro", entre parenthèses, placé en haut et à droite, indique que l'on se réfère à un système non perturbé. Les indices "un, deux", dans la même position, se réfèrent à un ordre de perturbation ;
- les unités utilisées, ainsi que leur abréviation, sont celles du système international (SI), Mètre (m), Kilogramme (kg), Seconde (s) & Ampère (A), ainsi que leurs composées ;
- le séparateur numérique est la virgule ;
- le sens de rotation positif est le sens trigonométrique ;
- $d\vec{r} = d^3r$  ;
- $\varepsilon$  est le tenseur d'ordre deux des permittivités ;
- les références bibliographiques [ ] sont triées par ordre d'apparition ;
- les figures, schémas, illustrations et micrographies ( ) sont ordonnées par ordre d'apparition.

### Lettres grecques, symboles

|               |  |                    |
|---------------|--|--------------------|
| $\theta$      | angle (entre paires stéréoscopiques, entre vecteurs) | rad                |
| $\pi$         | nombre pi  |                    |
| $\kappa$      | indice d'absorption                                  |                    |
| $\rho$        | masse volumique, densité                             | kg.m <sup>-3</sup> |
| $\varepsilon$ | permittivité   | F.m <sup>-1</sup>  |
| $\lambda$     | longueur d'onde                                      | m                  |
| $\Xi$         | énergie volumique                                    | J.m <sup>-3</sup>  |
| $\sum$        | symbole somme  |                    |
| $\mu$         | perméabilité magnétique                              | H.m <sup>-1</sup>  |
| $\sigma$      | conductivité   | S.m <sup>-1</sup>  |
| $\sigma^2$    | écart type   |                    |
| $\phi$        | fraction, concentration                              | %                  |
| $\phi^*$      | seuil de percolation                                 | %                  |
| $\varphi$     | potentiel électrique                                 | V                  |



|                   |                               |          |
|-------------------|-------------------------------|----------|
| $\varnothing$     | diamètre                      | m        |
| $\nu$             | viscosité dynamique           | PI       |
| $\nabla$          | Nabla                         | $m^{-1}$ |
| $\infty$          | infini                        |          |
| ( )               | ordre de développement        |          |
| .                 | module, norme, valeur absolue |          |
| ( $\bar{\quad}$ ) | moyenne                       |          |
| < . >             | espérance mathématique        |          |
| ( .   . )         | produit scalaire              |          |
| [ ]               | référence bibliographique     |          |
| $\vec{\quad}$     | vecteur                       |          |

### Lettres latines

|               |  |            |
|---------------|--|------------|
| $\vec{B}$     | champ magnétique                                   | T          |
| c             | vitesse  | $m.s^{-1}$ |
| C             | carbone  |            |
| d             | dérivée  |            |
| div           | opérateur divergence                               | $m^{-1}$   |
| $\vec{D}$     | déplacement électrique                             | C.m        |
| D             | dimension (de l'espace ou d'un objet fractal)      |            |
| e             | charge de l'électron                               | C          |
| $\vec{E}$     | champ électrique                                   | $V.m^{-1}$ |
| f             | fréquence  | Hz         |
| $\text{grad}$ | opérateur gradient                                 | $m^{-1}$   |
| H             | induction magnétique                               | $A.m^{-1}$ |
| H             | hydrogène  |            |
| i             | $\sqrt{-1}$  |            |
| i             | indice relatif à la phase considérée               |            |
| K             | paramètre ajustable                                |            |
| m             | masse  | kg         |
| M.E.B.        | microscope électronique à balayage                 |            |
| M.E.T.        | microscopie électronique à transmission            |            |
| M.O.          | microscopie optique                                |            |
| n             | indice muet, ordre de développement                |            |
| O             | oxygène  |            |
| $\vec{r}$     | affixe, vecteur définissant la position d'un point | m          |
| $\text{rot}$  | opérateur rotationnel                              | $m^{-1}$   |
| R             | rayon, indice de réflexion                         | m          |
| S             | fonction de corrélation                            |            |
| s             | surface  | $m^2$      |
| T             | température, indice de transmission                | K          |
| $\vec{v}$     | vitesse  | $m.s^{-1}$ |
| v             | volume   | $m^3$      |
| x, y, z       | coordonnées cartésiennes de $\vec{r}$              | m          |
| Z             | impédance  | $\Omega$   |



## III.3. SOMMAIRE

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| PRESENTATION .....                   | 9  |
| I. PREFACE.....                      | 11 |
| Remerciements                        | 11 |
| Avant-propos                         | 12 |
| II. PREAMBULE .....                  | 13 |
| Notations                            | 13 |
| Sommaire                             | 14 |
| Mots-clefs                           | 17 |
| Introduction                         | 18 |
| III. PRESENTATION EN ANGLAIS.....    | 20 |
| Key words                            | 20 |
| Introduction                         | 20 |
| Première partie :                    |    |
| PRESENTATION DU MATERIAU .....       | 25 |
| PRESENTATION.....                    | 27 |
| I. ELABORATION DES MATERIAUX .....   | 28 |
| Présentation                         | 28 |
| I.1. Noir de carbone                 | 29 |
| I.2. Résine                          | 29 |
| I.3. Composite                       | 30 |
| Introduction                         |    |
| Tronc commun                         |    |
| Options                              |    |
| Conclusion                           |    |
| Conclusion                           | 36 |
| II. CARACTERISATION .....            | 37 |
| Présentation                         | 37 |
| II.1. Mesures diélectriques          | 37 |
| Présentation                         |    |
| Résultats                            |    |
| Ajustement                           |    |
| II.2. Mesures électriques            | 40 |
| Introduction                         |    |
| Analyse                              |    |
| II.3. Autres mesures physiques       | 43 |
| Densité                              |    |
| Granulométrie                        |    |
| Conclusion                           | 46 |
| III. OBSERVATION.....                | 47 |
| Présentation                         | 47 |
| III.1. Agrégats isolés par M.E.T.    | 47 |
| Introduction                         |    |
| Observation des agrégats libres      |    |
| III.2. Matériaux biphasés par M.E.T. | 53 |



|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| III.3. Matériaux biphasés par M.E.B.  | 55  |
| Conclusion                            | 57  |
| IV. ANALYSE DES IMAGES .....          | 58  |
| Présentation                          | 58  |
| IV.1. Analyse d'images                | 58  |
| IV.2. Agrégats isolés                 | 59  |
| Prétraitement                         |     |
| Marqueurs                             |     |
| Diamètre des granules                 |     |
| Reconstruction 3D                     |     |
| Exemple                               |     |
| IV.3. Matériaux biphasés              | 67  |
| Présentation                          |     |
| Mesures                               |     |
| Conclusion                            | 69  |
| CONCLUSION.....                       | 70  |
| BIBLIOGRAPHIE .....                   | 70  |
| Deuxième partie :                     |     |
| LES LOIS DE COMPORTEMENT .....        | 81  |
| PRESENTATION.....                     | 83  |
| I. ELECTROMAGNETISME .....            | 84  |
| Présentation                          | 84  |
| I.1. Equations de l'électromagnétisme | 85  |
| I.2. Résultats expérimentaux          | 86  |
| Introduction                          |     |
| Phase physique                        |     |
| Inclusion                             |     |
| Onde                                  |     |
| Autres                                |     |
| Conclusion                            | 87  |
| II. DIFFERENTES APPROCHES.....        | 88  |
| Présentation                          | 88  |
| II.1. Lois des milieux effectifs      | 88  |
| Présentation                          |     |
| Formules                              |     |
| Paramètre                             |     |
| Encadrement                           |     |
| Conclusion                            |     |
| II.2. Méthodes numériques             | 92  |
| Conclusion                            | 92  |
| III. MODELES STATISTIQUES .....       | 93  |
| Présentation                          | 93  |
| III.1. Traitement mathématique        | 93  |
| III.2. Bornes                         | 95  |
| III.3. Logiciel                       | 103 |
| Conclusion                            | 108 |
| CONCLUSION.....                       | 109 |



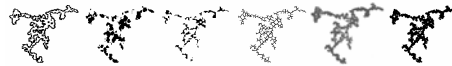
|   |     |
|---|-----|
| BIBLIOGRAPHIE .....                                   | 109 |
| Troisième partie :                                    |     |
| APPLICATION AU MATERIAU ET A D'AUTRES COMPOSITES..... | 121 |
| PRESENTATION.....                                     | 123 |
| I. MATERIAUX MODELES .....                            | 124 |
| Présentation  | 124 |
| I.1. Inclusion  | 124 |
| I.2. Distribution                                     | 131 |
| I.3. Propriétés                                       | 137 |
| Mosaïques   |     |
| Feuilles mortes                                       |     |
| Booléen   |     |
| Impénétrable  |     |
| Conclusion  | 159 |
| II. COMPOSITE A AGREGATS.....                         | 160 |
| Présentation  | 160 |
| II.1. Agrégat   | 160 |
| II.2. Modèle hiérarchique                             | 160 |
| Conclusion  | 164 |
| CONCLUSION.....                                       | 166 |
| BIBLIOGRAPHIE .....                                   | 166 |
|   |     |
| CONCLUSION GENERALE.....                              | 175 |
|   |     |
| ANNEXES .....   | 179 |
| PRESENTATION.....                                     | 181 |
| I. CARACTERISTIQUES TECHNIQUES .....                  | 181 |
| I.1. Matériaux  | 181 |
| Résine  |     |
| Charge  |     |
| Dispersants   |     |
| Solvant   |     |
| I.2. Matériels  | 183 |
| Analyse d'images                                      |     |
| Microscopie   |     |
| Granulométrie   |     |
| Principes des mesures hyperfréquences                 |     |
| II. BIBLIOGRAPHIE GENERALE .....                      | 189 |
| II.1. Outils  | 189 |
| Microscopie   |     |
| Ultrasons, granulométrie                              |     |
| Analyse d'images                                      |     |
| Mathématiques, informatique                           |     |
| II.2. Matériaux                                       | 193 |
| Noir de carbone                                       |     |
| Polymère  |     |
| II.3. Théories  | 195 |
|   |     |
| Mars 1995   | 223 |



|                        |     |
|------------------------|-----|
| Agrégats, fractals     |     |
| Electromagnétisme      |     |
| Lois statistiques      |     |
| Autres lois            |     |
| III. APPENDICE .....   | 210 |
| III.1. Résumé illustré | 210 |
| III.2. Nomenclature    | 217 |
| Lexique                |     |
| Notations              |     |
| III.3. Sommaire        | 221 |
| COPYRIGHT .....        | 224 |
| NOTES .....            | 226 |

### **COPYRIGHT**

Ce document est déposé. Il est autorisé d'en effectuer une copie partielle, par quelque moyen que ce soit, avec l'autorisation de l'auteur.









# NOTES



# NOTES



# NOTES





