



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

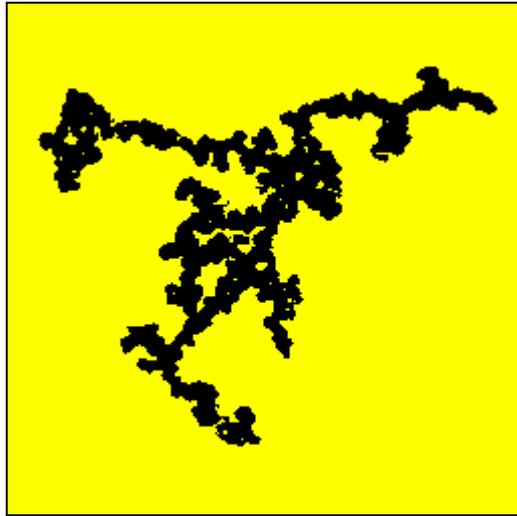
<https://pastel.hal.science/pastel-00005000>

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**

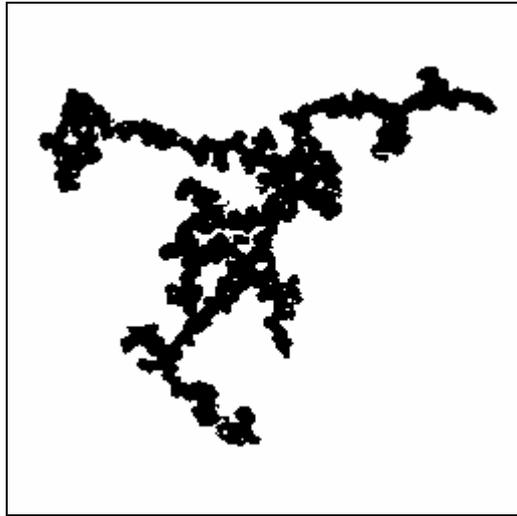


MINES DE PARIS

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

Comment 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^e 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 ;
- $d\vec{r} = d^3r$;
- ε 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

θ	angle (entre paires stéréoscopiques, entre vecteurs)	rad
π	nombre pi	
κ	indice d'absorption	
ρ	masse volumique, densité	kg.m ⁻³
ε	permittivité	F.m ⁻¹
λ	longueur d'onde	m
Ξ	énergie volumique	J.m ⁻³
Σ	symbole somme	
μ	perméabilité magnétique	H.m ⁻¹
σ	conductivité	S.m ⁻¹
σ^2	écart type	
ϕ	fraction, concentration	%
ϕ^*	seuil de percolation	%
φ	potentiel électrique	V
\varnothing	diamètre	m
ν	viscosité dynamique	PI
$\vec{\nabla}$	Nabla	m ⁻¹
∞	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
\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	Ω

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 paragraphe¹. 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

¹ 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.

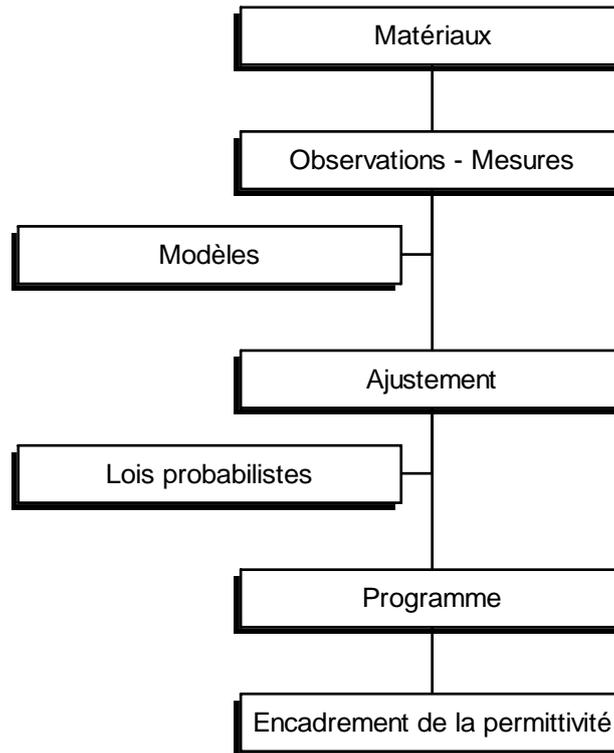


Tableau 1. Synoptique simplifié des étapes et de l'articulation du travail sur les observations microstructurales et la modélisation statistique de composites.

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.

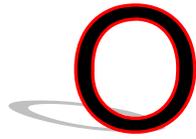
« Quoi qu'il arrive, j'apprends.
Je gagne à tous les coups. »
MARGUERITE YOURCENAR

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.

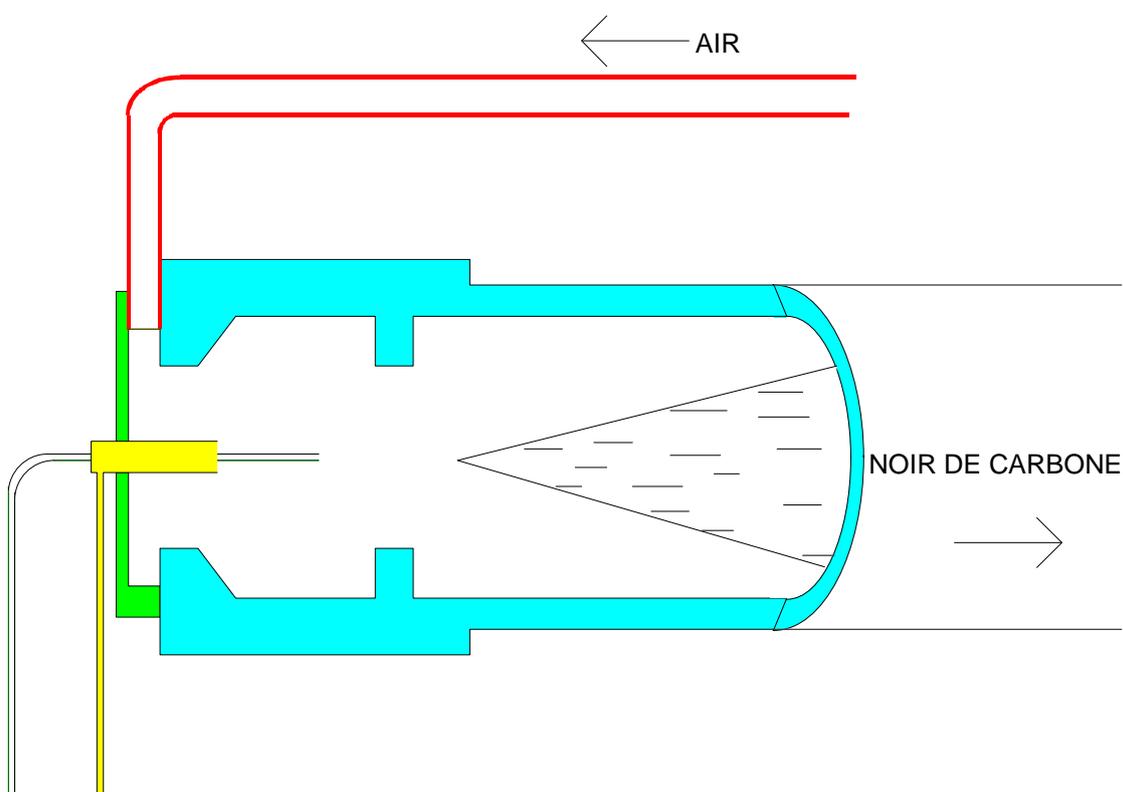


Figure 1. Représentation schématique¹ du réacteur procédé au four² pour la production de noir de carbone.

¹ Schéma réalisé à l'aide de Micrografx Designer 4 pour Windows.

² 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.



- 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].

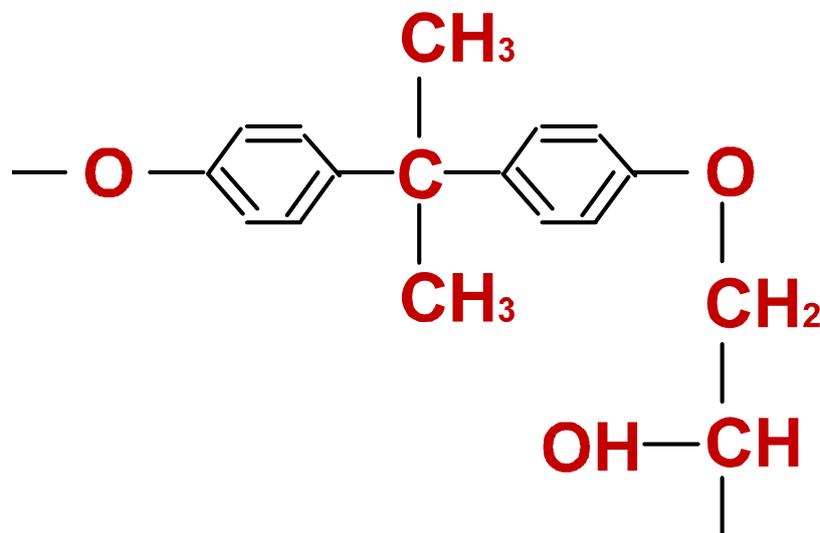


Figure 2. Formule développée de la structure chimique de base de la résine époxyde (formule brute $-C_{17}H_{18}O_3-$).

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.

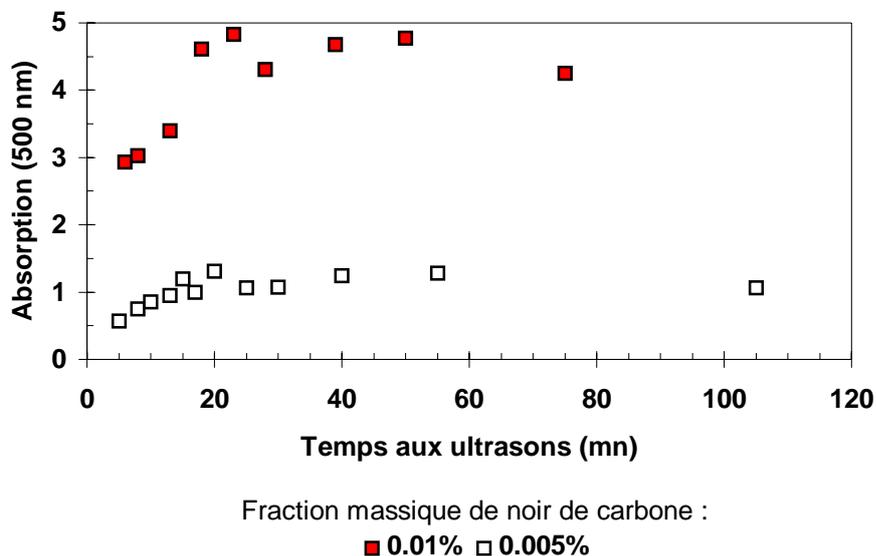


Figure 3. Absorption dans le visible (longueur d'onde = 500 nm) en fonction du temps de présence aux ultrasons du durcisseur [10], avec 1.10^{-2} % et 5.10^{-3} % en masse de noir de carbone¹.

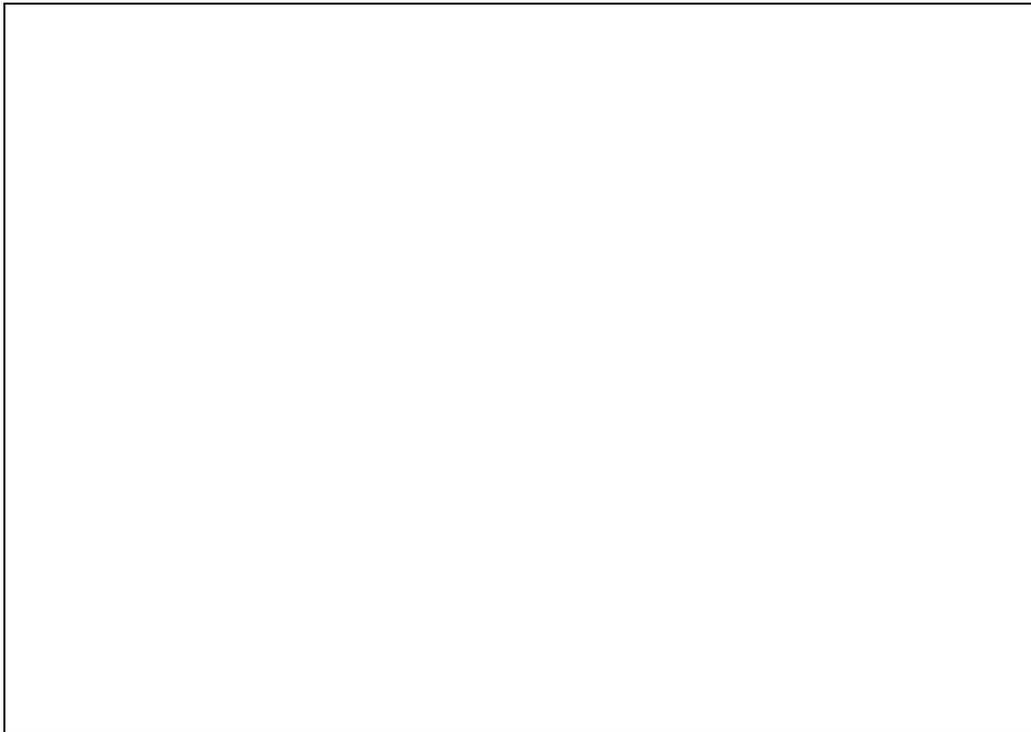
¹ Expérience menée avec l'aimable collaboration de M. Yves Marciano.



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 carbone¹ 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.

¹ 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.

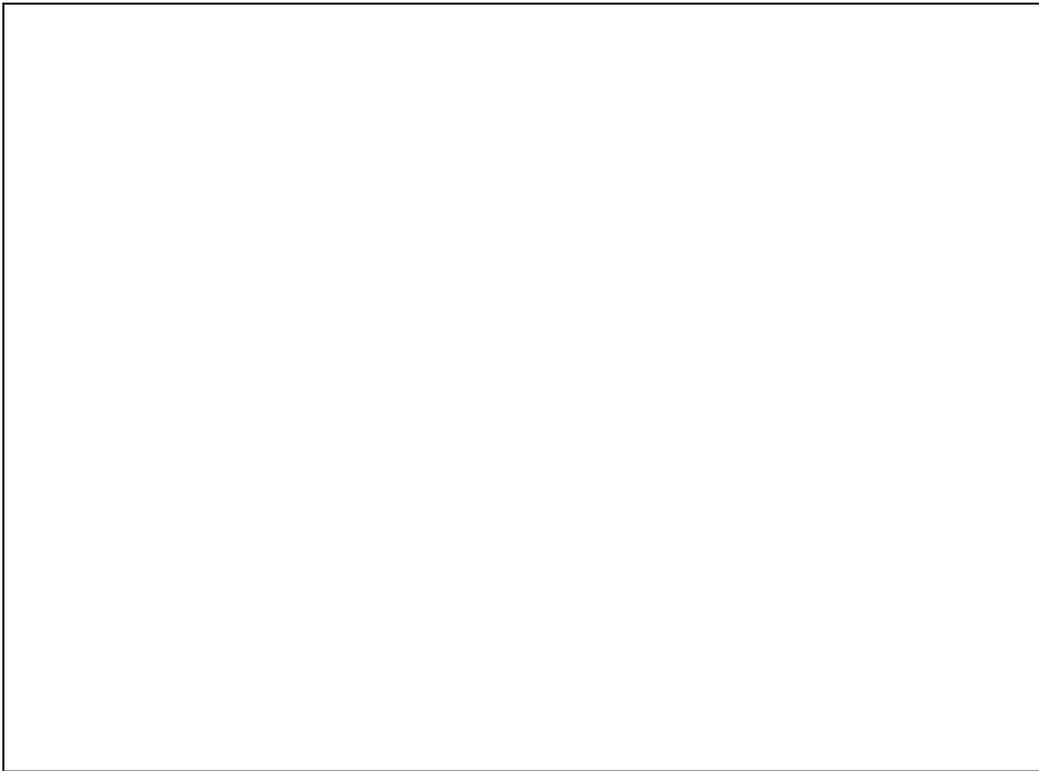


Mélange

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 Téflon¹, 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.

¹ 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 dispersants¹ 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]...

¹ 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.

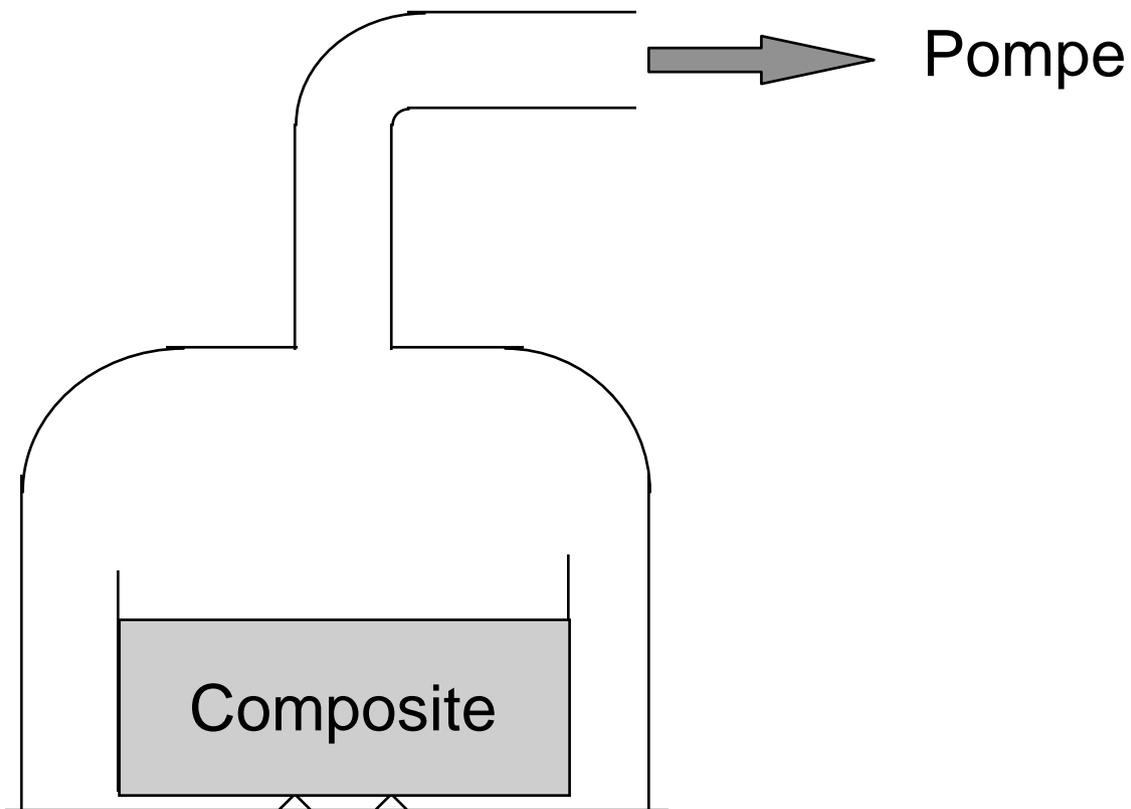


Figure 4. Dégazage réalisé par un dessiccateur formé par une cloche à vide et une pompe primaire à ailettes.

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 réseau¹ [17 & 18].

Résultats

Quelques schémas 3D donnent une vue de synthèse des mesures diélectriques (figures 5a & b). L'axe des ordonnées indique la permittivité ε (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 ϕ_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 croissante² (figure 7, projection des figures 5a & b selon l'autre axe), avec ϕ_2 le

¹ Voir annexe Principe des mesures hyperfréquences.

² 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).

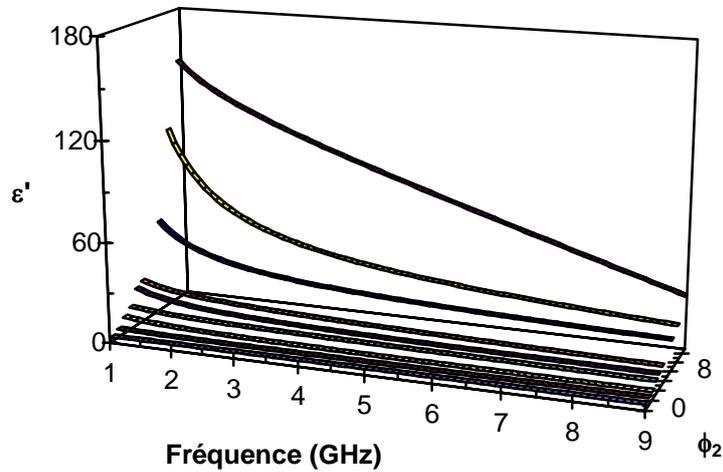


Figure 5a. Partie réelle de la permittivité du composite [19], en fonction de la fréquence entre 1 et 9 GHz, et du taux de charge, entre 0 et 12 % massique¹.

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

¹ Graphiques réalisés avec l'aide de Microsoft Excel Pour Windows 95.

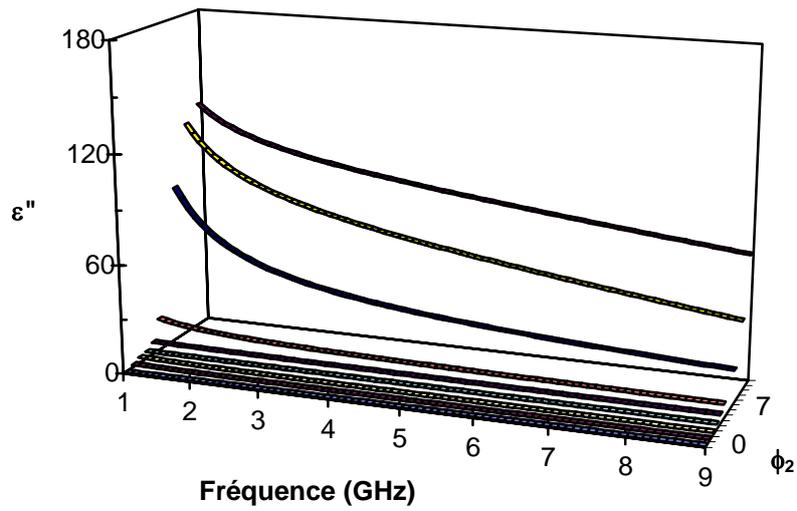


Figure 5b. Partie imaginaire de la permittivité du composite, en fonction de la fréquence entre 1 et 9 GHz, et du taux de charge, entre 0 et 12 % massique.

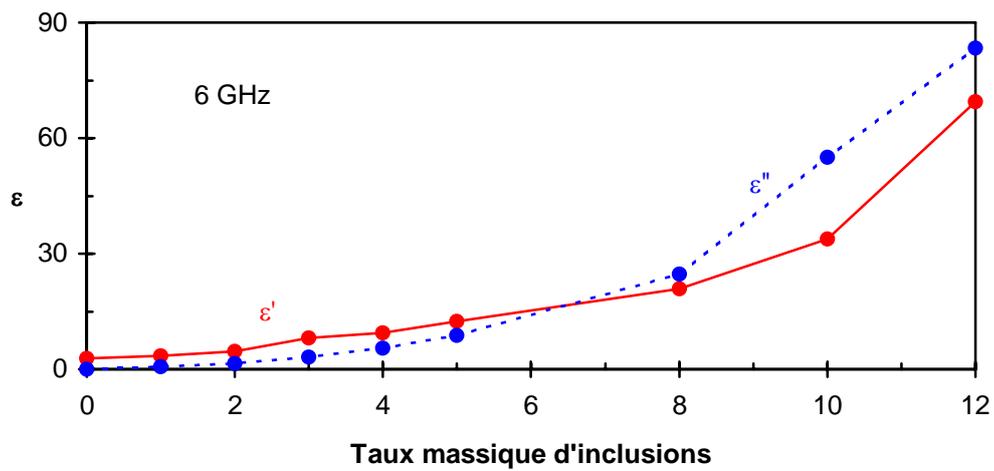


Figure 6. Mesure de la permittivité complexe (partie réelle et imaginaire) en fonction de la fraction massique de charge (Courbe expérimentale), pour une fréquence de 6 GHz.

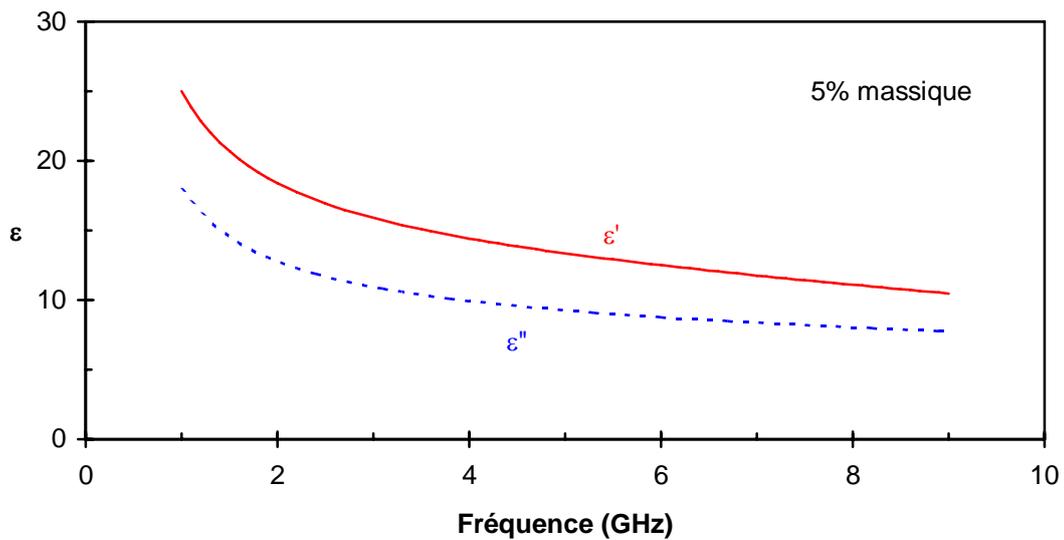


Figure 7. Mesure de la permittivité complexe (partie réelle et imaginaire) en fonction de la fréquence en GHz, pour un taux de charge massique de 5 %.

Un test efficace de la mesure expérimentale est effectué en observant l'allure de la courbe de perméabilité complexe μ . 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).



ϕ_2 masse %	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 ϕ^* ;
- les exposants critiques s , avant et après ce seuil, ;
- l'influence de divers paramètres [22].

Pour cela, des mesures de résistivité quatre points sont menées¹ 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.

¹ Voir annexe Principe des mesures électriques.



ϕ_2 masse	ϕ_2 volume	Conductivité	Précision	Mesures
%	%	S.m ⁻¹	S.m ⁻¹	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.

ϕ_2 masse	ϕ_2 volume	Conductivité	Précision	Mesures
%	%	S.m ⁻¹	S.m ⁻¹	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.

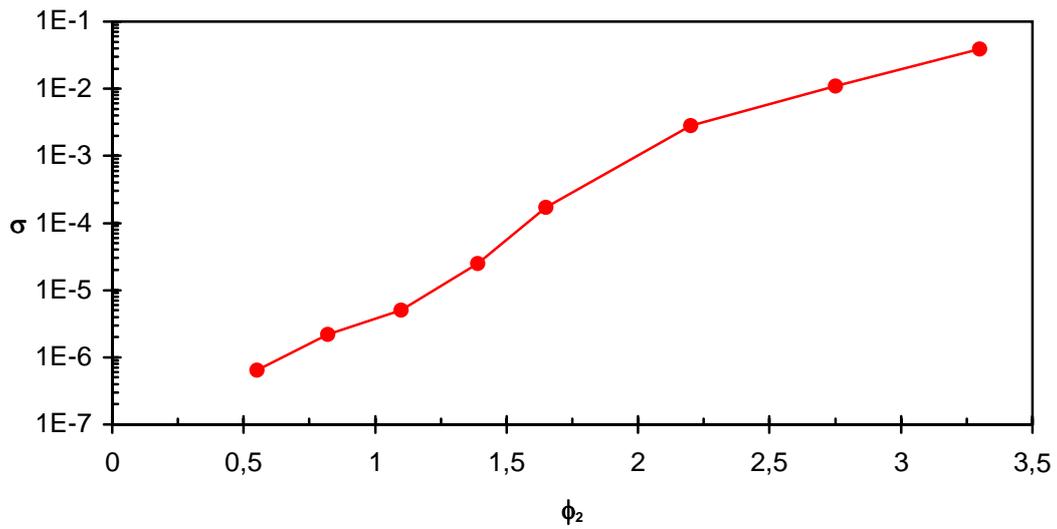


Figure 8. Courbe de conductivité en Siemens, fonction du taux volumique de charge compris entre 0,55 et 3,30, pour un matériau préparé de façon classique.

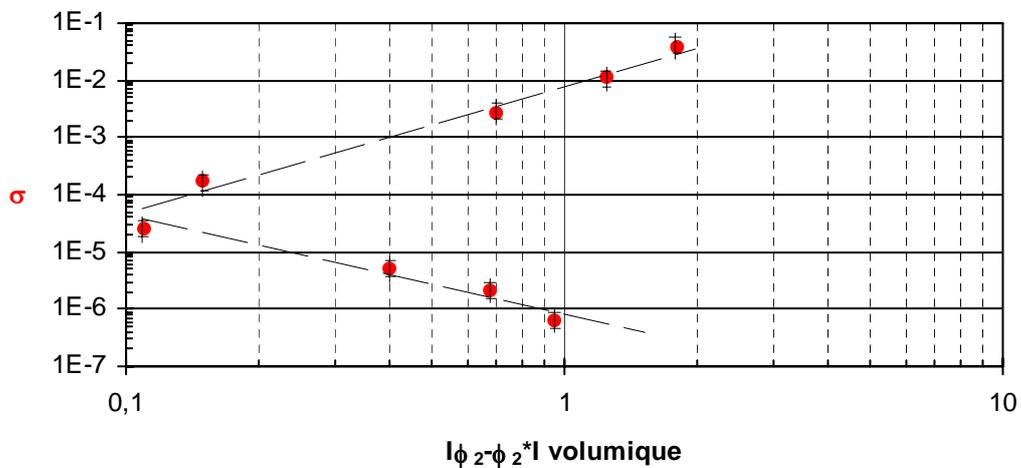


Figure 9. Mesures expérimentales (logarithmique) de la conductivité σ en Siemens, en fonction de l'écart de pourcentage volumique d'inclusions au seuil de percolation, pour la préparation classique.

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 (ϕ_2^* massique $\approx 2,7\%$; ϕ_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.

$\phi_2 < \phi_2^*$	$\sigma_0 = 8,4 \cdot 10^{-7} \text{ S/m}$	$s \approx -0,75$	$s = -1,7$
$\phi_2 > \phi_2^*$	$\sigma_0 = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ S/m}$	$s \approx 1,9$	$s = 2,1$
ϕ_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} S/m pour la résine ($\phi_2=0\%$) et d'environ 100 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} 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.

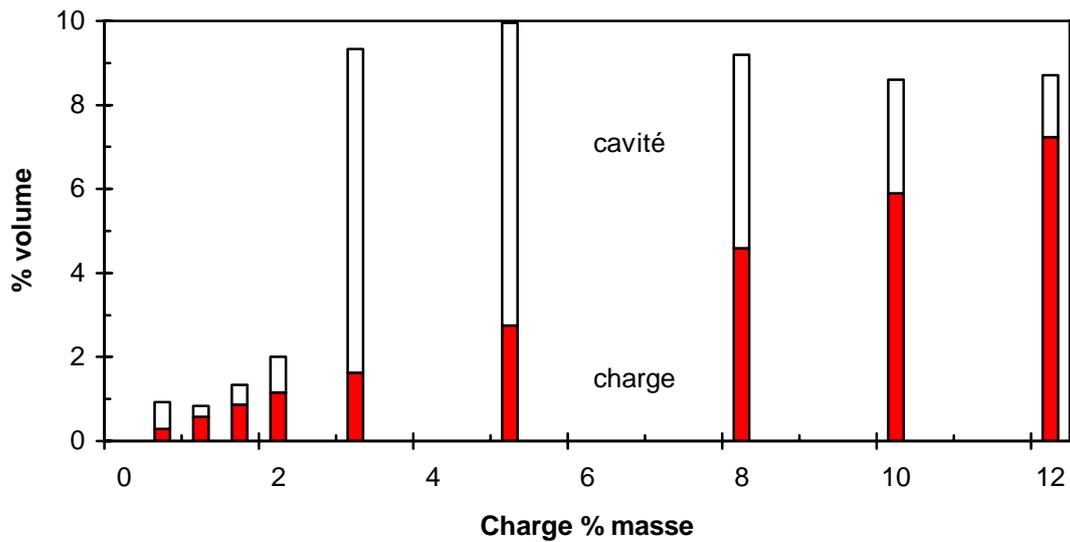


Figure 10. Fraction volumique de charge et porosité, en fonction du taux massique de noir de carbone (entre 0 et 12 %) introduit lors de la préparation du composite.

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).

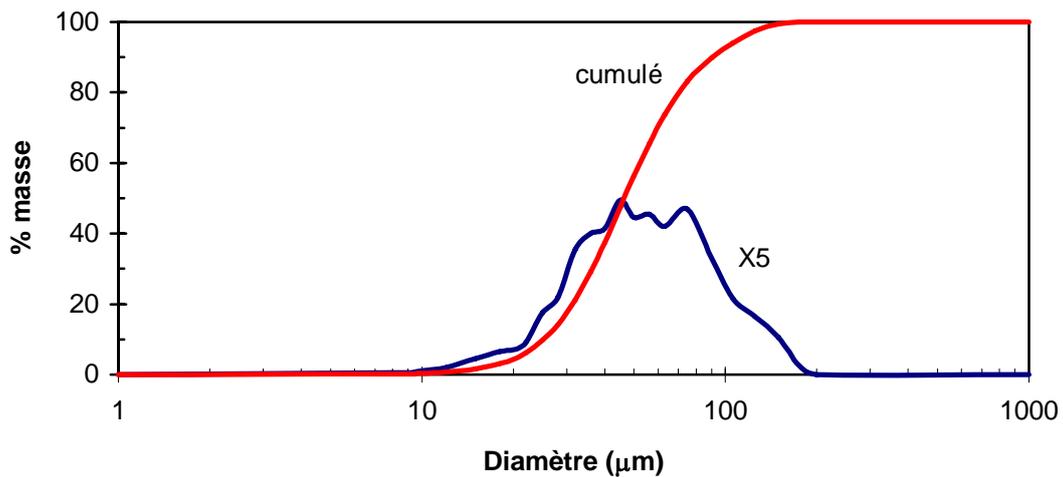


Figure 11. Courbe granulométrique en masse (ou en volume) et courbe cumulée, en fonction du diamètre (logarithmique) en micromètre des particules.



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 (μm)	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 transmission¹ 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 (défocalisation², 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 observations³ 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 ultrasons⁴ ;
- dépose des agrégats sur une grille de microscopie recouverte de *Formvar Taab*⁵ ;
- séchage de la réplique, par évaporation à l'air libre, pendant une heure minimum.

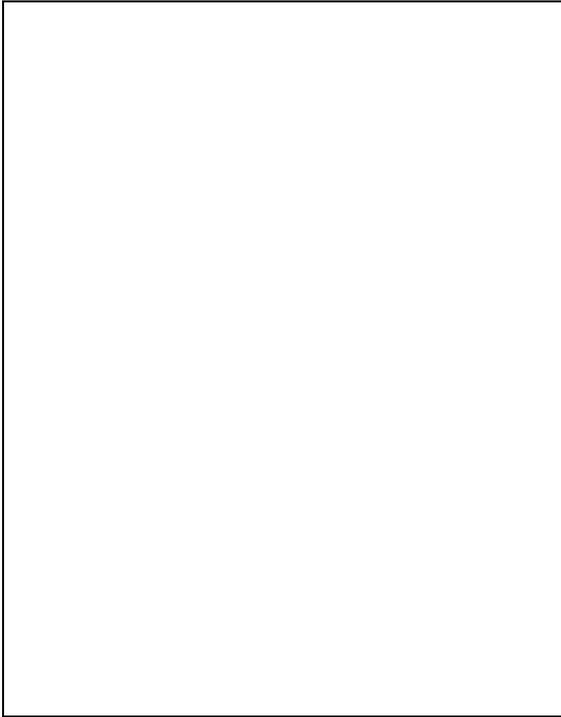
¹ Voir annexe Microscopie électronique à transmission.

² Voir annexe Nomenclature Lexique

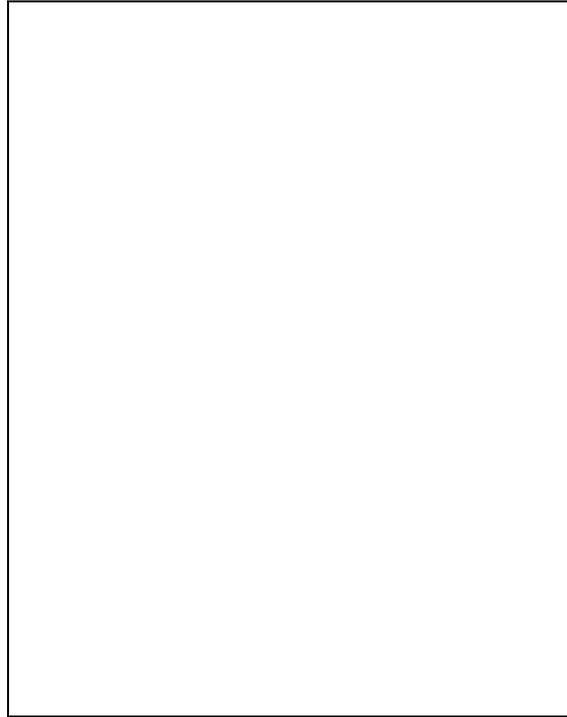
³ Dans les années 1930, on pensait que le noir de carbone était amorphe. Warren [34] a démontré en 1934, par diffraction X, l'agencement en couches graphitiques.

⁴ Voir annexe Ultrasons.

⁵ Epaisseur d'environ 5 nm.



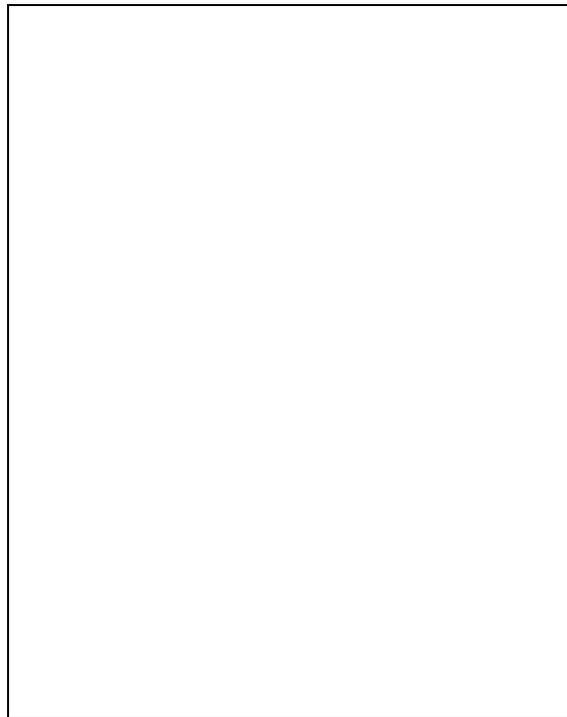
Micrographie 2a. Agrégat isolé, angle 0° , sur Formvar, observé par M.E.T. (X70 000, 300 kV).



Micrographie 2b. Agrégat isolé, angle 5° , 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).

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° 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 suite¹ comment estimer le nombre de granules.

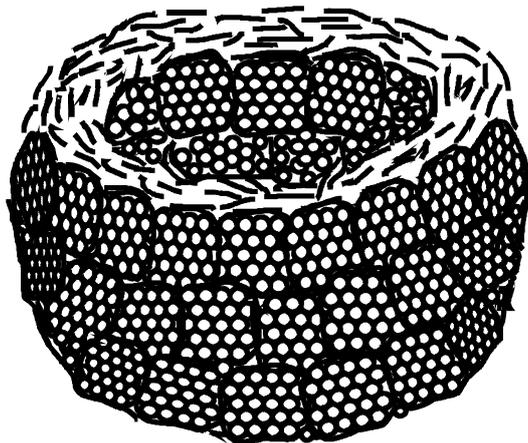


Figure 12. Schéma d'une coupe d'un granule de noir de carbone, formé de petits cristallites de carbone turbostratique concentriques.

La deuxième planche (micrographie 3b) est une micrographie M.E.T. haute résolution de la structure turbostratique (en lamelles avec un désordre rotationnel²) 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 $2,3\ \text{Å}$.

¹ Partie I, chapitre IV.

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

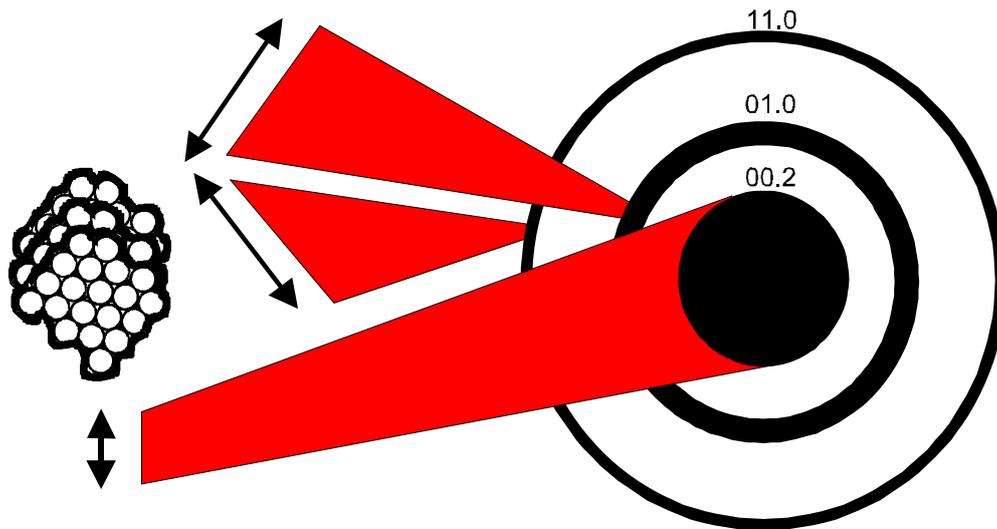


Figure 13. Dimensions réduites du cristallite et élargissement induit des anneaux du cliché de diffraction du carbone turbostratique (longueur de caméra $\approx 3\,500$).

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.

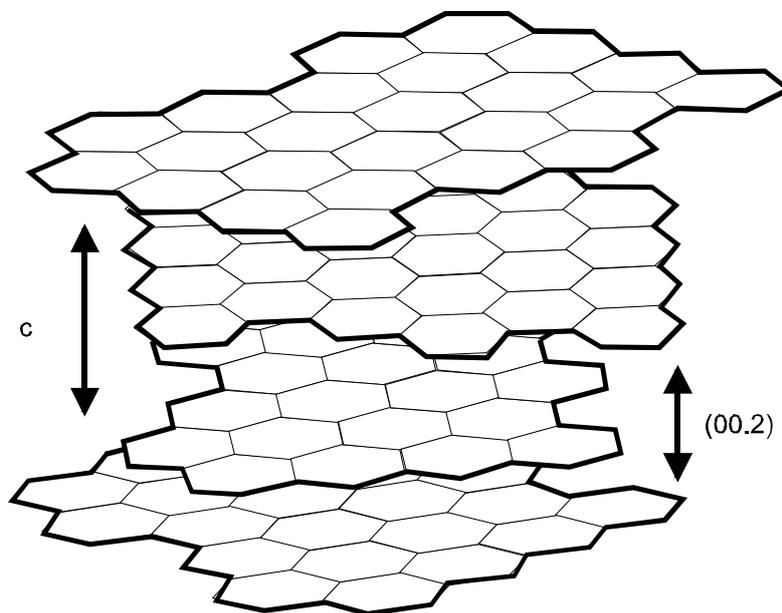
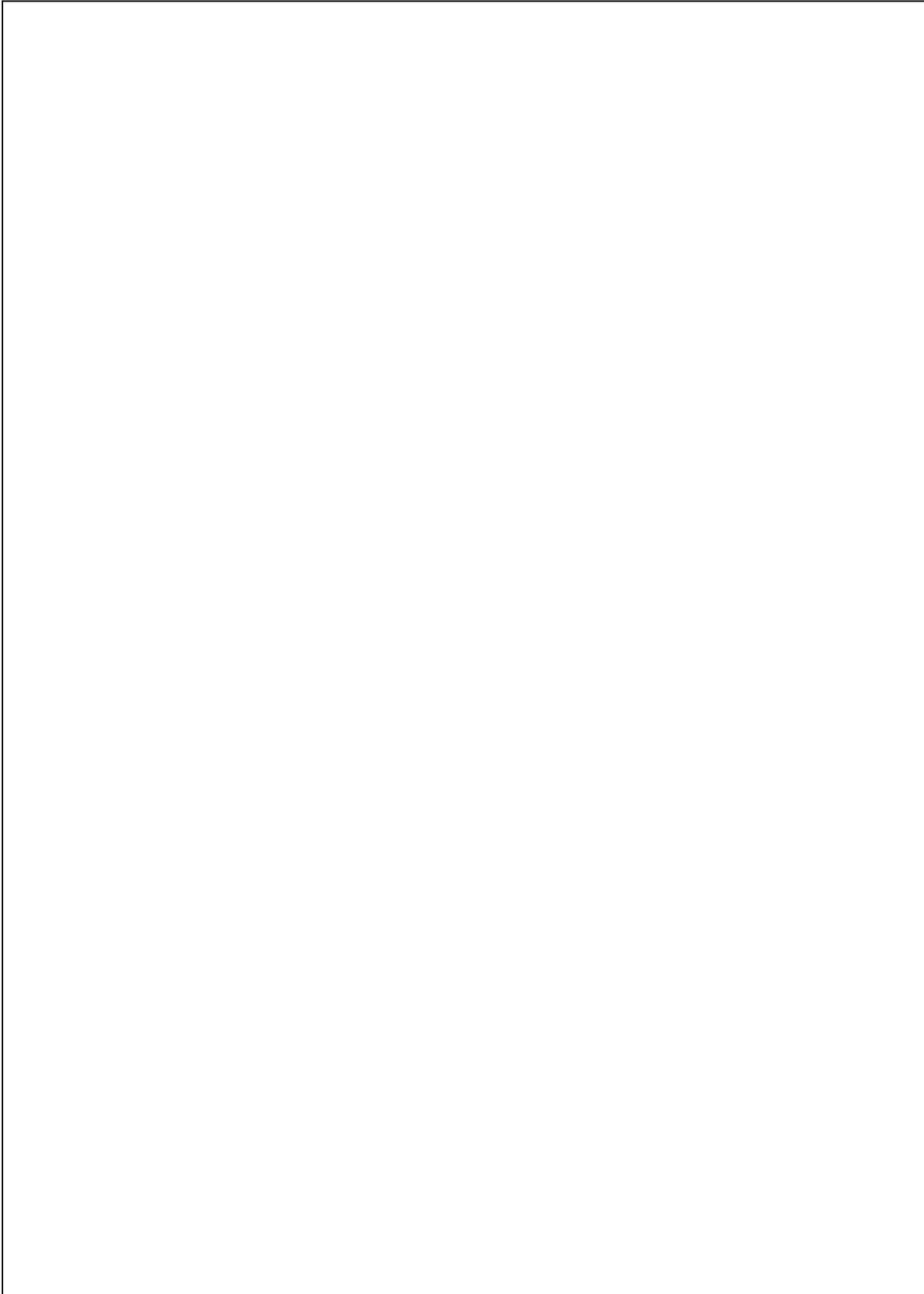


Figure 14. Illustration d'un cristallite de noir de carbone. Schéma ($\approx X30\,000\,000$) indiquant la distance inter-réticulaire entre les plans (00.2).



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-réticulaire 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).

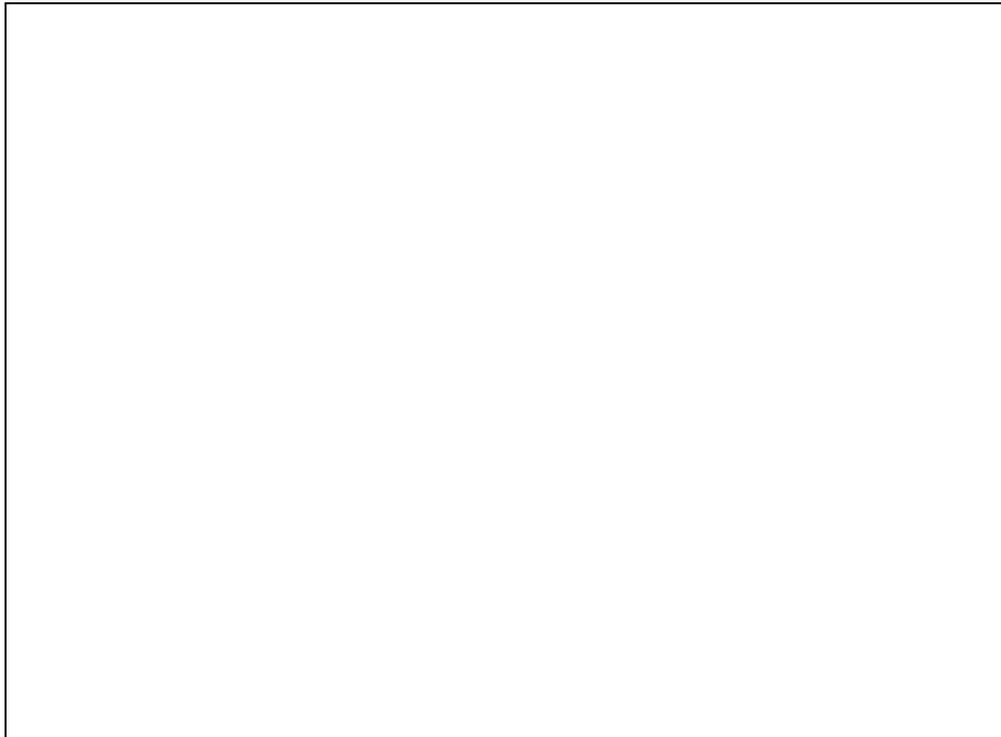


Micrographie 3a. Cliché de diffraction du matériau composite obtenu par M.E.T. (longueur de caméra 1 600).

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 nm¹, obtenues par ultra-microtome (figures 15 & 16).

0,5 μm



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

¹ 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.

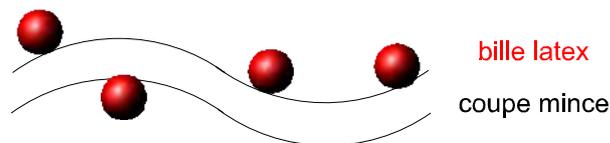
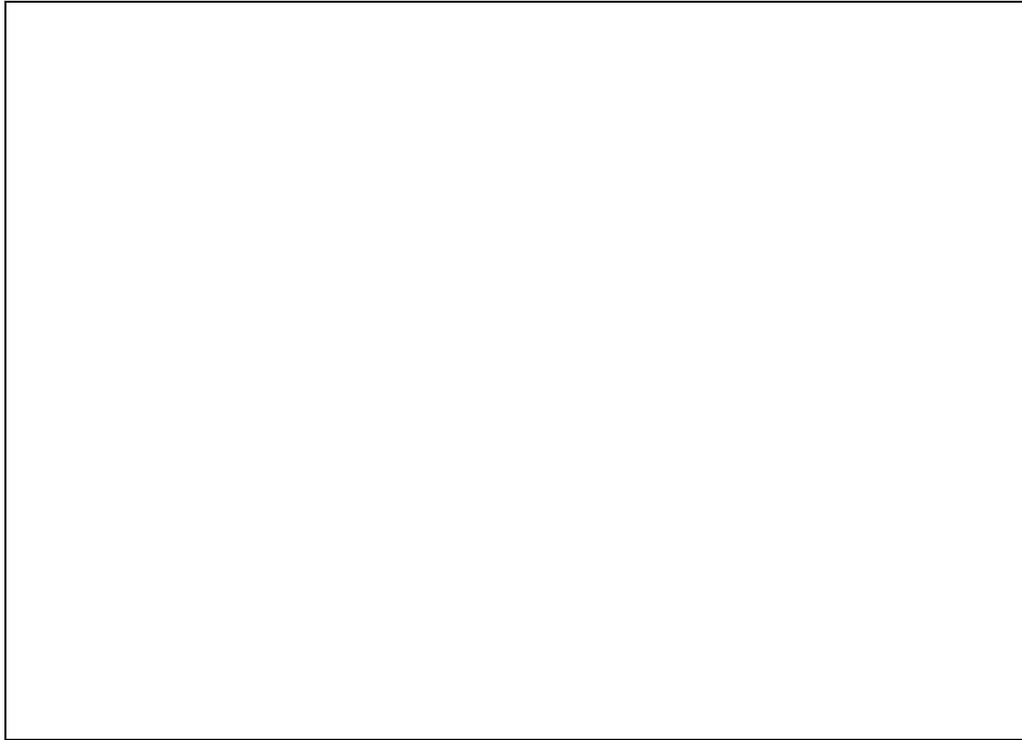


Figure 15. Mesure de l'épaisseur des coupes fines ultramicrotomes, à l'aide de billes de latex calibrées.



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 μm



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 matériaux¹.

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

¹ 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.)¹. 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 mm²).

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].

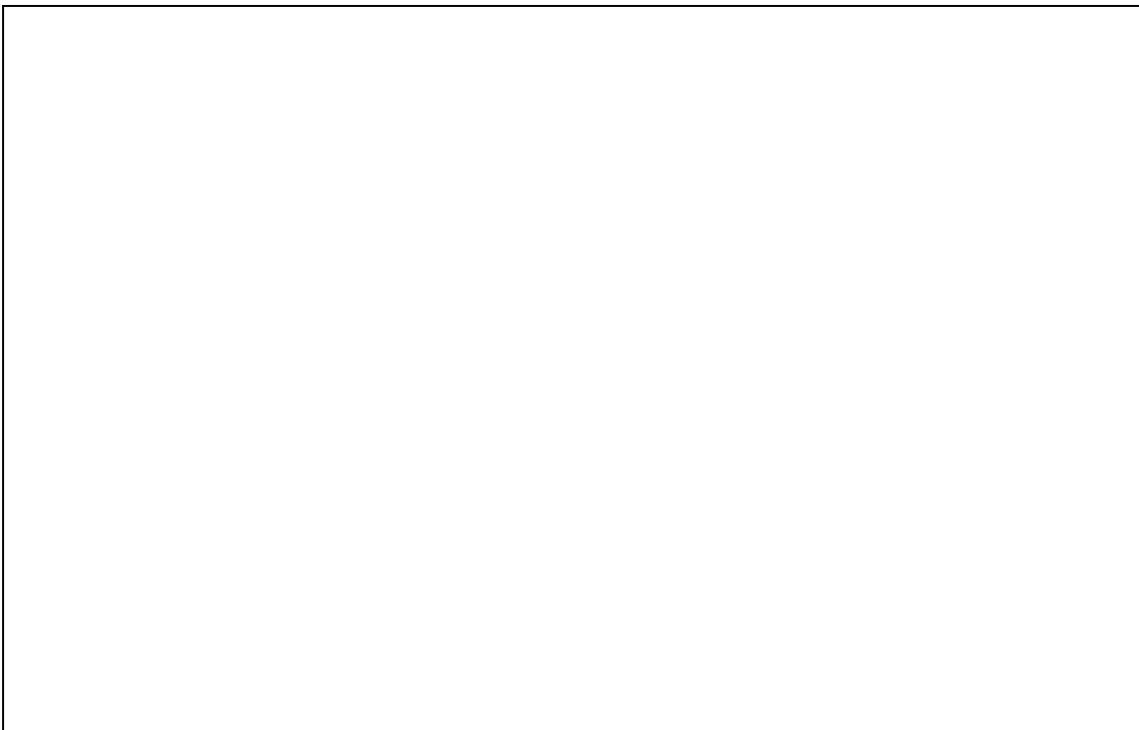
¹ Voir Annexe M.E.B.



0,5 μm



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).

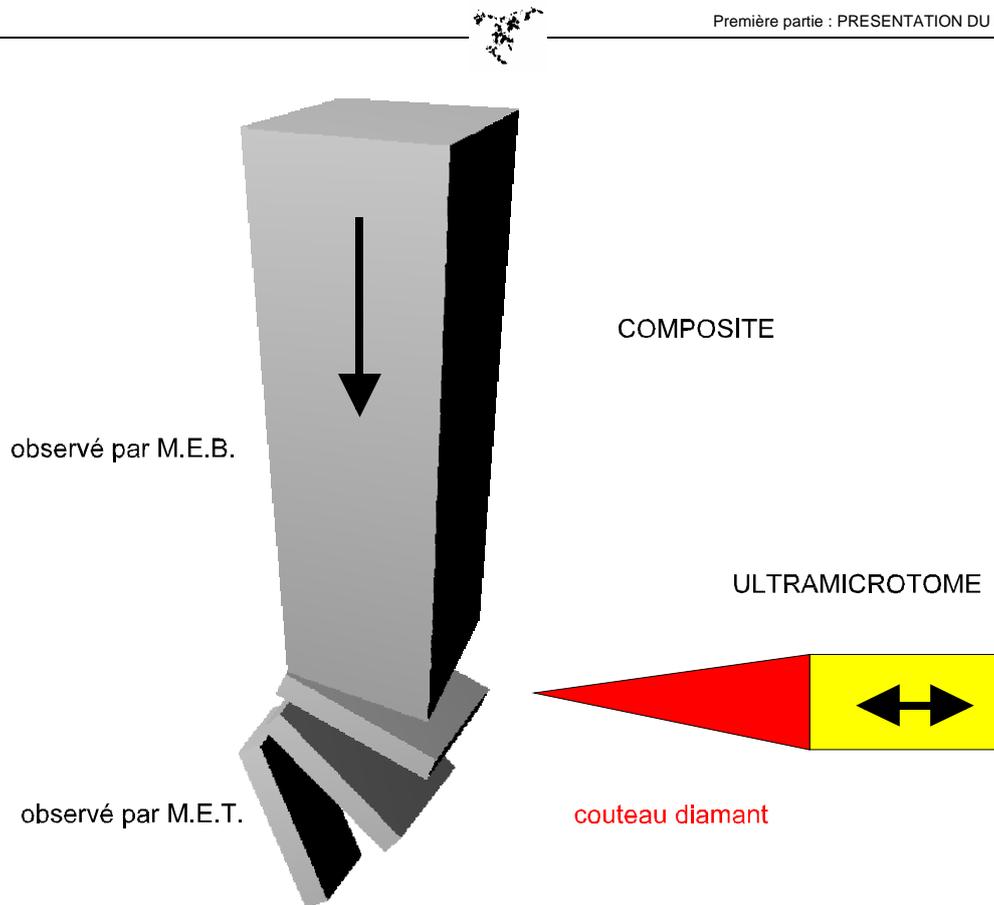


Figure 16. Découpe des répliques de composite par ultra-microtome pour observation M.E.T. et M.E.B.

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'images¹ 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^{ème} 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.

¹ Voir annexe Analyse d'images.



IV.2. AGREGATS ISOLES

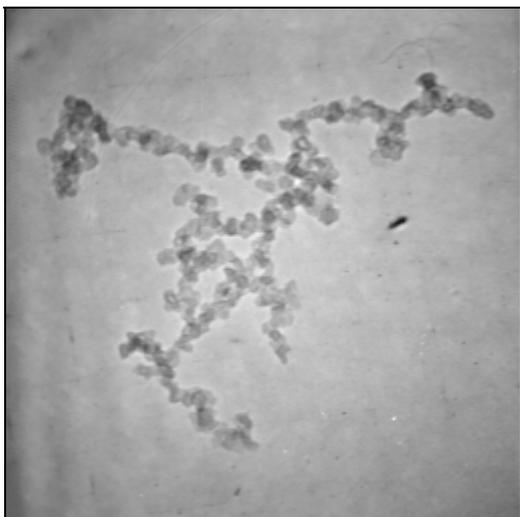
Prétraitement

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) :

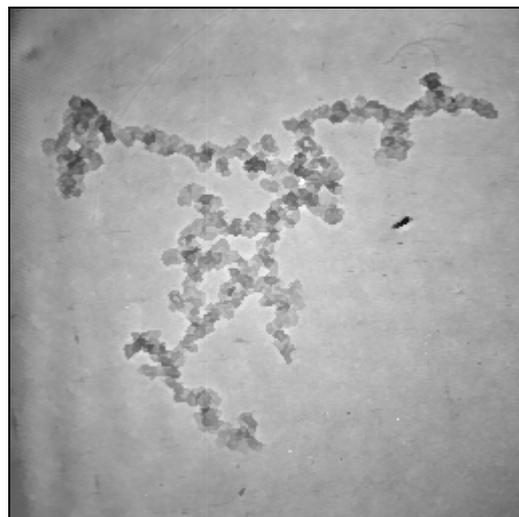
- sub-échantillonnage d'une image carrée ;
- anamorphose¹ linéaire par réglage du boîtier de contrôle de la caméra ;
- addition de 256 images analogiques *Quantel Cristal* ;
- numérisation des images *Tracor Northern 5500* ;
- stockage et transfert par bande magnétique ;
- restauration et traitement 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) :

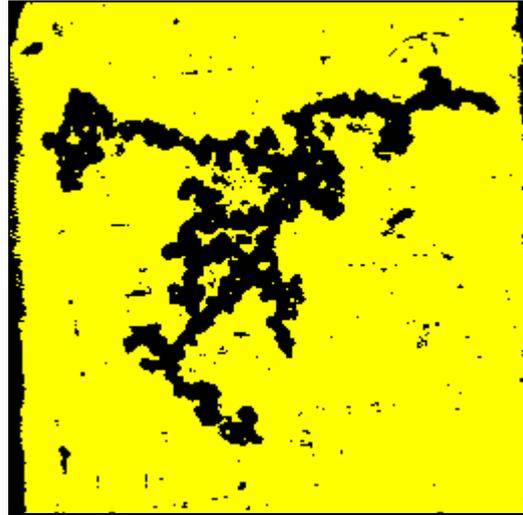
- soustraction de l'objectif caméra seul ;
- chapeau haut-de-forme² adaptatif + seuillage automatique ;
- élimination des composantes connexes interceptant la bordure ;
- érosion + reconstruction, dilatation + reconstruction.

¹ Voir annexe Nomenclature Lexique.

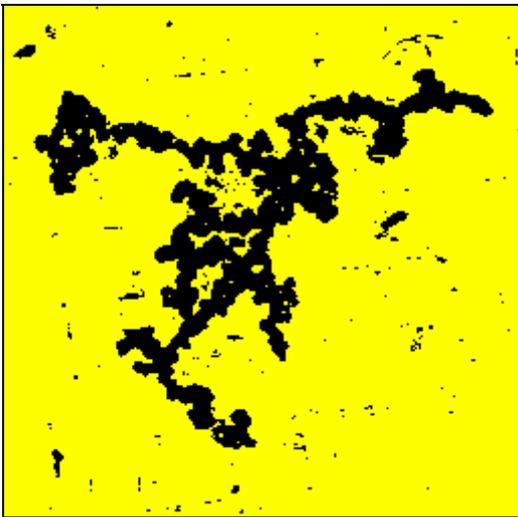
² Voir annexe Nomenclature Lexique.



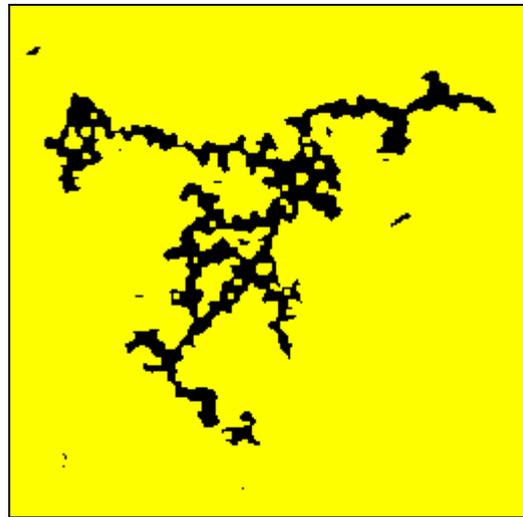
Micrographie 7a. Image de départ.



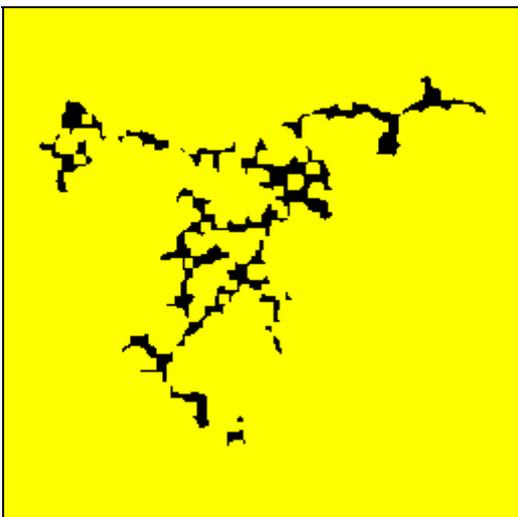
Micrographie 7b. Chapeau haut de forme.



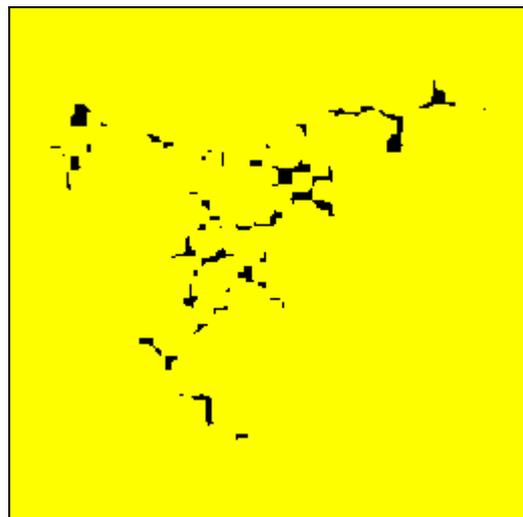
Micrographie 7c. Elimination du bord.



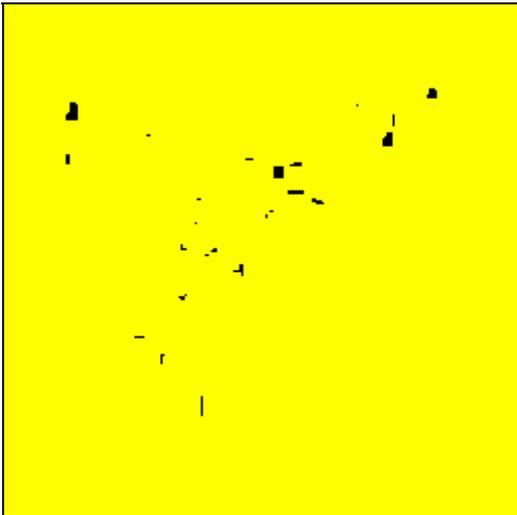
Micrographie 7d. Erosion.



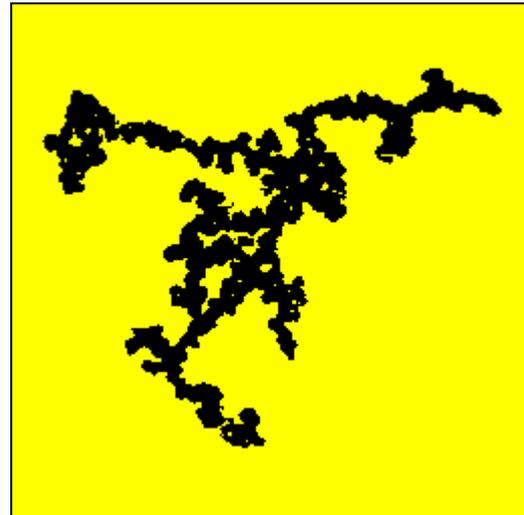
Micrographie 7e. Erosion.



Micrographie 7f. Erosion.



Micrographie 7g. Erosion.



Micrographie 7h. Reconstruction.

Moyen	Visualisation	Durée
Fabrication & Mise en forme Composite		3+2 h
Réplique Noir de carbone	Microscope optique	
M.E.T. <i>P. EM430</i>	Ecran électroluminescent	1 s
	Diapositive	10 s
Caméra vidéo <i>L. 4036</i>	Ecran télévision	0,04 s
Intégration <i>Cristal</i>		10 s
Numérisation <i>T.N. 5500</i>		20 s
Stockage et transfert <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
TOTAL		≈6 h

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 recherchés 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 eaux¹ [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 marqueurs² 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 θ , sont liés entre eux par (figure 17 :

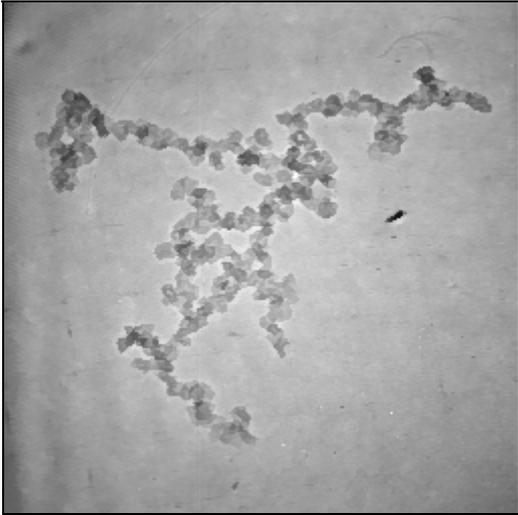
- proximité ;
- direction ;
- séquence ;
- itérations ;
- programme.

Diamètre des granules

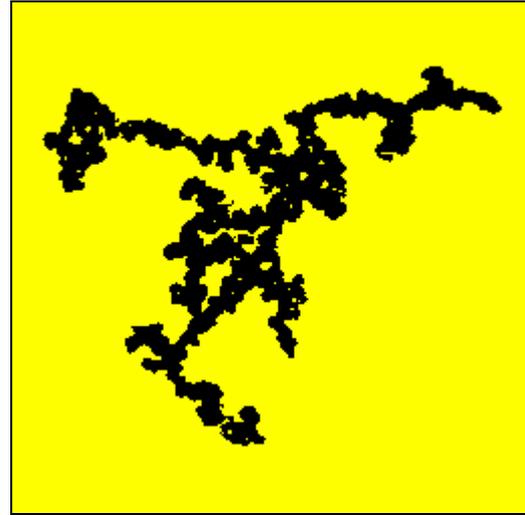
Le diamètre \varnothing de chaque granule [49] est obtenu en prenant le minimum de la distance du marqueur de cette granule à l'ensemble des points terminaux du squelette (les points terminaux se trouvent sur la surface des agrégats). On trouve $30 \text{ nm} \pm 20 \%$ (figure 8c, d, e & h).

¹ Voir annexe Nomenclature Lexique.

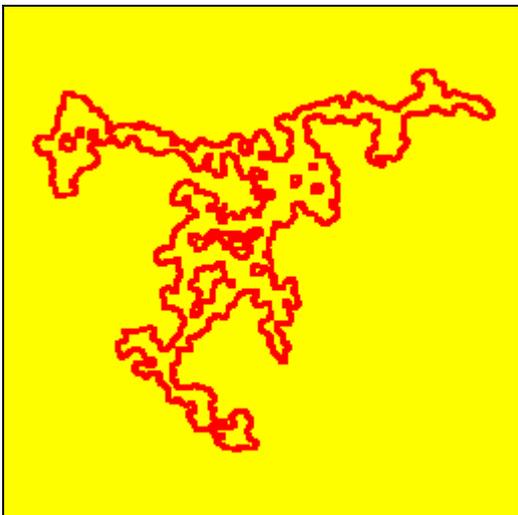
² Voir annexe Nomenclature Lexique.



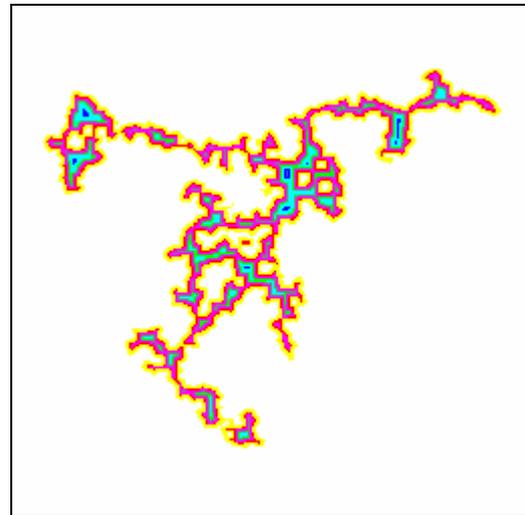
Micrographie 8a. Agrégat "initial".



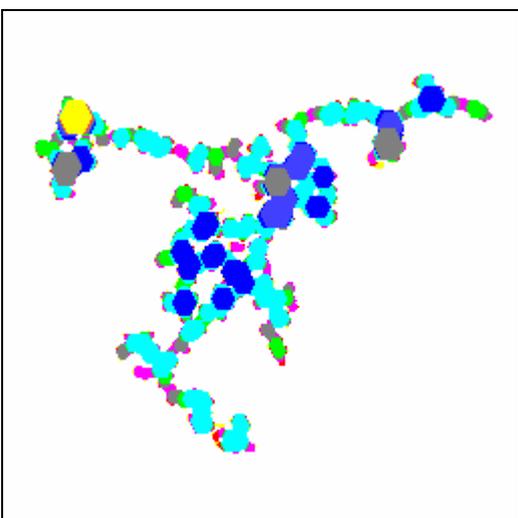
Micrographie 8b. Agrégat binaire.



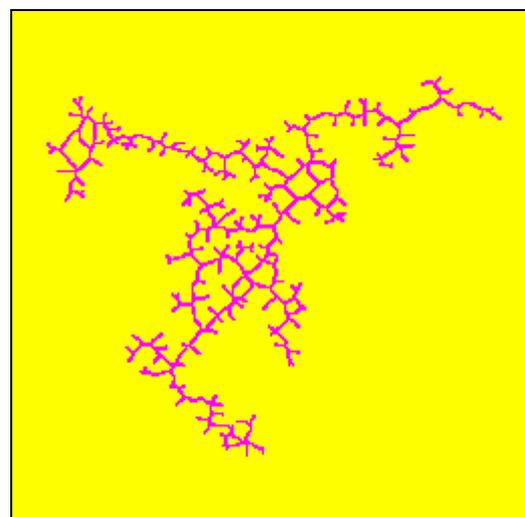
Micrographie 8c. Contour de l'agrégat.



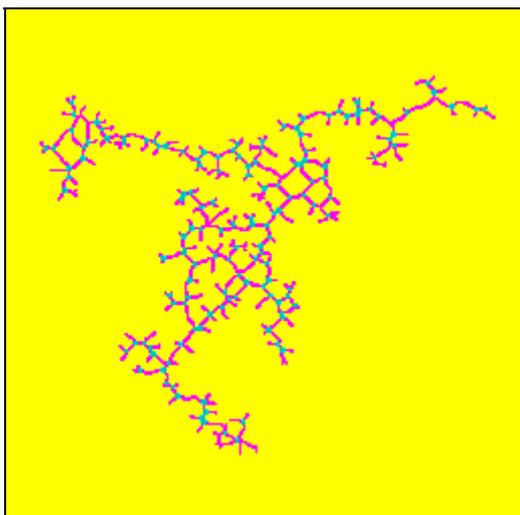
Micrographie 8d. Fonction distance.



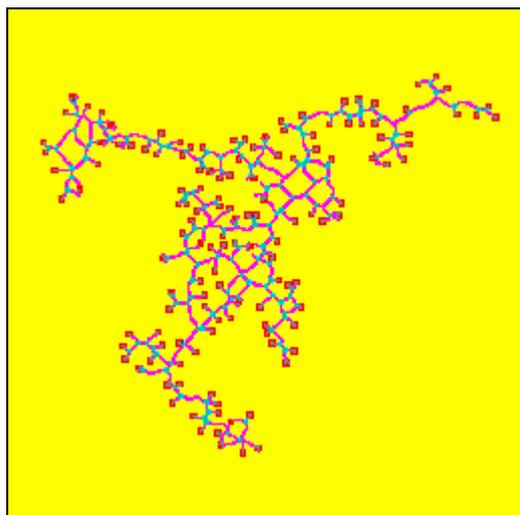
Micrographie 8e. Granulométrie.



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 homéomorphe¹ "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 θ ;
 - O marqueur origine ;
 - O i axe de rotation ;
 - z cote à déterminer ;
 - M centre de la particule à coter
- $$M(x,y,z) = M(x,y',z').$$

¹ Voir annexe Nomenclature Lexique.

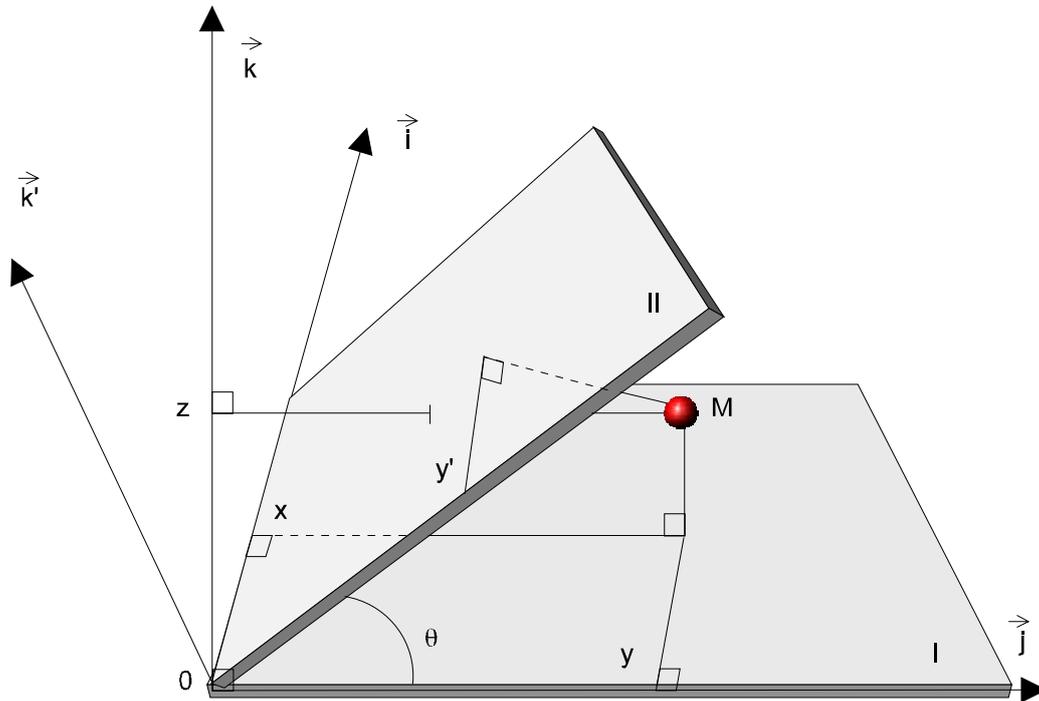


Figure 17. Schéma de principe de la construction stéréographique ; une particule M est projetée sur 2 plans (I & II) formant un angle θ .

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 eux².

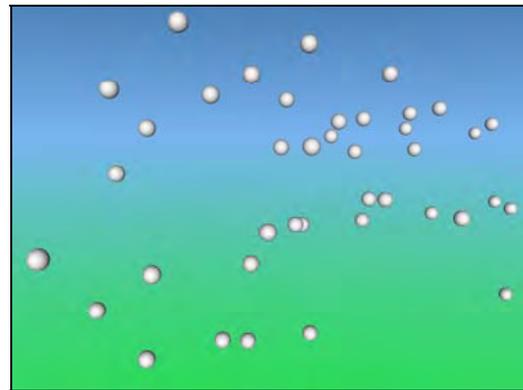


Figure 18. Représentation 3D¹.

¹ Cette représentation spatiale est réalisée grâce à LightWave 3D version 4.

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

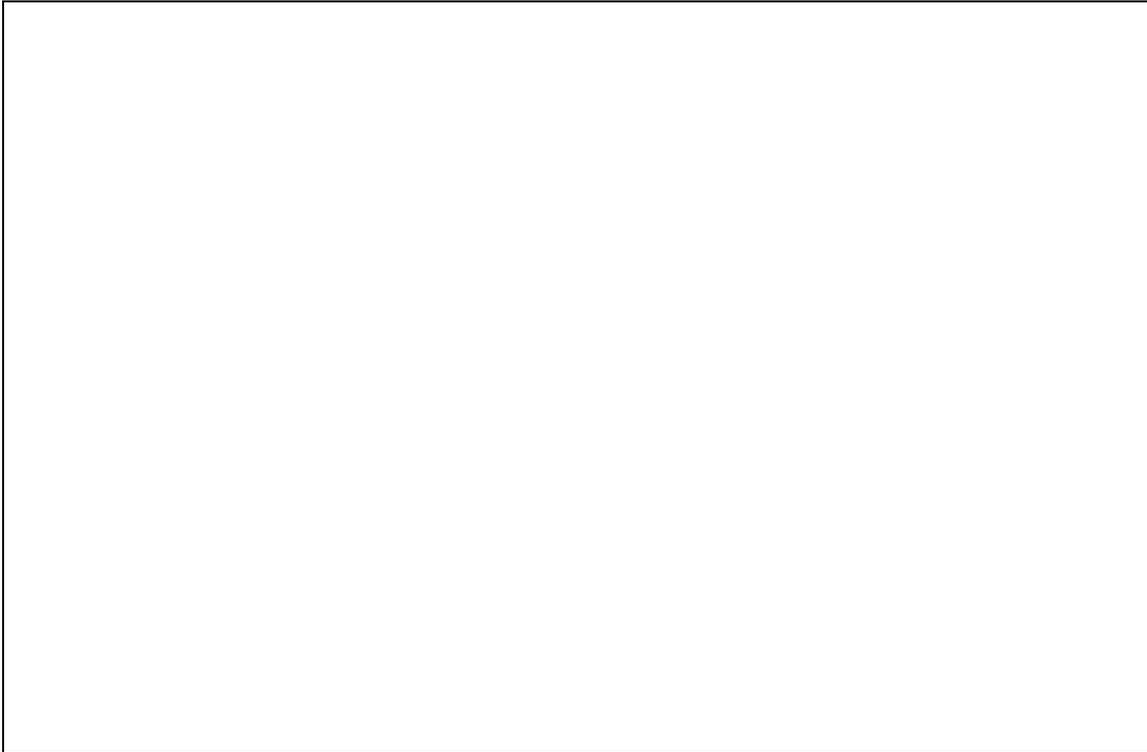


Figure 19a. Projection XY¹.

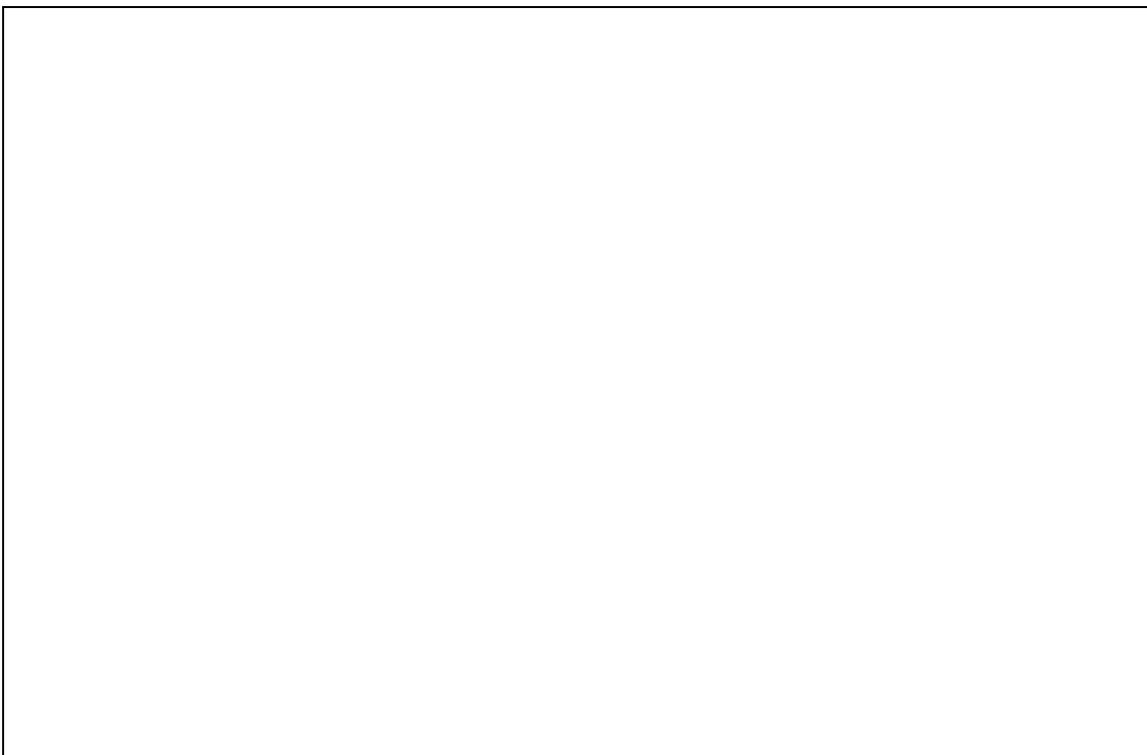


Figure 19b. Vue isométrique.

¹ 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).

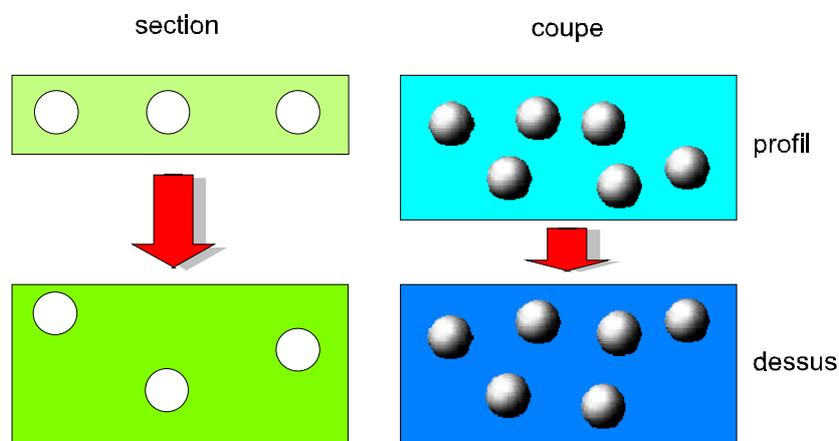


Figure 20. Différence de fraction volumique projetée entre une section et une coupe fine (biais d'épaisseur).

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 21¹ (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 % volumique². Ce dernier se rapproche du taux correspond à la saturation. Ce fait est confirmé par l'observation des images. Ces

¹ Informations statistiques obtenues par traitement d'une cinquantaine d'images.

² 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.

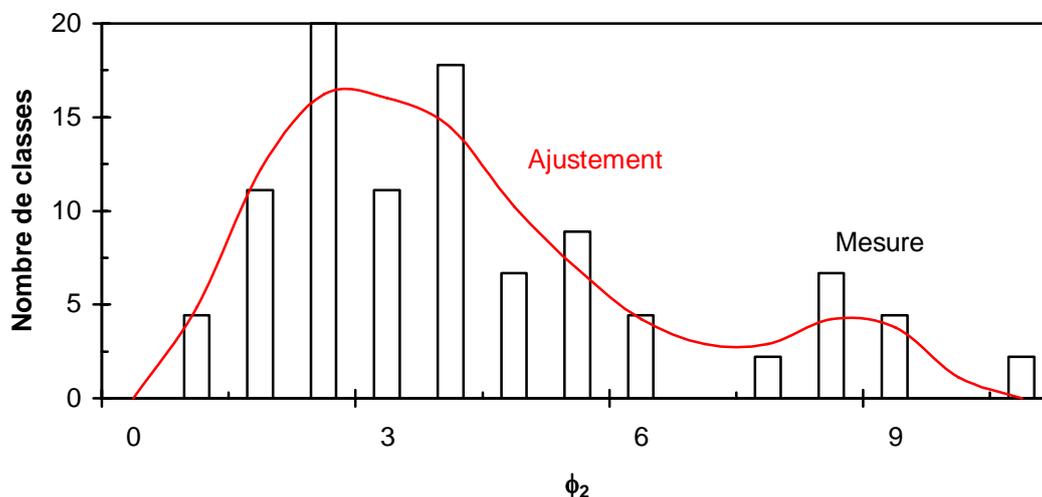


Figure 21. Histogramme et courbe lissée de la variation locale de la fraction volumique de taux de charge (obtenue à partir du traitement par analyse d'images).

ϕ_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
total	38	100,0	100,0

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 grossissement (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 μ 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
Dénombrément 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 σ 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 θ .

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° , sur Formvar, observé par M.E.T. (X70 000, 300 kV).

Micrographie 2b. Agrégat isolé, angle 5° , 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^e)

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

Relation 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 ϵ . 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.

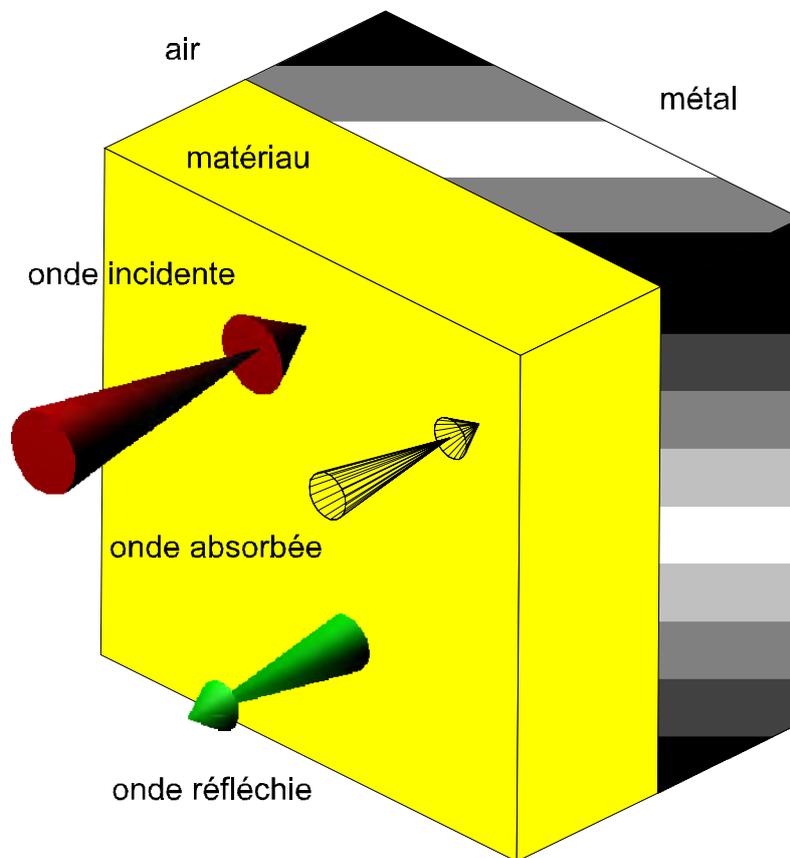


Figure 1. Propagation, absorption et réflexion métallique d'une onde électromagnétique (onde incidente, partie absorbée et réfléchie) dans un matériau absorbant.



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 ϵ 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} , $\epsilon \dots$) 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 ε , constitué d'un matériau continu de permittivité ε_1 , contenant des inclusions ε_2 , en quantité volumique ϕ_2 . Les bornes inférieure et supérieure de la permittivité, quand elles existent, sont notées respectivement ε_- et ε_+ . 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]

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

ε 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).

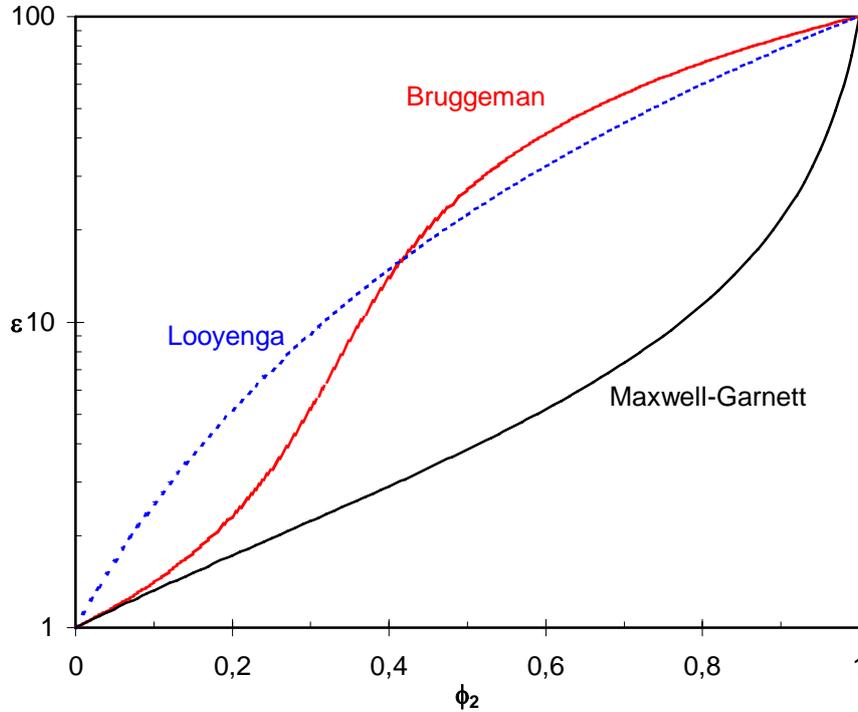


Figure 2. Quelques lois des milieux effectifs donnant la permittivité ε du composite en fonction du taux volumique de charge ϕ_2 (Looyenga en pointillé, Bruggeman en hachuré et Maxwell-Garnett en trait plein), $\varepsilon_1=1$, $\varepsilon_2=100$.

- Looyenga 1965 [29]

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

ε 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).

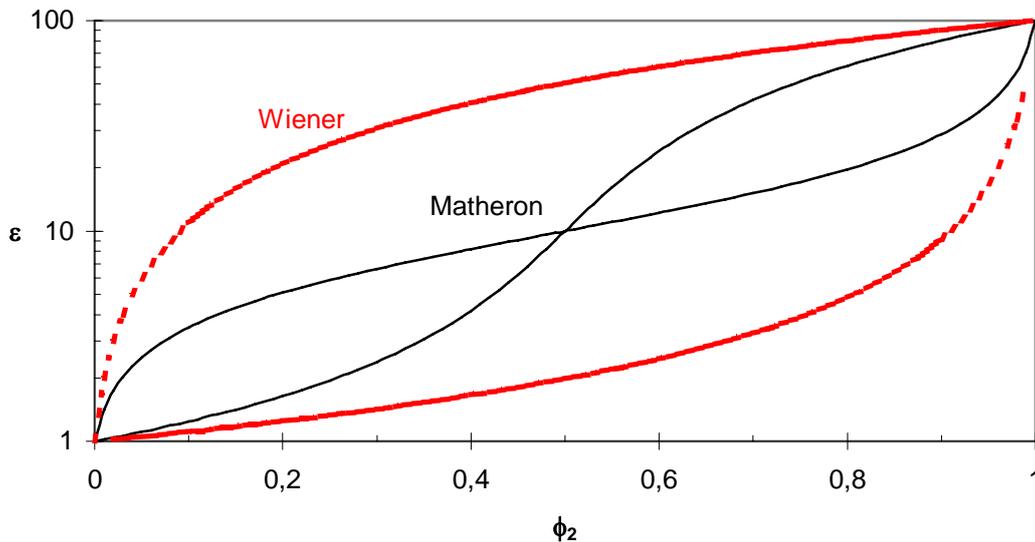


Figure 3. Quelques lois donnant un encadrement de la permittivité (bornes inférieure ε_- et supérieure ε_+) en fonction du taux volumique de charge ϕ_2 (Wiener en pointillé et Matheron en trait plein), $\varepsilon_1=1$, $\varepsilon_2=100$.

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 ε 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 :

$$\vec{\nabla} \cdot [\varepsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r})] = 0$$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi(\vec{r})$$

avec $\vec{\nabla}$: opérateur nabla ; $\vec{\nabla} \cdot$: opérateur divergence, φ 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,

$$\varepsilon(\vec{r}) = \langle \varepsilon \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon^{(n)}(\vec{r})$$

$$\vec{E}(\vec{r}) = \langle \vec{E} \rangle + \sum_{n=1}^{\infty} \vec{E}^{(n)}(\vec{r})$$

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

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

on obtient alors un développement en série de ε^* .

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 :

$$\varepsilon(\vec{r}) = \varepsilon^{(0)} [1 + A(\vec{r})]$$

$$A(\vec{r}) = \frac{\varepsilon(\vec{r})}{\varepsilon^{(0)}} - 1$$

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 ε^* . 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 Ξ d'origine électromagnétique contenue dans un matériau est :

$$2\Xi = \frac{1}{V} \int {}^t \vec{E}_\varepsilon \vec{E} dV = {}^t \langle \vec{E} \rangle_\varepsilon * \langle \vec{E} \rangle$$

prenons \vec{E}_N un champ d'essai

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

$$2\Xi \leq \langle {}^t \vec{E}_N \varepsilon \vec{E}_N \rangle$$

en optimisant cette inégalité en β , on trouve une borne supérieure ε_+ , un calcul similaire, en utilisant le vecteur déplacement permet d'obtenir la borne inférieure ε_- , 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...)
⁽ⁿ⁾	exposant relatif à l'ordre n de développement
i	indice relatif à la phase i (1 ou 2 pour un matériau biphasé)
ε_i	permittivité de la phase i ($\varepsilon_2 > \varepsilon_1$)
ϕ_i	fraction surfacique (D=2) ou volumique (D=3) de la phase i
ϕ_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) :

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

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

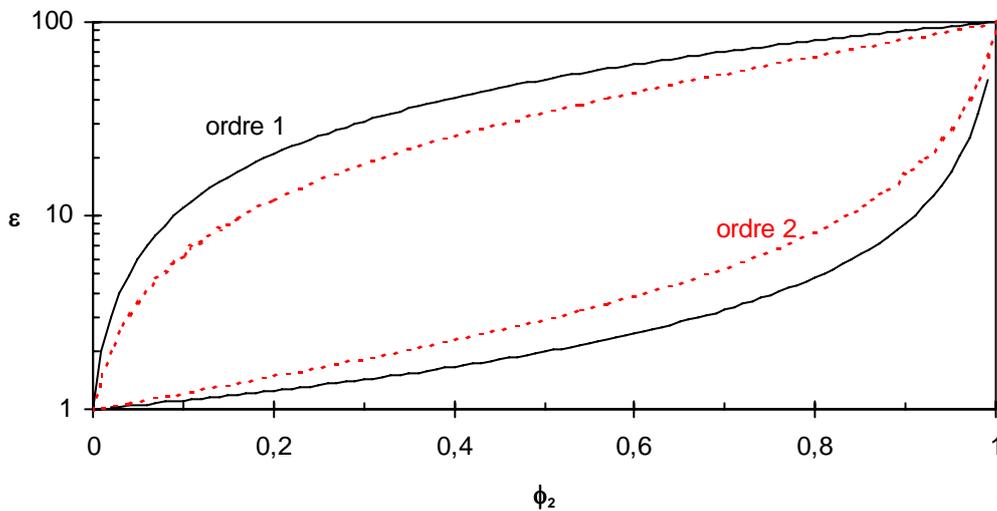


Figure 4. Influence de l'ordre, à 2D, (bornes inférieure ε_- et supérieure ε_+) en fonction du taux volumique de charge ϕ_2 (ordre 1 en trait plein et ordre 2 en pointillé), $\varepsilon_1=1$, $\varepsilon_2=100$.

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

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

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

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) :

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

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

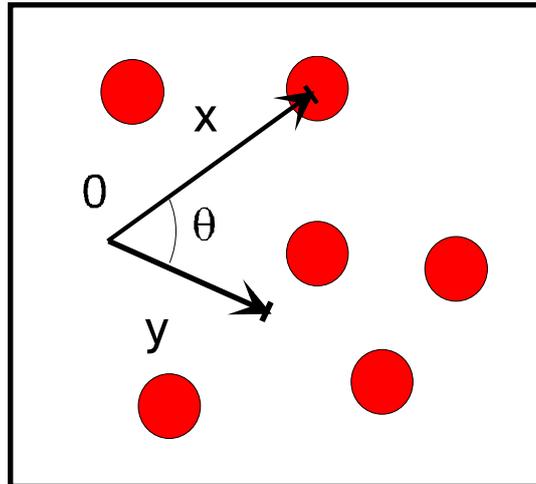


Figure 5. Triangle d'appui (0, x, y) des fonctions de corrélation à l'ordre 3 d'un matériau particulier (x pointe dans la charge et y dans la matrice).

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 :

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

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

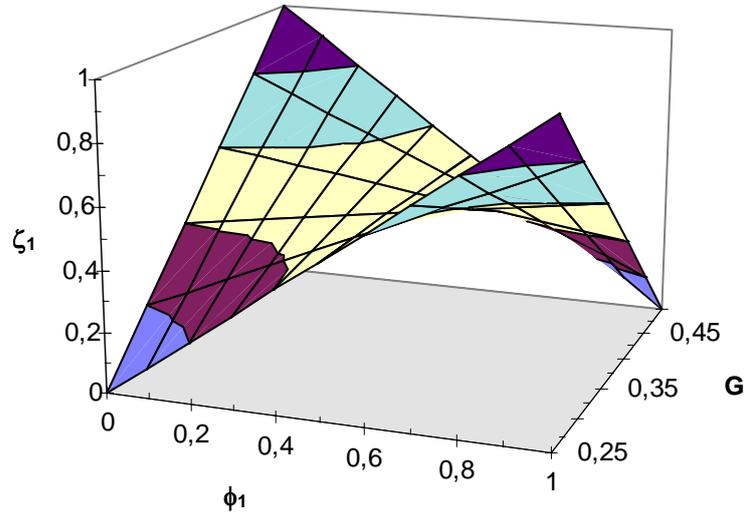


Figure 6. Relation entre ζ_1 (paramètre de Milton) en fonction de G (paramètre de Miller) et de la fraction volumique de matrice ϕ_1 pour un matériau mosaïque à 2D (figure semblable à 3D).

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 , ϕ_1 et ζ_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 :

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

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

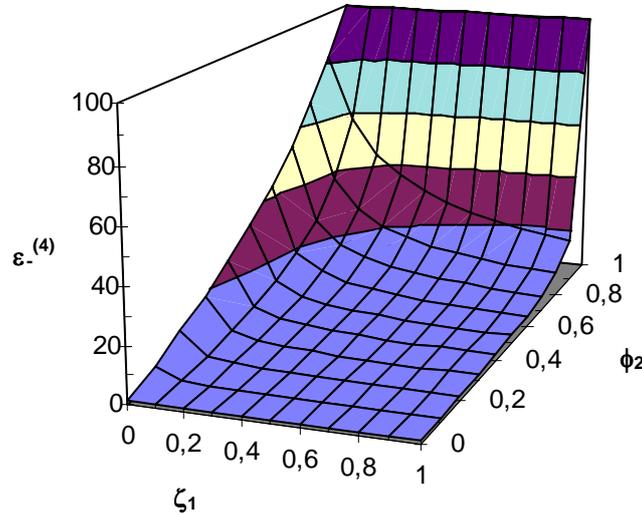


Figure 7a. Borne inférieure à l'ordre 4 $\varepsilon_-^{(4)}$ (à 2D) en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_2 et de ζ_1 (paramètre de Milton), $\varepsilon_1=1$, $\varepsilon_2=100$.

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 :

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

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

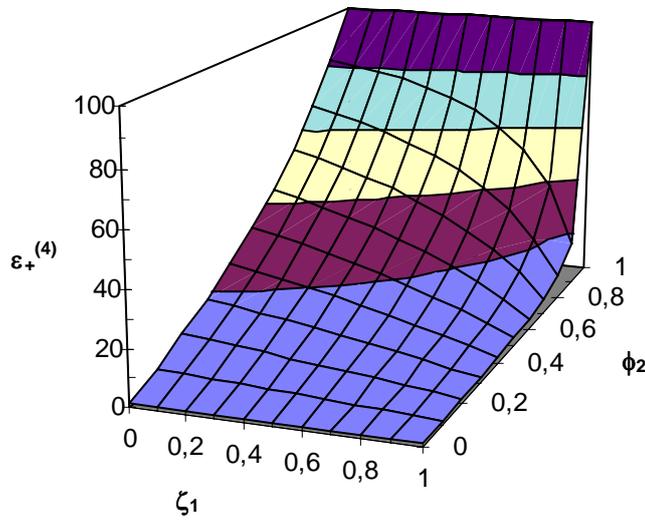


Figure 7b. Borne supérieure à l'ordre 4 $\varepsilon_{+}^{(4)}$ (à 2D) en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_2 et ζ_1 (paramètre de Milton), $\varepsilon_1=1$, $\varepsilon_2=100$.

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 ζ_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 θ , 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).

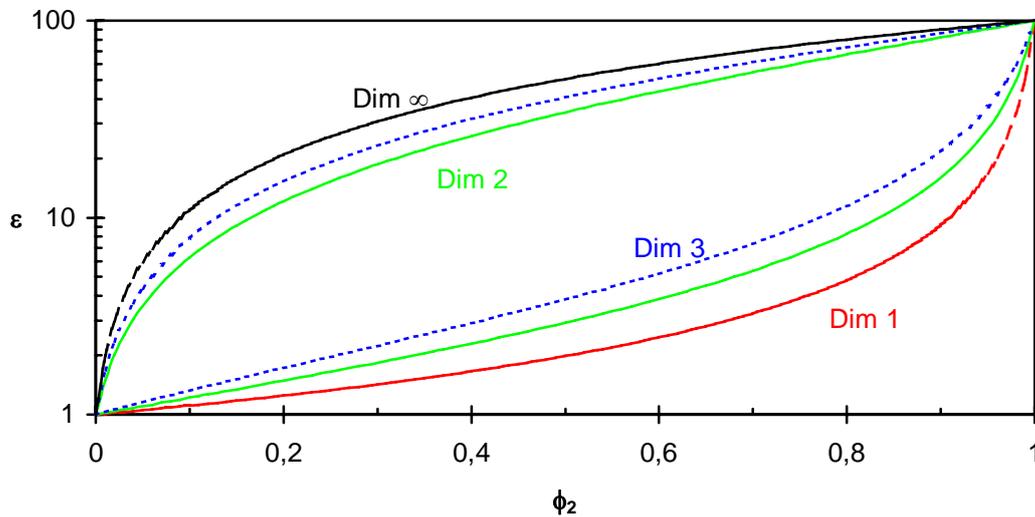


Figure 8. Influence de la dimension de l'espace ($D=1, 2, 3$ ou ∞) sur les bornes inférieure $\varepsilon_+^{(2)}$ et supérieure $\varepsilon_-^{(2)}$ à l'ordre 2.



dimensions

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

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

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

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

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

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

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

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

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 :

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

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₊</i>	<i>eps₋</i>
0,0	Z1	Z1
a	eps ₊ (a)	eps ₋ (a)
2a	eps ₊ (2a)	eps ₋ (2a)
...
1,0-a	eps ₊ (1,0-a)	eps ₋ (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.

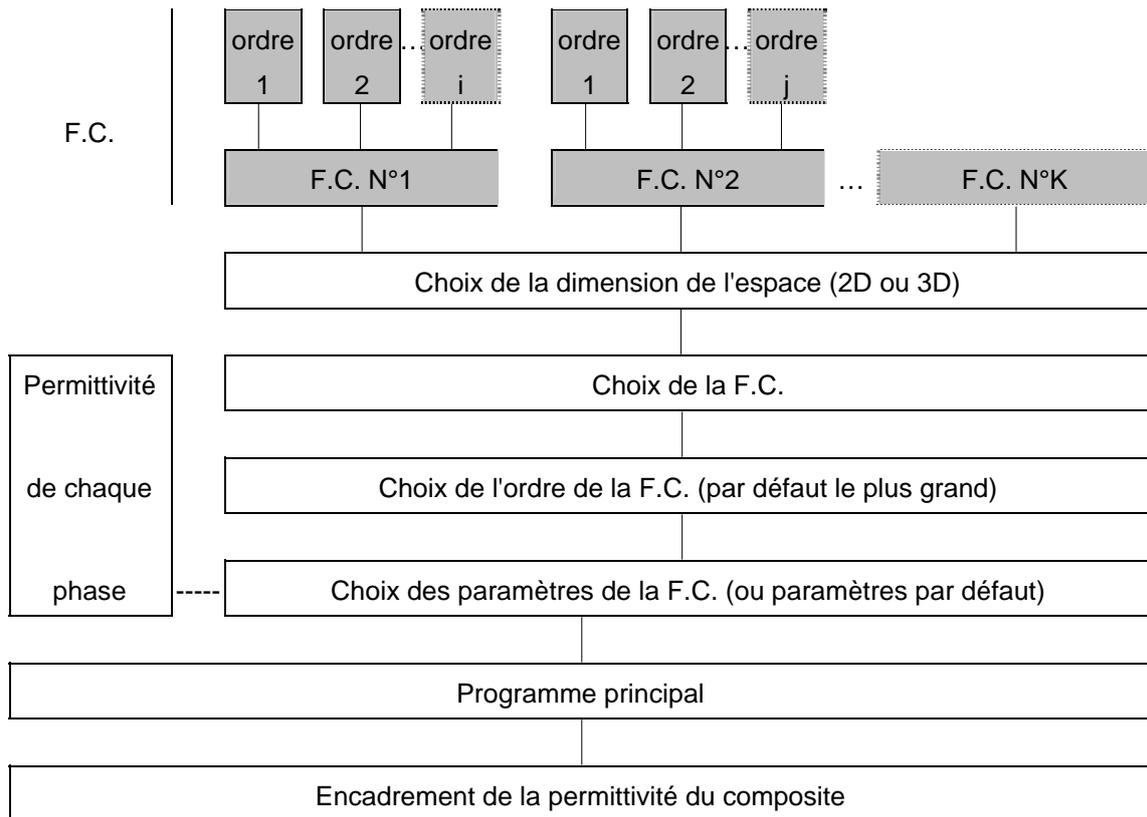


Tableau 3. Synoptique détaillant les entrées/sorties du logiciel.

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) :

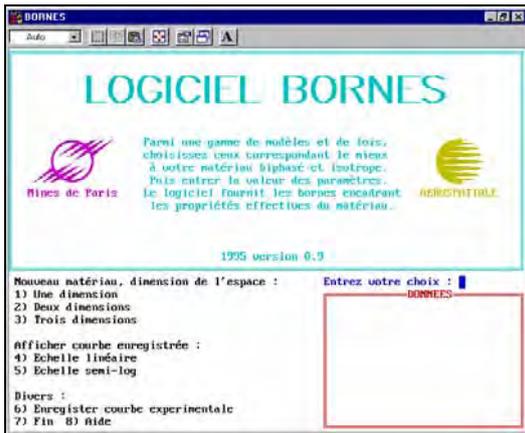


Figure 9a. Page d'introduction du logiciel.

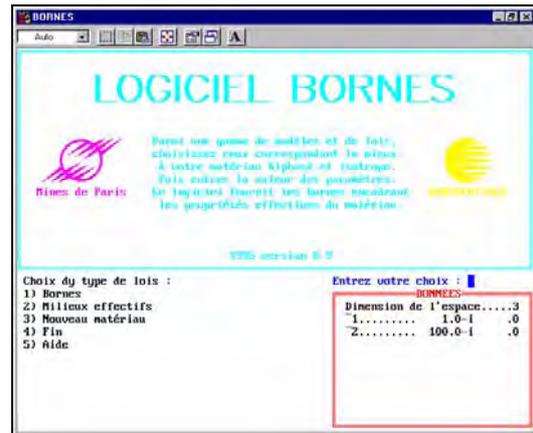


Figure 9b. Paramètres du matériau.

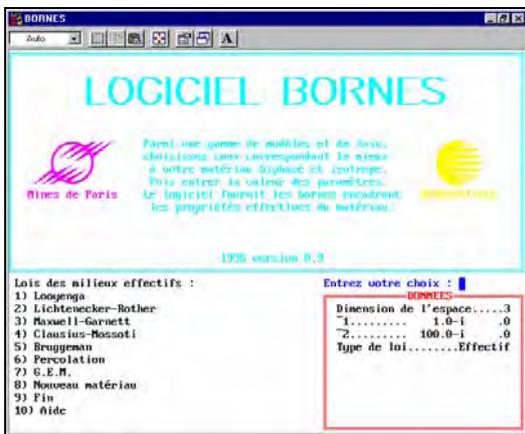


Figure 9c. Choix de milieux effectifs...

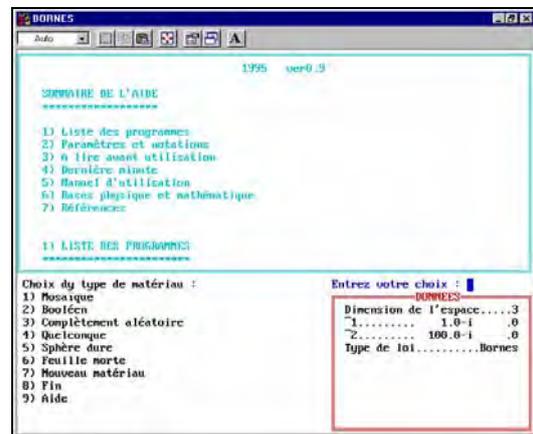


Figure 9d. Ou de lois statistiques.

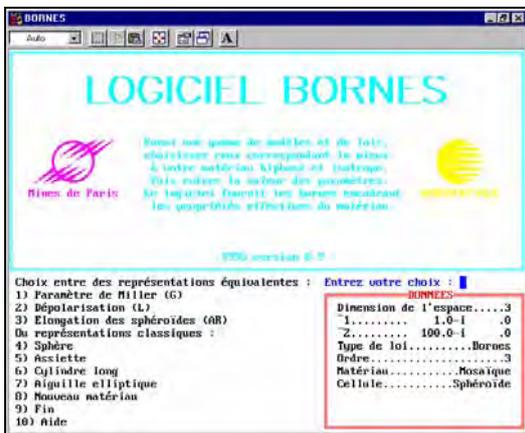


Figure 9e. Paramètres de la simulation.

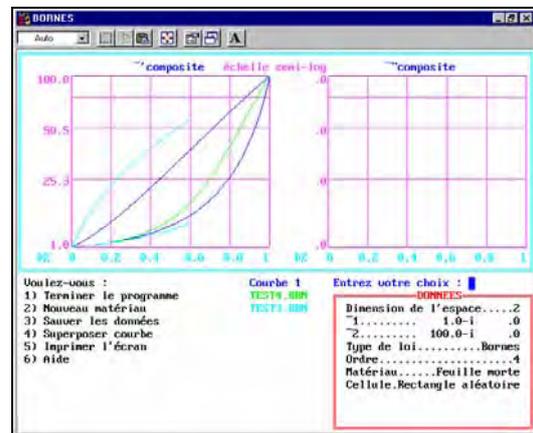


Figure 9f. Visualisation des résultats.

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 Nuevo 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 ε du composite en fonction du taux volumique de charge ϕ_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 ε_- et supérieure ε_+) en fonction du taux volumique de charge ϕ_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 ε_- et supérieure ε_+) en fonction du taux volumique de charge ϕ_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 ζ_1 (paramètre de Milton) en fonction de G (paramètre de Miller) et de la fraction volumique de matrice ϕ_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 ϕ_2 et de ζ_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 ϕ_2 et ζ_1 (paramètre de Milton), $\varepsilon_1=1$, $\varepsilon_2=100$.

Figure 8. Influence de la dimension de l'espace ($D=1, 2, 3$ ou ∞) 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

Nous 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.

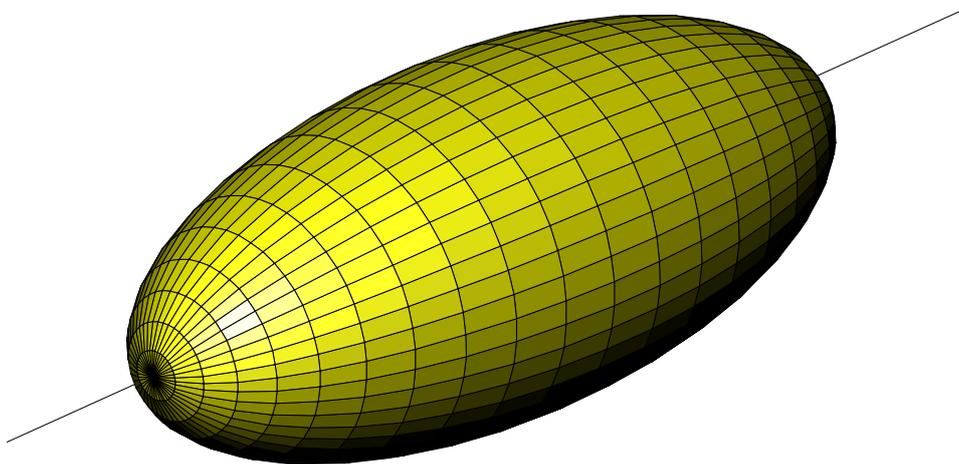


Figure 1. Inclusion sphéroïde de paramètre d'élongation (rapport grand axe/petit axe) égal à 2.

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] :

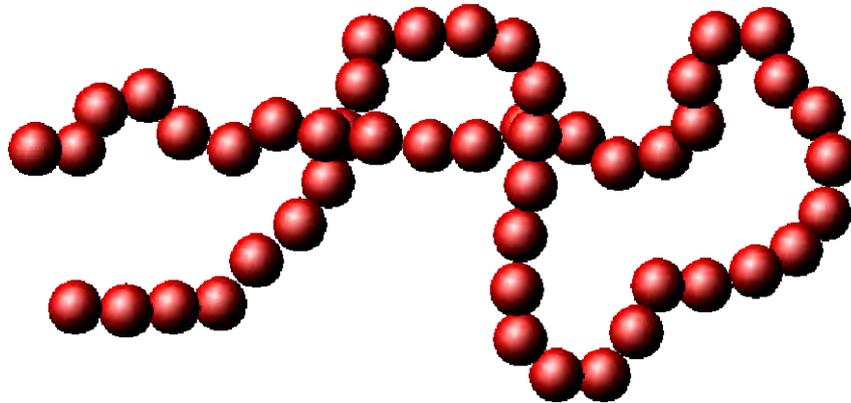


Figure 2. Agrégat polymère ; chaque particule formant l'agrégat (excepté les deux extrémités) possède une coordinnce de deux.

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 tenat 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 :

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

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

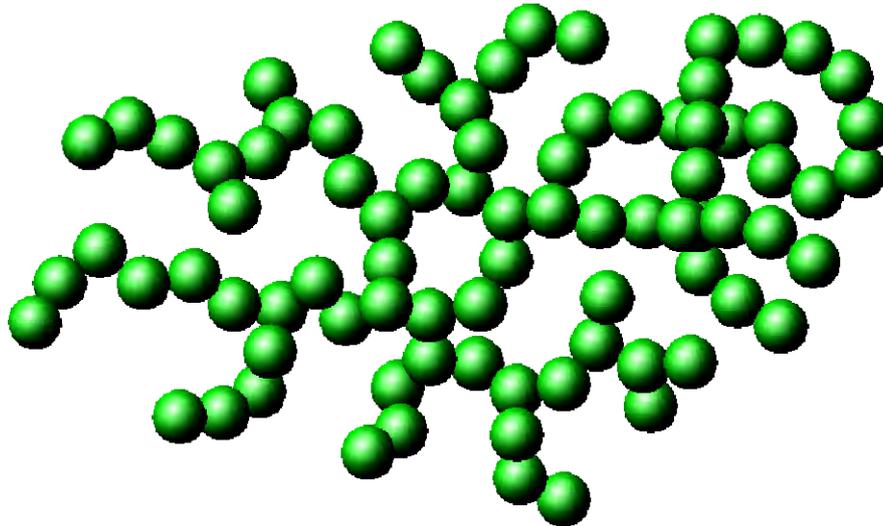


Figure 3. Représentation schématisée d'un agrégat fractal.

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 α 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.

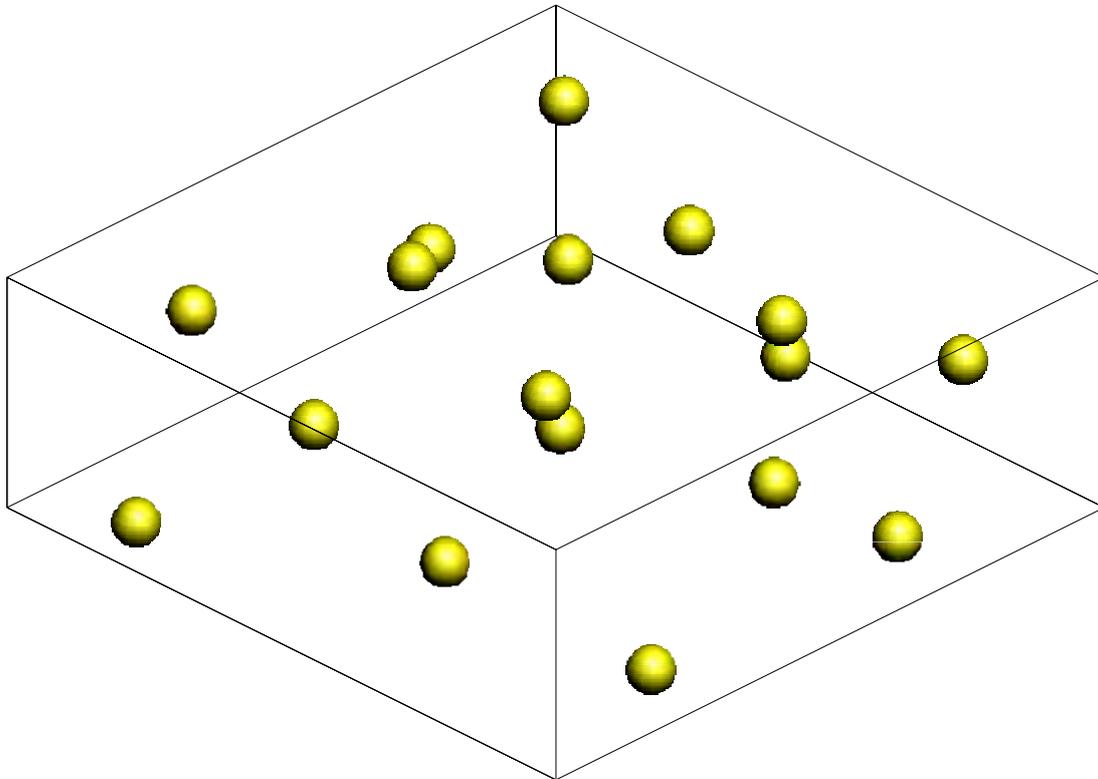


Figure 4. Représentation schématisée d'une répartition poissonienne (*aléatoire*) de points à 3D.

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 (λ variable, Cox...).

Rectangle aléatoire

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

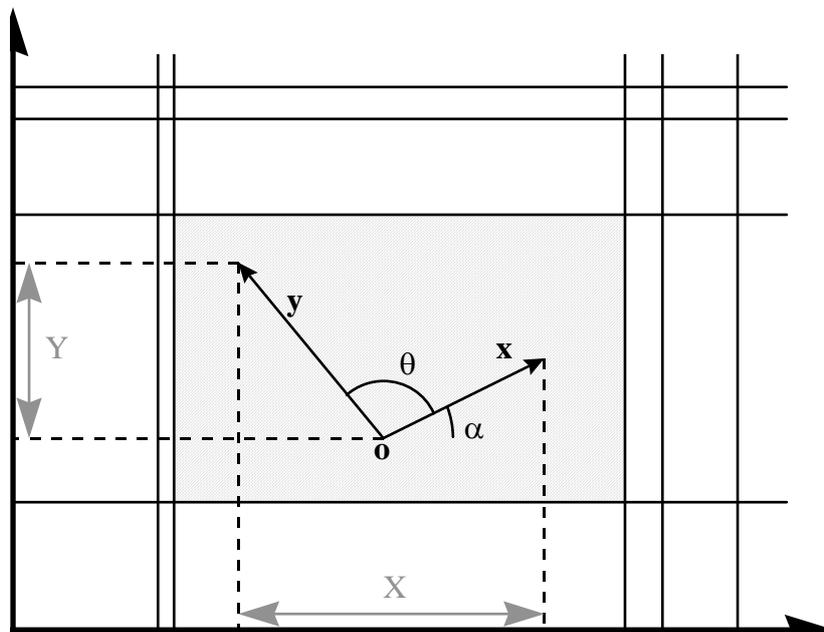


Figure 5. Construction d'un rectangle aléatoire 2D.

Prenons des axes orthogonaux, dans un espace à D dimensions. Ensuite, nous réalisons un processus de Poisson de même densité λ 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).

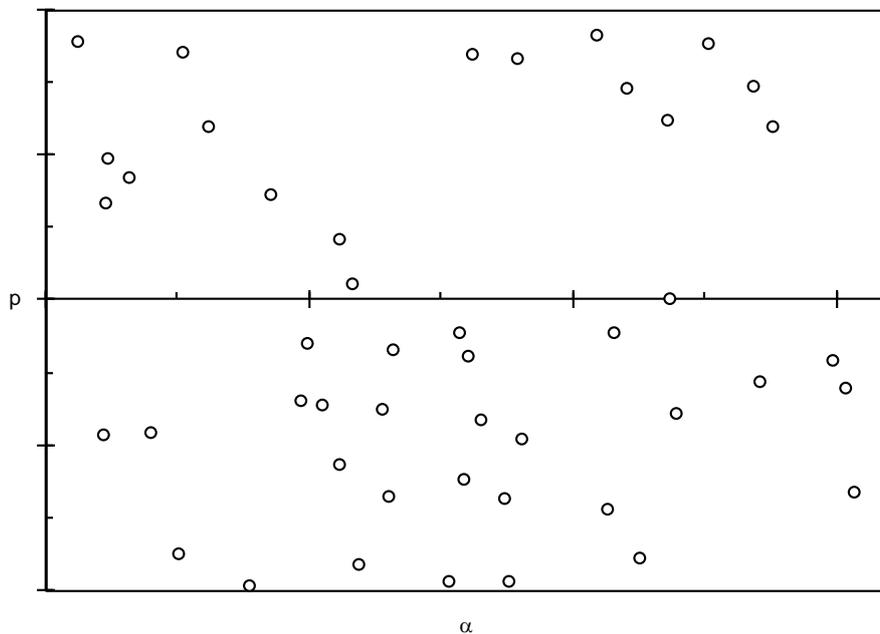


Figure 6. Paramétrisation d'un réseau d'hyperplans poissoniens.

Intéressons-nous ici aux hyperplans de R^D , c'est-à-dire :

- un processus de points dans R ;
- un réseau de droites dans R^2 ;
- une famille de plans dans R^3 .

Un hyperplan de R^D peut être caractérisé de nombreuses manières, nous utiliserons deux paramètres, un paramètre d'orientation α , 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 α n'est autorisé qu'à parcourir une demi-sphère. Un réseau d'hyperplans poissoniens est paramétré par un processus de points poissoniens de densité λ dans cet espace (figure 6). La rose des directions a donc une probabilité uniforme sur $[0, 1[$.



La section d'hyperplans poissoniens de \mathbb{R}^D , par un sous espace vectoriel, dessine aussi un réseau poissonien dans ce sous espace de densité différente. Par exemple si un matériau 3D est formé par une famille poissonnienne de plans, de densité λ , 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 λ , alors une arête (obtenue par observation d'un bord du matériau) est un processus de points de Poisson sur une droite, de densité 2λ .

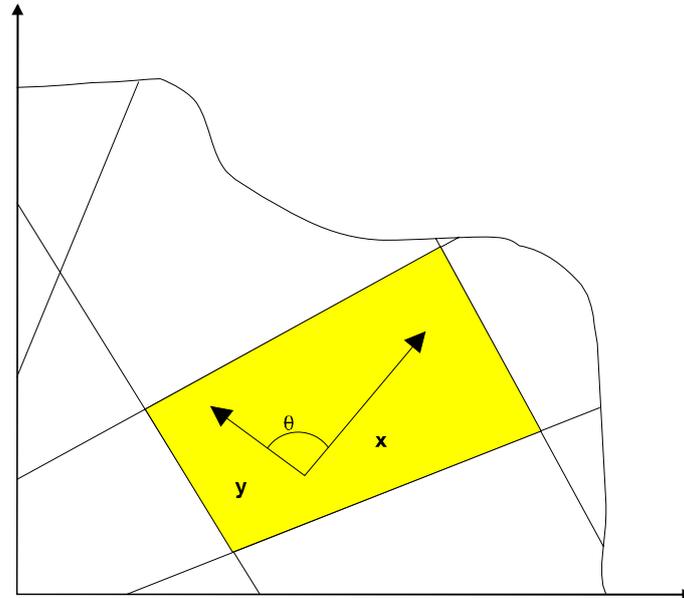


Figure 7. Construction de polygone aléatoire 2D.

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 λ , 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.

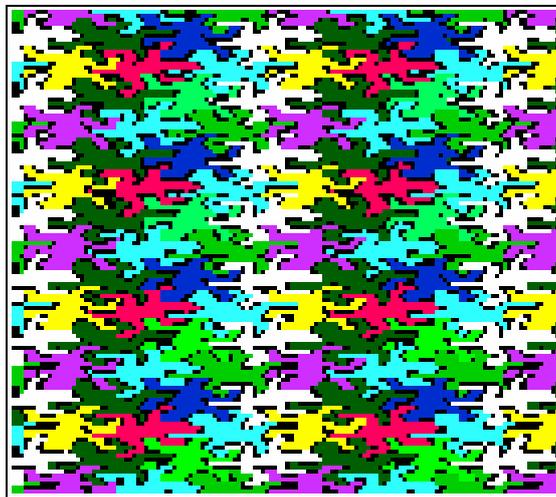


Figure 8a. Mosaïque multiphasé de figures géométriques.

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] :

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

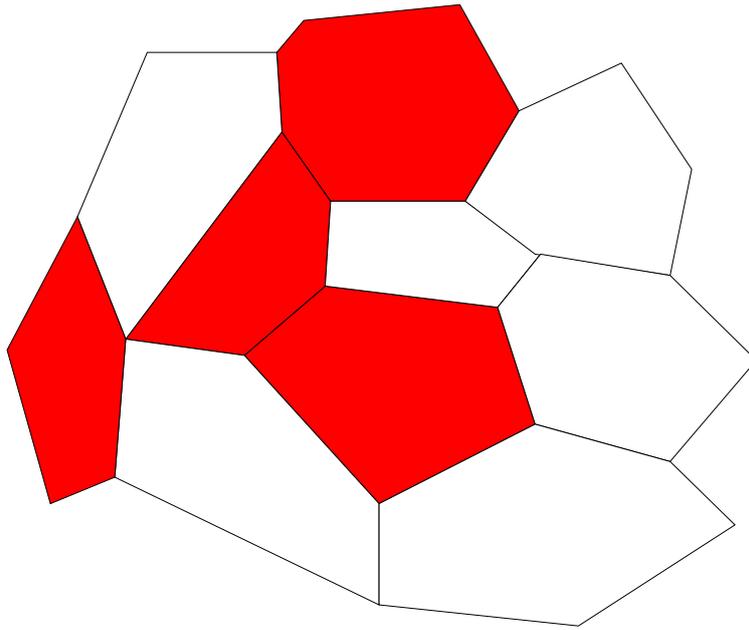


Figure 8b. Exemple de matériau mosaïque biphasé symétrique.

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).

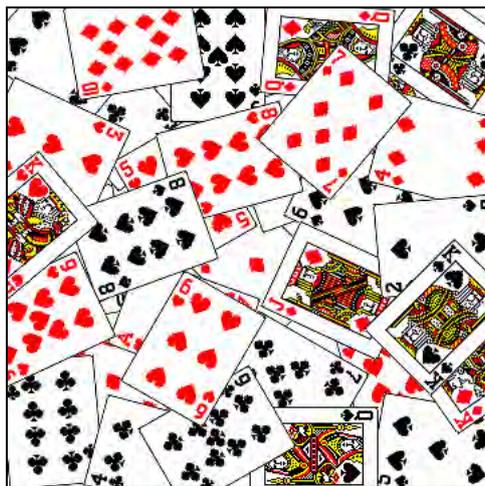


Figure 9a. Feuilles mortes symétriques multicolores (52 couleurs) de cartes à jouer.



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.

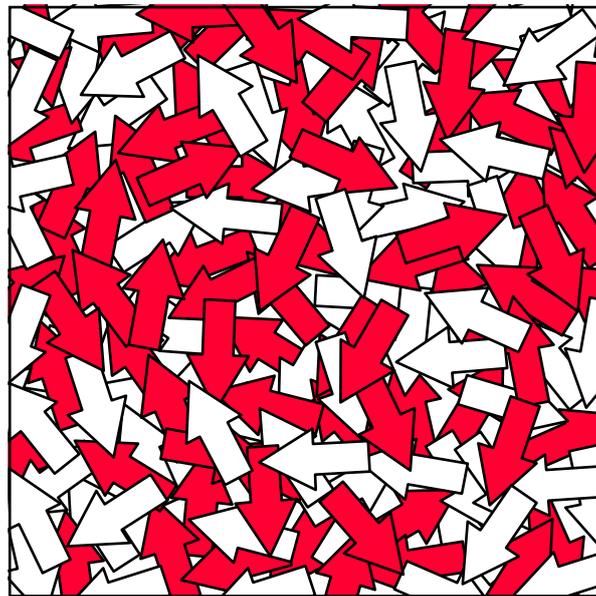


Figure 9b. Feuilles mortes symétriques bicouleurs de flèches.

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].

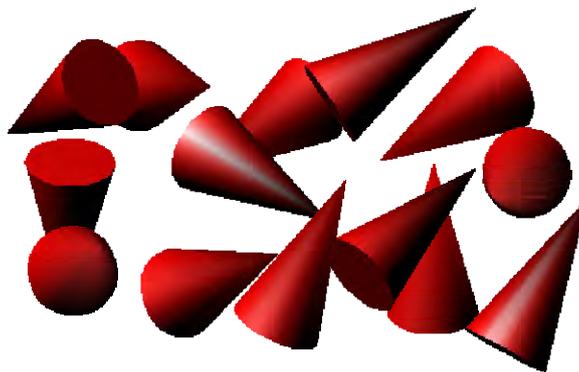


Figure 10b. Schéma booléen de cônes 3D.

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.

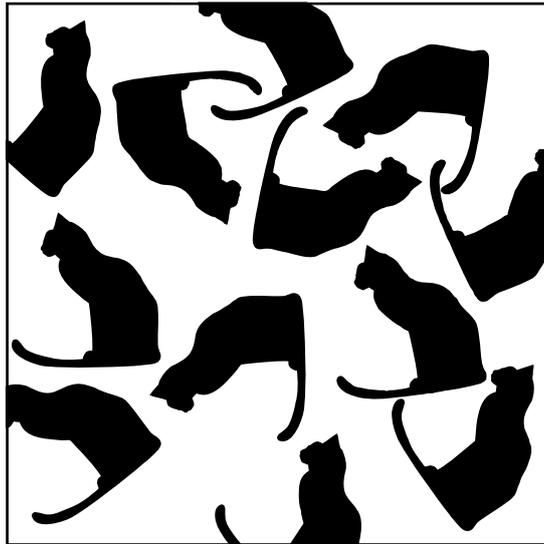


Figure 11. Matériau de type "sphère dure" de chats monodisperses.

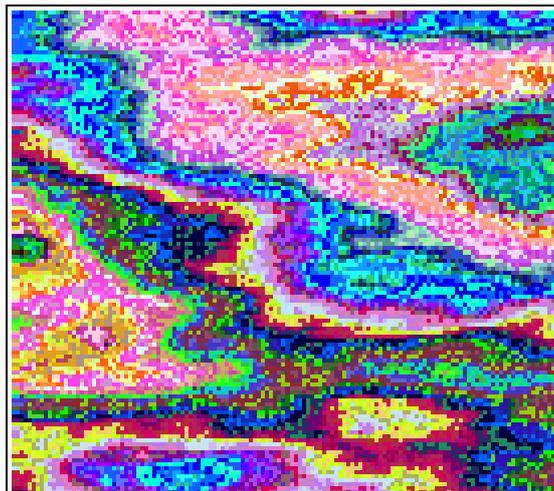


Figure 12a. Matériau multiphasé complètement aléatoire.



Matériau complètement aléatoire

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

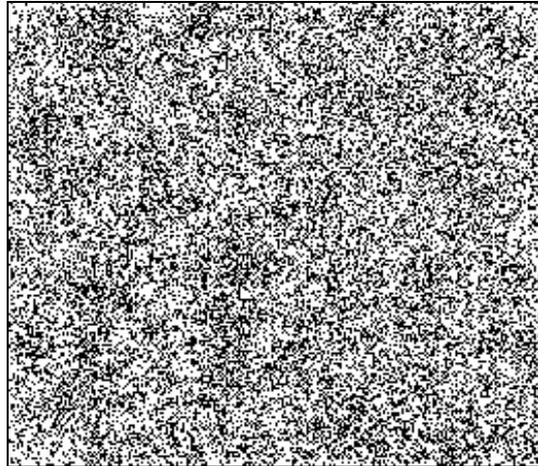


Figure 12b. Matériau biphase complètement aléatoire¹.

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 δ 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.

¹ 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]...).

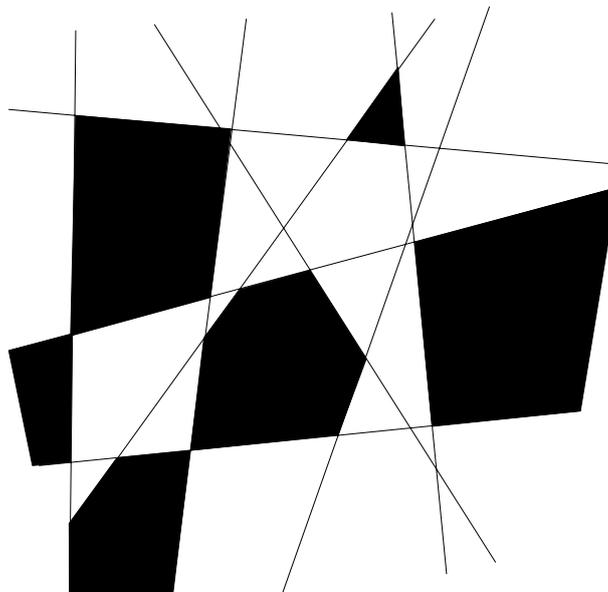


Figure 13. Schéma de construction d'une mosaïque poissonnienne 2D.

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].

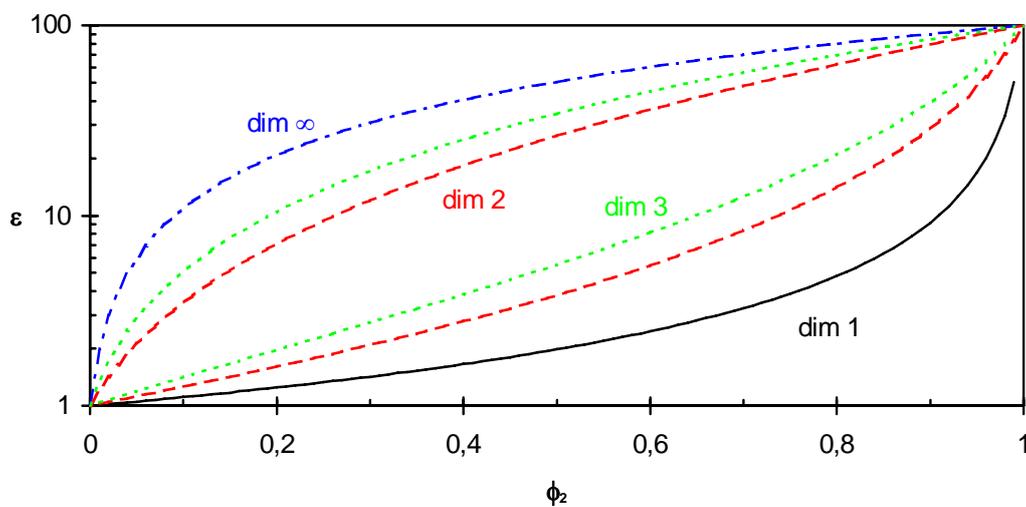


Figure 14. Mosaïque de polyèdres de Poisson, influence de la dimension de l'espace (1, 2, 3 & ∞) sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_2 , $\varepsilon_1=1$, $\varepsilon_2=100$.

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 λ de la mosaïque poissonnienne. En fait, λ 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, λ , 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.

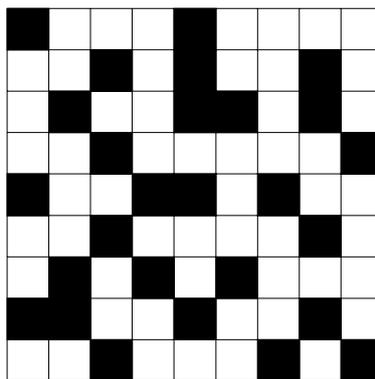


Figure 15. Construction de mots croisés aléatoires 2D.



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 ϕ_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.

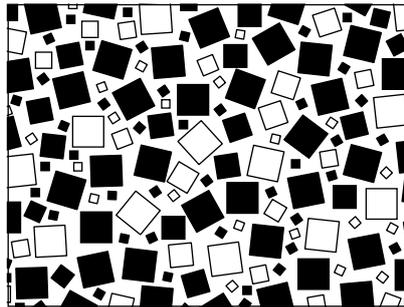


Figure 17. Construction d'une mosaïque de carrés 2D

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.

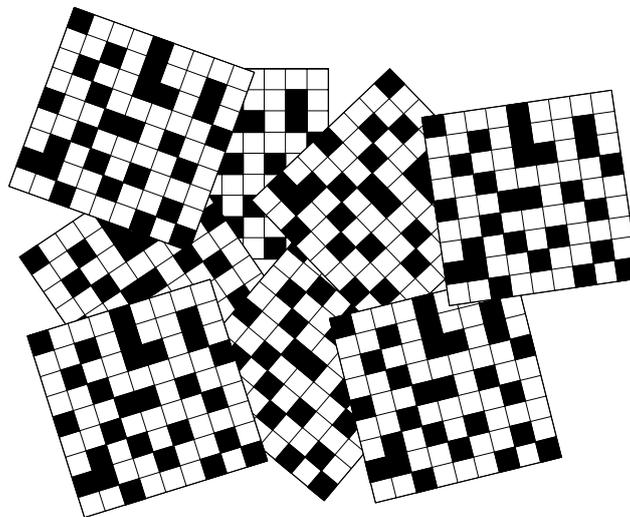


Figure 18. Exemple de construction de mosaïque de mots croisés aléatoires.

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 croisés¹, nous pensons donc que Milton a calculé G pour une mosaïque de carrés.

¹ 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=∞.

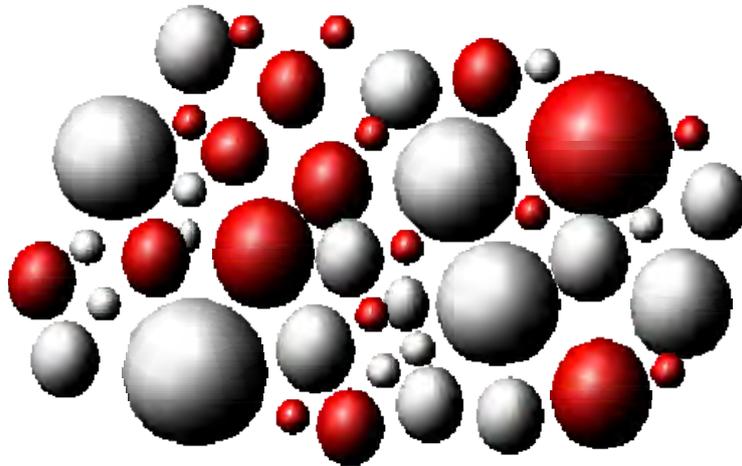


Figure 19. Mosaïque biphasée de disques 2D.

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.

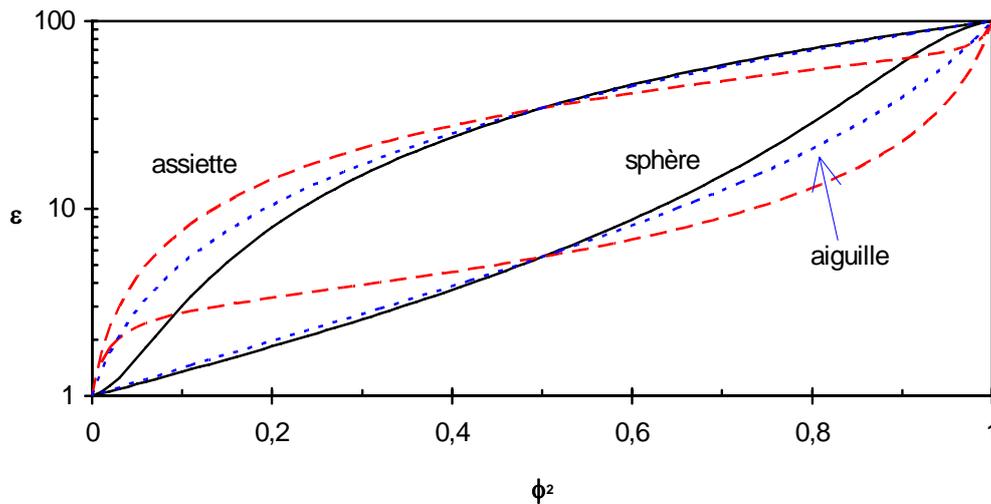


Figure 20. Mosaïque de sphéroïde 3D, influence de l'anisotropie des inclusions ($L=0, 1, \infty$) sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_2 , $\varepsilon_1=1$, $\varepsilon_2=100$.

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 phénoménologique¹.

¹ 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].

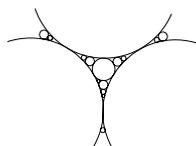


Figure 21. Construction de la Baderne d'Apollonius de Perge.

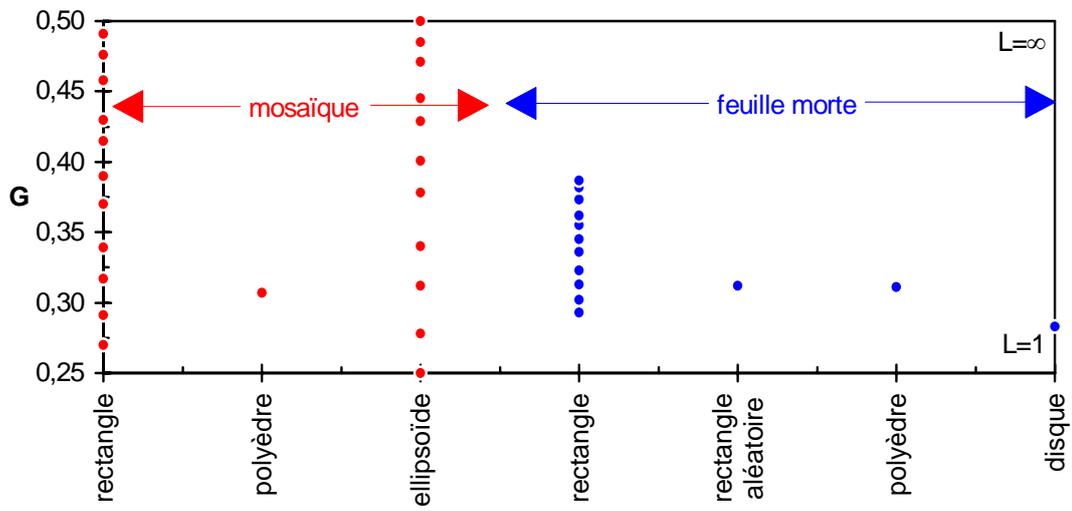


Figure 22a. Mosaïque 2D, influence des cellules sur G.

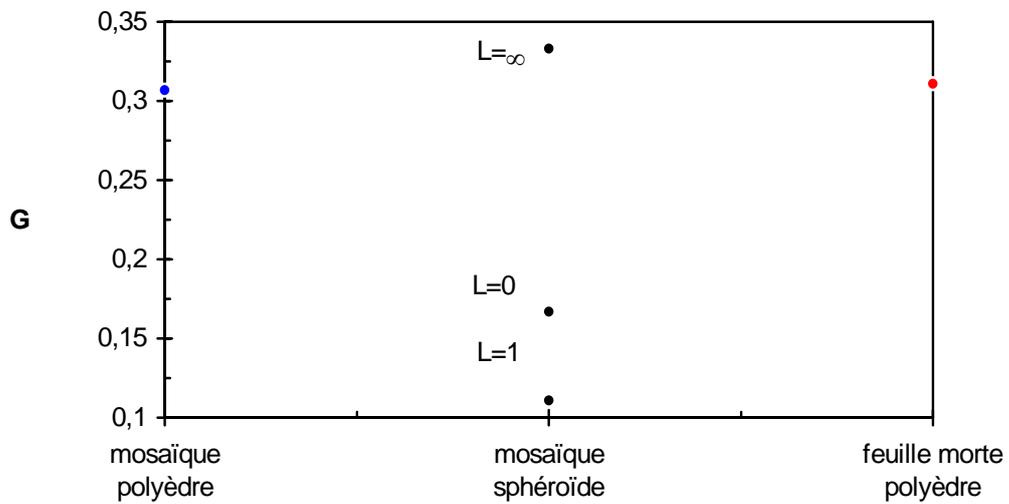


Figure 22b. Mosaïque 3D, influence des cellules sur G.

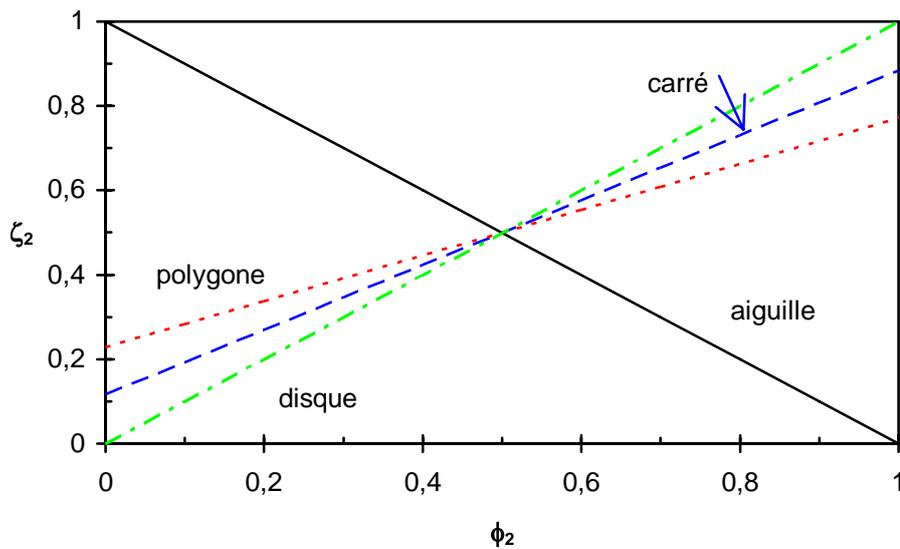


Figure 23a. Pour des carrés, des disques, des polygones ou des aiguilles (ellipses très allongées), paramètre de Milton $\zeta_2(\phi_2)$ fonction de la mosaïque 2D.

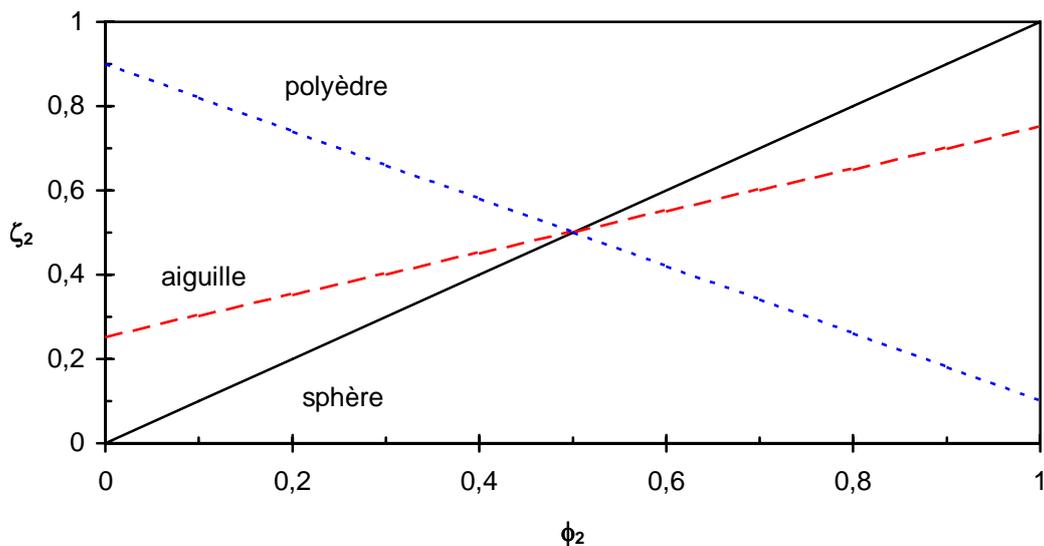


Figure 23b. Pour des sphères, des polyèdres ou des aiguilles (ellipsoïdes très allongées), paramètre de Milton $\zeta_2(\phi_2)$ fonction de la mosaïque 3D.

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).

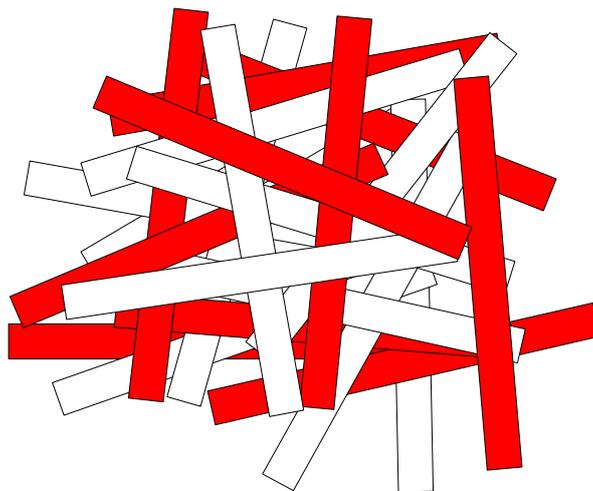


Figure 24. Feuilles mortes biphasées de rectangles aléatoirement orientés de rapport d'élongation 10.



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).

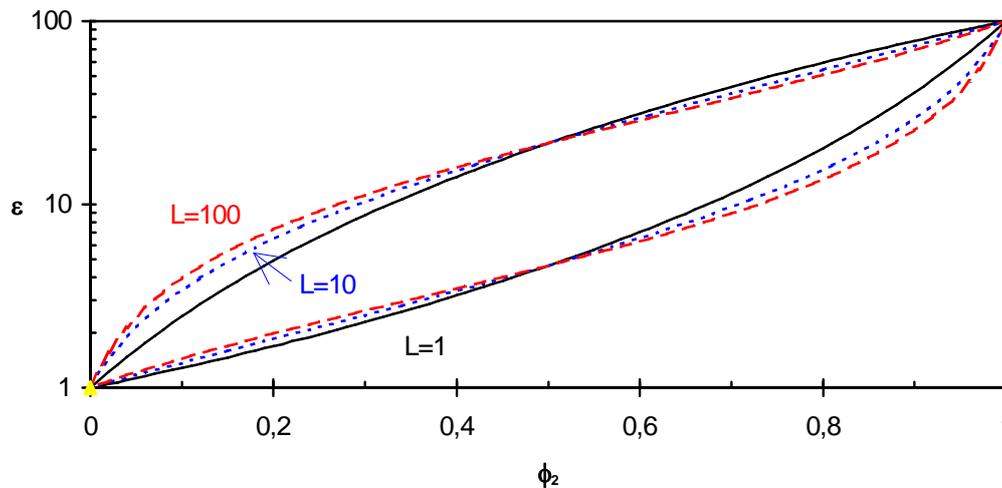


Figure 25. Feuilles mortes de rectangles 2D, influence du rapport L =longueur/largeur ($L=1, 10$ & 100) sur les bornes d'ordre 4.

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) :

$$G \approx 0,311 \text{ à 2D}$$

$$G \approx 0,170 \text{ à 3D}$$

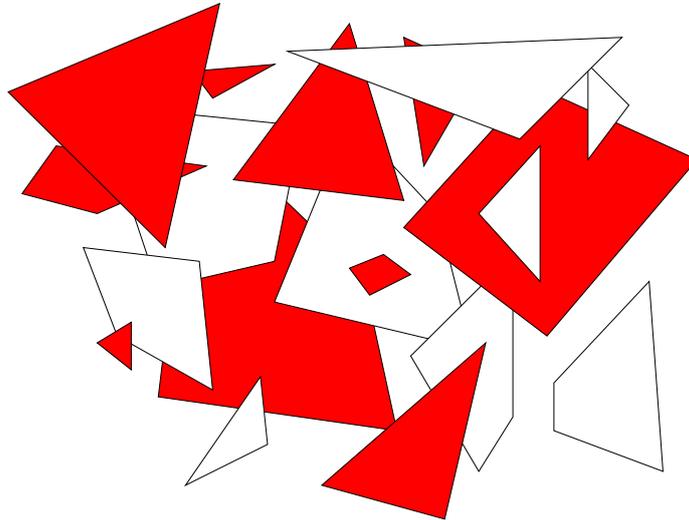


Figure 26. Construction de feuilles mortes biphases de polygones poissoniens 2D.

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 ϕ_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) :

$$G \approx 0,283$$

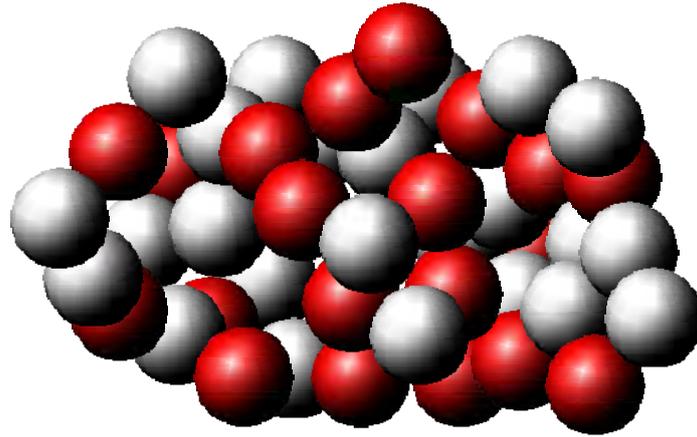


Figure 28. Feuilles mortes biphasées de disques 2D.

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

ϕ_2	ζ_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 ζ_2 , en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_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).

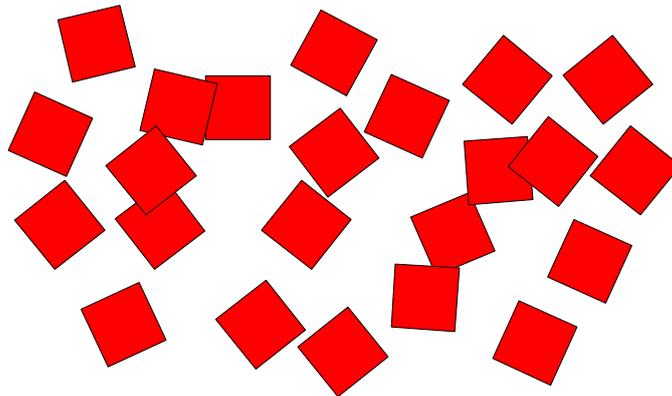


Figure 29. Construction d'un schéma booléen de carrés monodisperses aléatoirement orientés.

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.

ϕ_2	ζ_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 ζ_2 , en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_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 :

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

ϕ_2	ζ_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 ζ_2 , en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_2 .



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

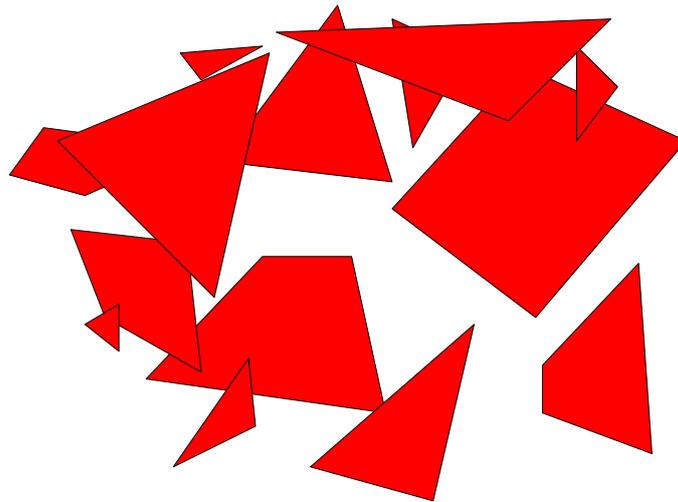


Figure 30. Construction d'un schéma booléen de polygones poissoniens 2D.

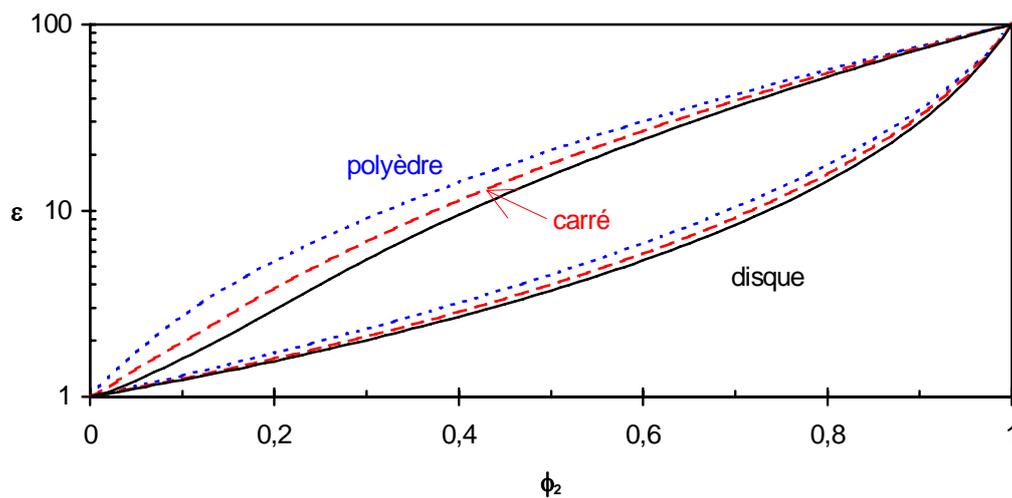


Figure 31. Schéma booléen 2D, influence des inclusions (disque, polyèdre, carré) sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_2 .



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
ϕ_2	ζ_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 ζ_2 , en fonction de la fraction surfacique ou volumique de charge ϕ_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.

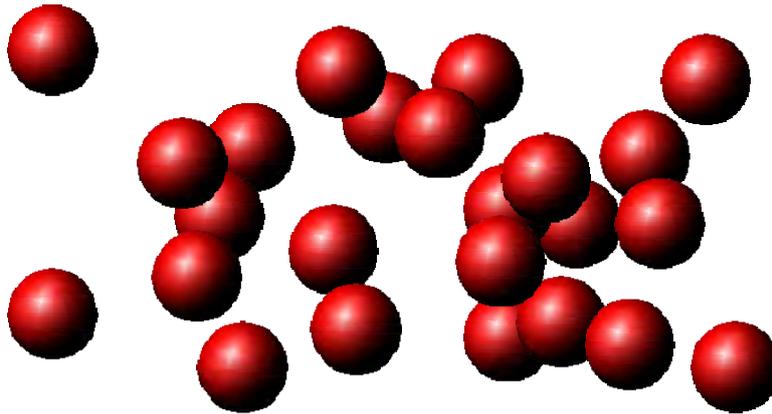


Figure 32. Schéma booléen de disques 2D.

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.

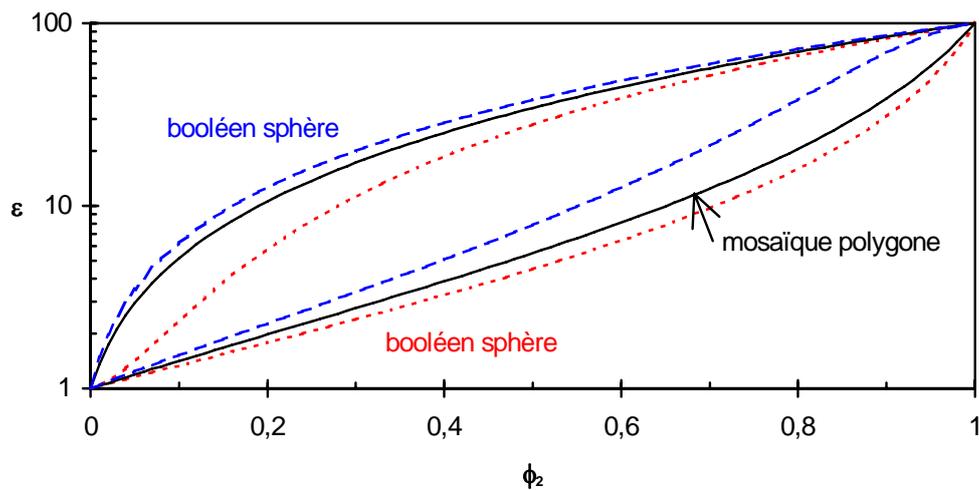


Figure 33. Matériau 3D, influence de la distribution (mosaïque de polyèdre, booléen de sphères avec $\varepsilon_{\text{sphère}} < \varepsilon_{\text{matrice}}$ et $\varepsilon_{\text{sphère}} > \varepsilon_{\text{matrice}}$), sur les bornes en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_2 .

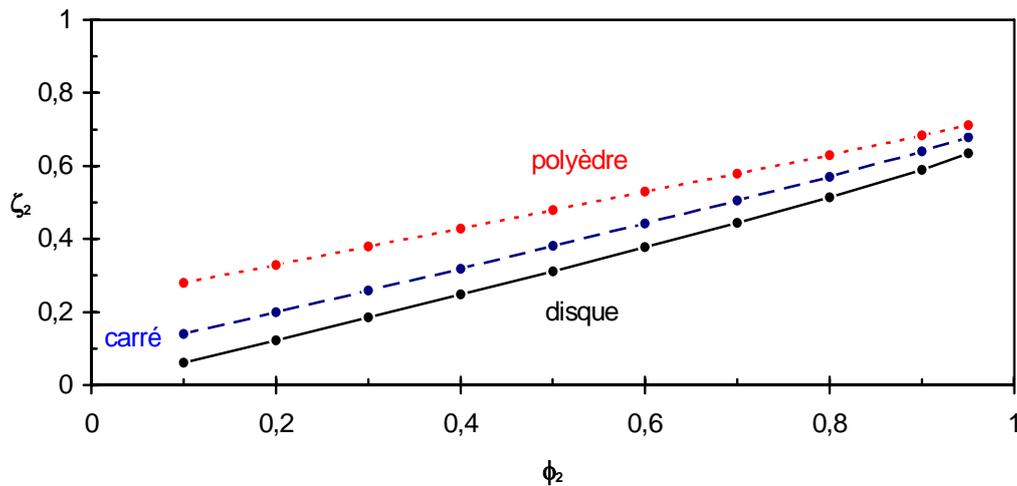


Figure 34. Schéma booléen 2D, influence des inclusions (disque, carré, polyèdre) sur le paramètre de Milton ζ_2 , en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_2 .

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 ϕ_2 (figure 34), on peut considérer que $\zeta_2(\phi_2)$ a un comportement affine [43].



I.3.4. INCLUSIONS IMPENETRABLES

Matériau impénétrable

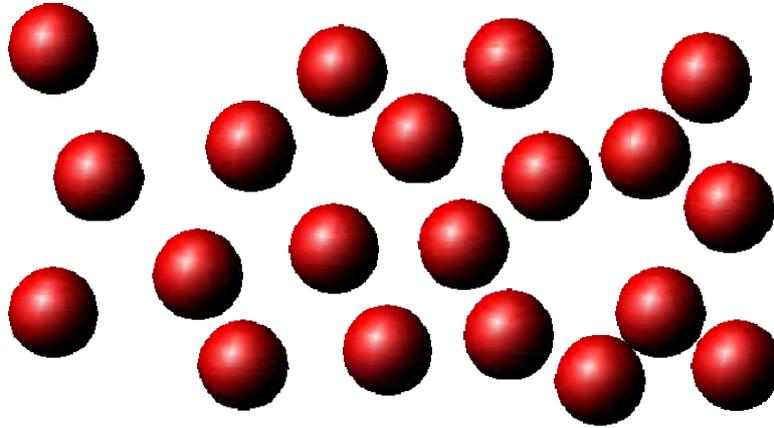


Figure 35a. Sphères dures (impénétrables) monodisperses.

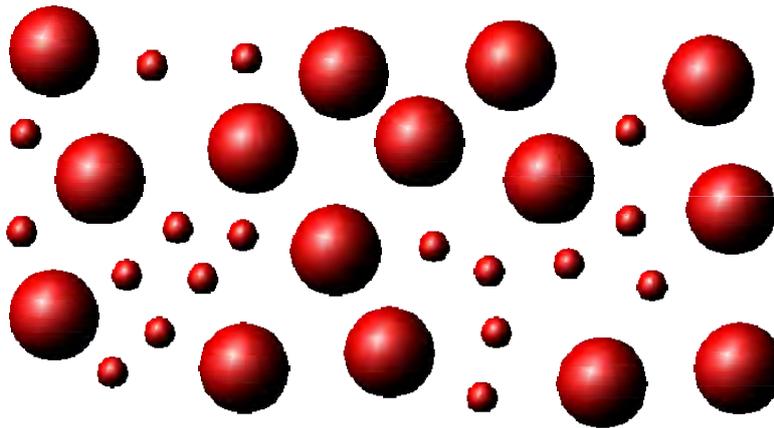


Figure 35b. Sphères dures (impénétrables) bidisperses.

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 $\phi_2 < 0,7$

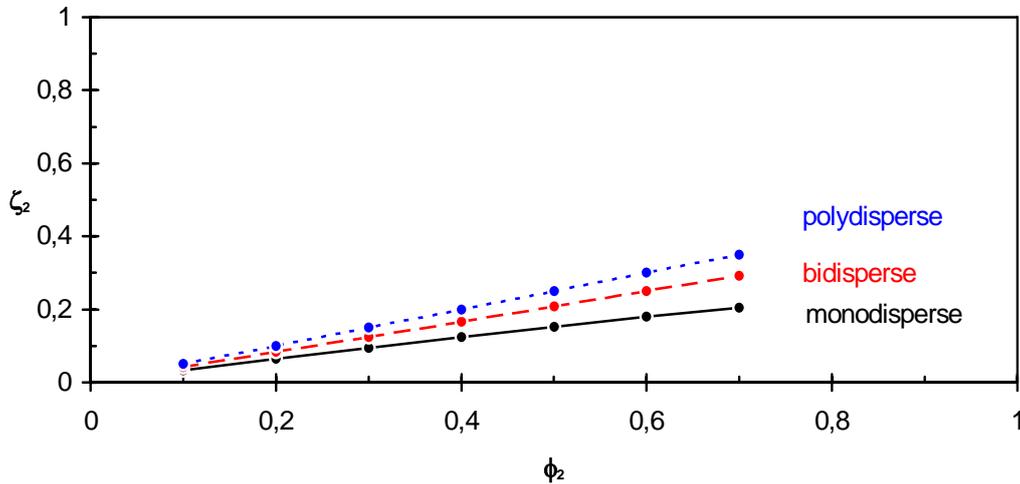


Figure 36a. Disques durs (impénétrables) 2D, influence de la répartition en taille (monodisperse, bidisperse & polydisperse) sur le paramètre de Milton ζ_2 , en fonction de la fraction surfacique de charge ϕ_2 .

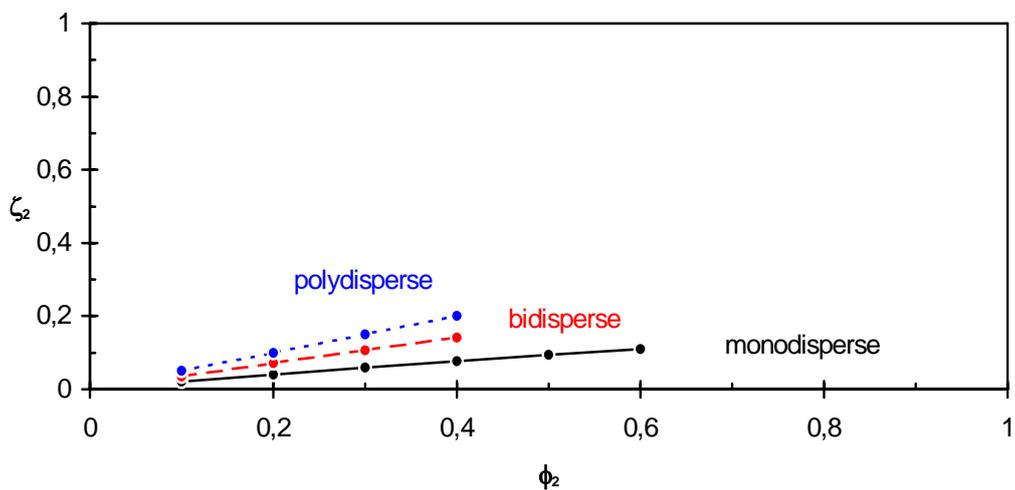


Figure 36b. Sphères dures (impénétrables) 3D, influence de la répartition en taille (monodisperse, bidisperse & polydisperse) sur le paramètre de Milton ζ_2 , en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_2 .

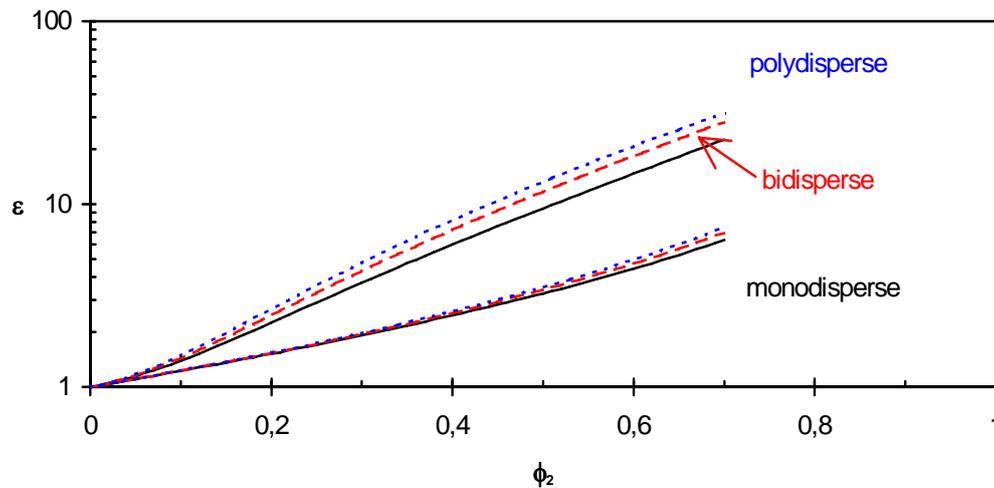


Figure 37a. Disques durs (impénétrables) 2D, influence de la dispersion en taille (monodisperse, bidisperse & polydisperse) sur les bornes d'ordre 4, en fonction de la fraction surfacique de charge ϕ_2 .

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 ϕ_2 .

Nous remarquons sur les exemples connus (figures 23a, 23b, 34, 36a & b) que $\zeta_2(\phi_2)$ a un comportement linéaire, pour ϕ_2 proche de 0. Ceci semble constituer un résultat général, quelque soit la distribution considérée [43]. Pour ϕ_2 se rapprochant de 1, le calcul numérique de ζ_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 λ 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.

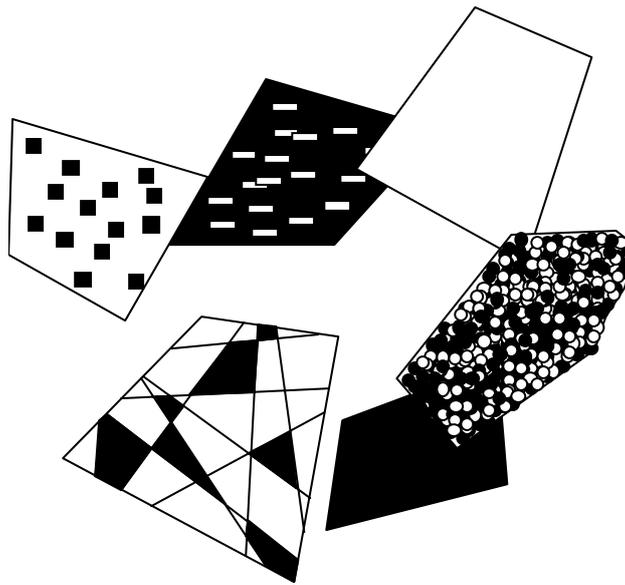


Figure 38a. Construction d'un matériau hiérarchique.

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 : $\bar{\mu}_{\text{mosaique}}(A_0 \cap A\bar{x} \cap A\bar{y})$ 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] :

$$\hat{S}(\bar{x}, \bar{y}) = \bar{\mu}_{\text{mosaique}}(A_0 \cap A\bar{x} \cap A\bar{y}) \left\{ \begin{array}{l} \text{lap}[\bar{\mu}_{\text{booléen}}(A_0 \cup A\bar{x} \cup A\bar{y})] + 2\phi_2^3 \\ - \phi_2 \text{lap}[\bar{\mu}_{\text{booléen}}(A_0 \cup A\bar{x})] - \phi_2 \text{lap}[\bar{\mu}_{\text{booléen}}(A_0 \cup A\bar{y})] \\ - \phi_2 \text{lap}[\bar{\mu}_{\text{booléen}}(A\bar{x} - A\bar{y})] \end{array} \right\}$$

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 λ_1 points germes du schéma booléen et $p_2=1-p$ est la fraction de cellules contenant λ_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 3¹. 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.

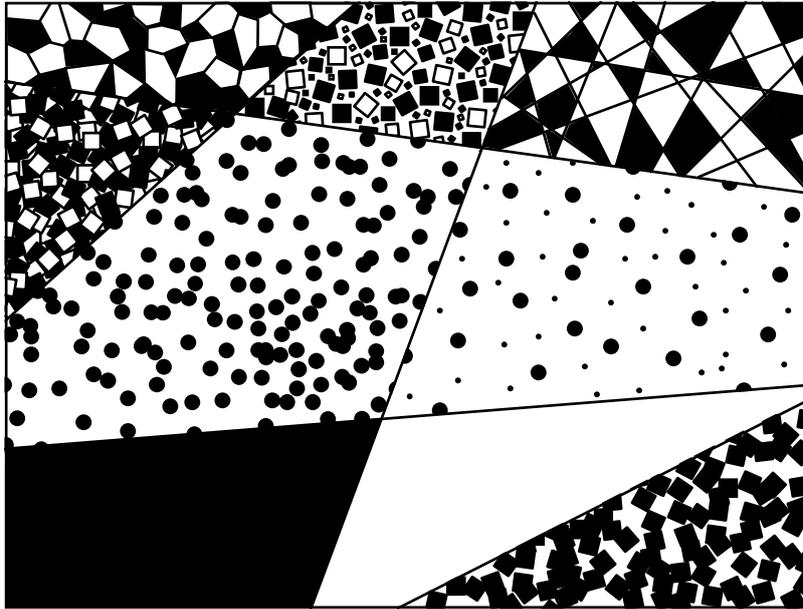


Figure 38b. Un autre exemple de matériau hiérarchique.

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 :

$$\mu_{\text{booléen}}(A_0 \cup A\bar{x} \cup A\bar{y}) = 4\pi R^3$$

¹ Ces résultats, ainsi que d'autres modèles hiérarchiques optimisés ont été présentés à Varna en Bulgarie, pour les Proceedings of 8th 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 :

$$\begin{aligned} p &= 90 \% \\ \lambda_2 &= 2,23 \cdot 10^{-23} \text{ m}^{-3} \\ R &= 15 \cdot 10^{-9} \text{ m} \\ \phi_2 &= 0,908 - 0,9 \cdot \exp(-4\pi\lambda_1 R^3/3) \end{aligned}$$

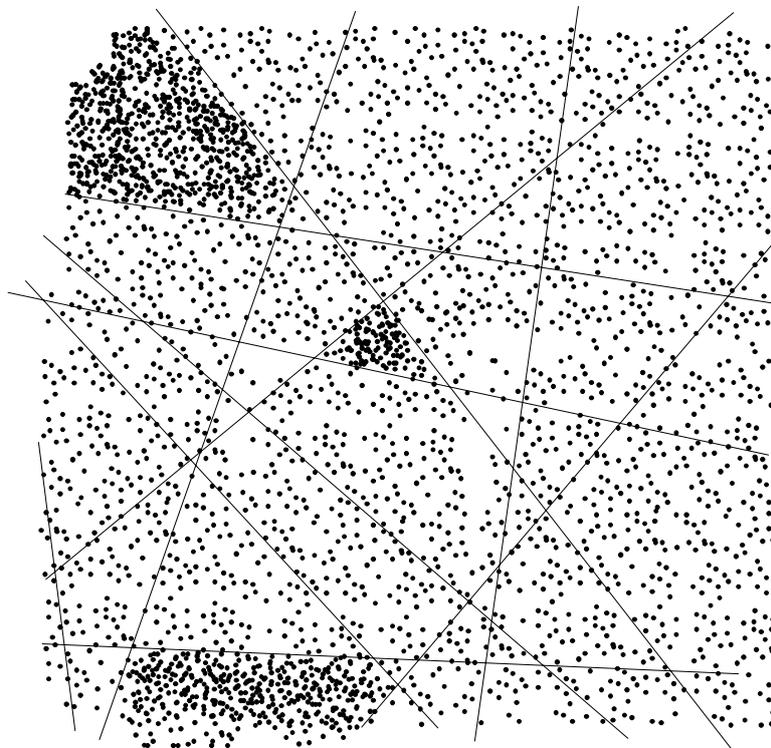


Figure 39. Construction d'un matériau hiérarchique à deux échelles très séparées : mosaïque poissonnienne / schéma booléen de sphères.

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 ϕ_2 considérées, ζ_2 a un comportement affine en ϕ_2 . Mais le paramètre de Milton ζ_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 ζ_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 ζ_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 ζ_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
ϕ_2		Poisson	Sphères	(1)+(2)
Volumique	Massique	ζ_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 ζ_2 , en fonction de la fraction volumique et massique de charge ϕ_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.

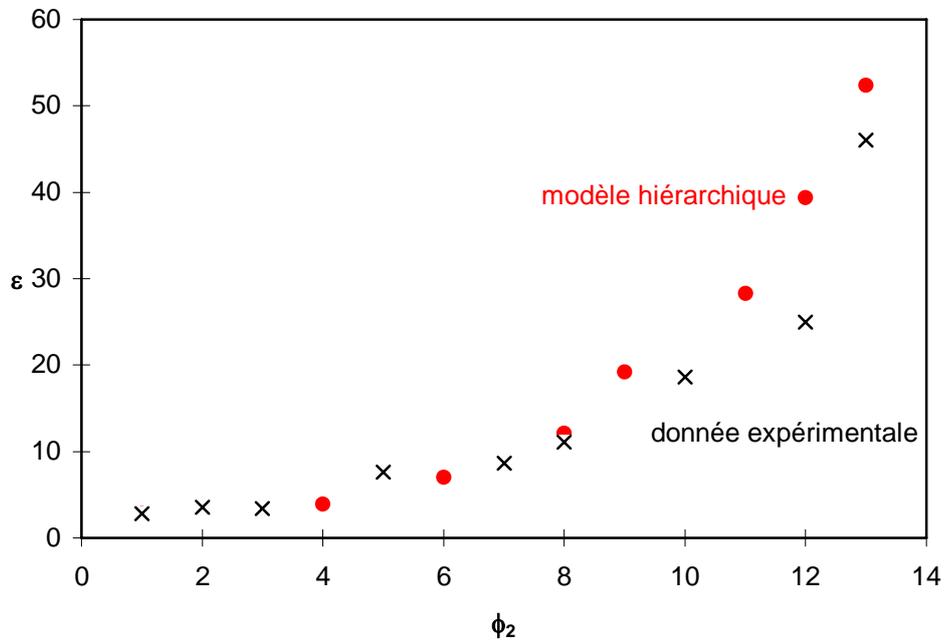


Figure 40. Comparaison de la permittivité réelle ϵ entre modélisation (points) et expérience (croix, fréquence de 8 GHz) en fonction de la fraction massique de charge ϕ_2 .

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 (ε_1 , ε_2) et les fractions volumiques de chaque phase (ϕ_1 , ϕ_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 8th 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 poissonienne (*aléatoire*) de points à 3D.
- Figure 5.** Construction d'un rectangle aléatoire 2D.
- Figure 6.** Paramétrisation d'un réseau d'hyperplans poissoniens.
- 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 poissonienne 2D.
- Figure 14.** Mosaïque de polyèdres de Poisson, influence de la dimension de l'espace (1, 2, 3 & ∞) sur les bornes d'ordre 3, en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_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 ϕ_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 ϕ_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 ϕ_2 , $\varepsilon_1=1$, $\varepsilon_2=100$.

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 ϕ_2 .

Figure 32. Schéma booléen de disques 2D.

Figure 33. Matériau 3D, influence de la distribution : mosaïque de polyèdre, booléen de sphères avec $\varepsilon_{\text{sphère}} < \varepsilon_{\text{matrice}}$ et $\varepsilon_{\text{sphère}} > \varepsilon_{\text{matrice}}$.

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 ζ_2 , en fonction de la fraction surfacique de charge ϕ_2 .

Figure 36b. Sphères dures (impénétrables) 3D, influence de la répartition en taille (monodisperse, bidisperse & polydisperse) sur le paramètre de Milton ζ_2 , en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_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 ϕ_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 ϕ_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 ε entre modélisation et expérience en fonction de la fraction massique de charge ϕ_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 ζ_2 , en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_2 .

Tableau 4. Pour un schéma booléen de rectangles poissonniens aléatoirement orientés, évolution du paramètre de Milton ζ_2 , en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_2 .

Tableau 5. Pour un schéma booléen de polyèdres poissonniens, évolution du paramètre de Milton ζ_2 , en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_2 .

Tableau 6. Pour un schéma booléen de sphères monodisperses à 2 et 3D, évolution du paramètre de Milton ζ_2 , en fonction de la fraction surfacique ou volumique de charge ϕ_2 .

Tableau 7. Pour un modèle hiérarchique mosaïque poissonnienne / schéma booléen de sphères, évolution du paramètre de Milton ζ_2 , en fonction de la fraction volumique de charge ϕ_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

Dans 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 ⁻³	D0792 ASTM
• densité durcisseur	1000 kg.m ⁻³	D0792 ASTM
• densité Araldite	1089 kg.m ⁻³	D0792 ASTM
• rupture en traction	3,5-92 MN.m ⁻²	D0638 ASTM
• rupture en flexion	35-231 MN.m ⁻²	D0790 ASTM
• module de traction	2500 Mpa	
• module de flexion	2450 MN.m ⁻²	
• compression	17,5-269 MN.m ⁻²	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 ⁻⁵ K ⁻¹	
• 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 ⁻¹	D2414 ASTM
• adsorption d'iode	1 kg.kg ⁻¹	D1510 ASTM
• pH	7	D1512 ASTM
• densité apparente	125 kg.m ⁻³	
• densité réelle sans dégazage	1980 kg.m ⁻³	D0792 ASTM
• densité réelle avec dégazage	2200 kg.m ⁻³	



Solvant

• nom commercial	Acétone rectapur
• fabricant	Analyticals
• titre	99,7 %
• viscosité dynamique	$3,2 \cdot 10^{-4}$ Pa.s
• densité	800 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°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°C
Fabricant	Merck
Prix approximatif	300 ff.kg-1

Mouillant	Dioctyle 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°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 μm
- 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 μm

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 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 ETCA JEOL	EDM
Type			EM430	PS501 6300F 6400F	405M
Matière	Préparation	Charge %	M.E.T. HR...	M.E.B. F...	M.O. 1/4...
NC	dispersion	100	X	X	X
NC	non broyé	100			X
NC + mouillant	dispersion	100	X		
NC + résine	poli + brûlé	3		X	
NC + résine	coupe fine	0 ; 0,01 1 ; 3 ; 4 ; 5	X		
NC + résine	carotte microtome	3 ; 4 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 :

- κ absorbance ;
- ρ nombre de sphères par unité de volume ;
- ν 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 2×2 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 2π , 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 2π 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 TE₁₁...), 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 carbones 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 18th 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

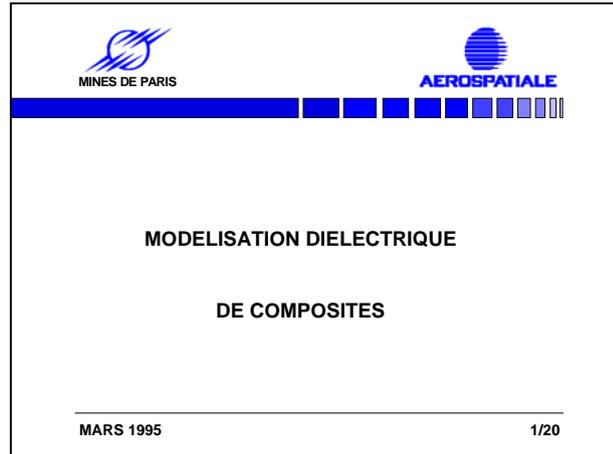
III.1. RESUME ILLUSTRE



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 :

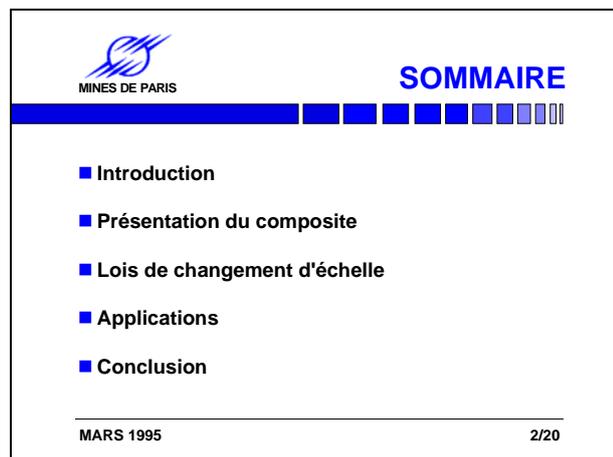
- Recherche Aérospatiale Suresnes,
- Géostatistique Mines de Paris,
- Matériaux des Mines de Paris.

Je remercie toutes les personnes rencontrées et qui m'ont soutenu



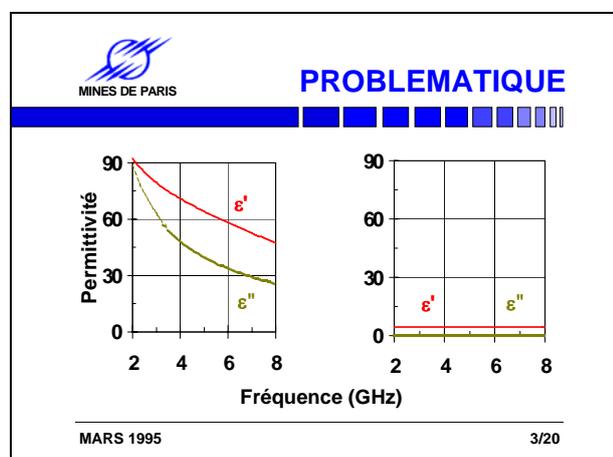
L'objectif de ce travail est de présenter quelques applications d'un nouvel outil de calcul de la permittivité :

- 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.



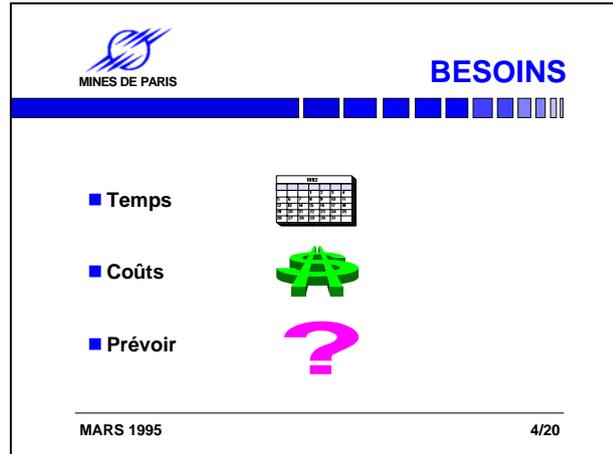
Des composites diélectriques, contenant deux types d'inclusions de noirs de carbone (taux volumique de charge : 5 %), présentent, dans la gamme 2-8GHz, des permittivités (réelles ϵ' et imaginaires ϵ'') très différentes. Quelles en sont les raisons ?

Les composites résine polymère / noir de carbone sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques et diélectriques





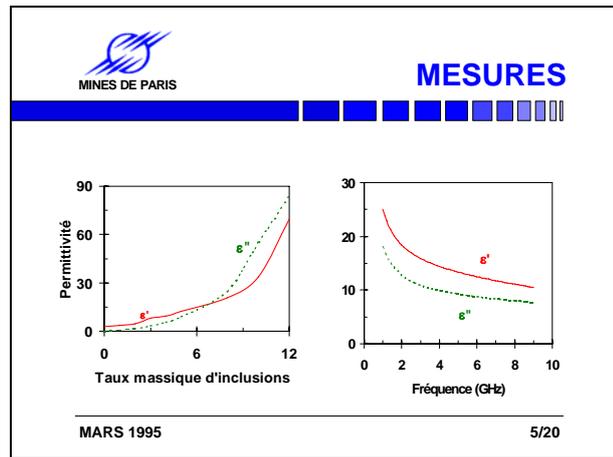
Les campagnes de recherche, comprenant la prospection de nouveaux matériaux, la réalisation de composites et leur caractérisation sont longues. Ces études ont un prix élevé. Prévoir les propriétés diélectriques des composites, le plus en amont de la recherche, permet de réaliser des économies.



Après avoir élaboré les composites, nous mesurons leur permittivité dans une cellule coaxiale. La charge a une permittivité plus élevée que la matrice :

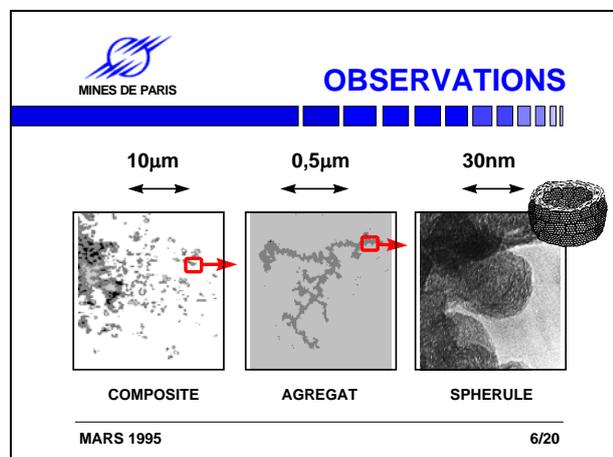
- A fréquence fixée (6 GHz), la permittivité du composite est une fonction croissante du taux massique d'inclusions.
- A taux de charge fixé (5 % en masse), la permittivité est une fonction décroissante de la fréquence.

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 :

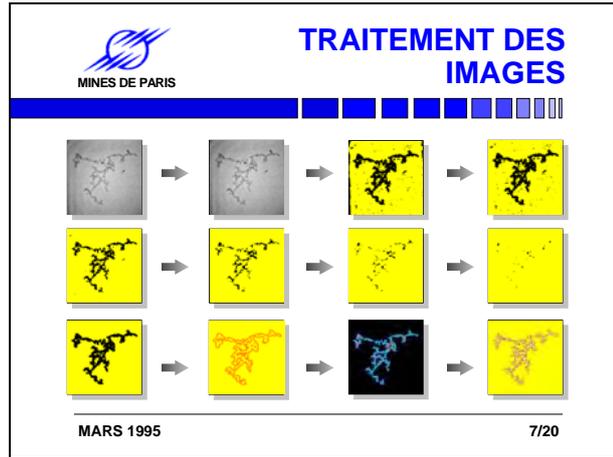
- A faible grossissement sur la distribution de la charge dans la matrice.
- A plus fort grossissement, les inclusions de noir de carbone sont des agrégats ramifiés.
- En haute résolution, nous remarquons que ces agrégats sont formés par l'association de sphères, à structure turbostratique (médaillon).





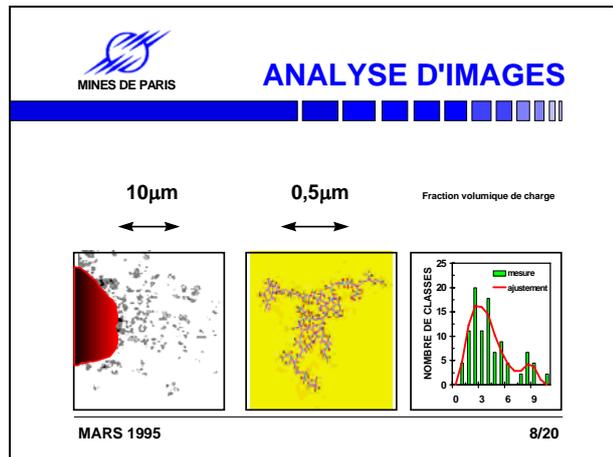
Des traitements d'images permettent d'obtenir les résultats attendus :

- 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.



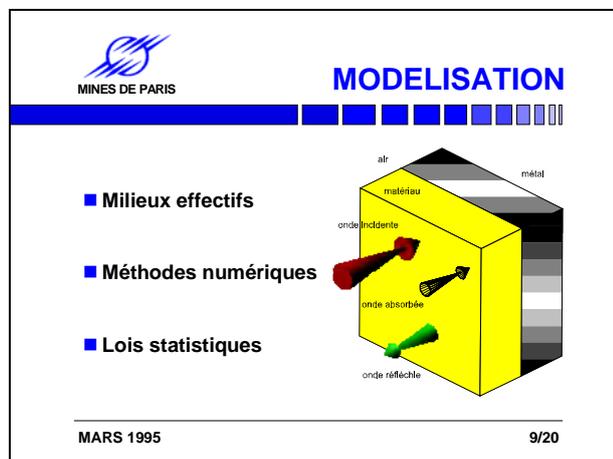
Sur la première image, on peut observer deux zones distinctes, une grande zone de concentration en inclusions proche du taux nominal, et une zone (mise en couleur) dont la concentration est proche de la saturation.

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 :

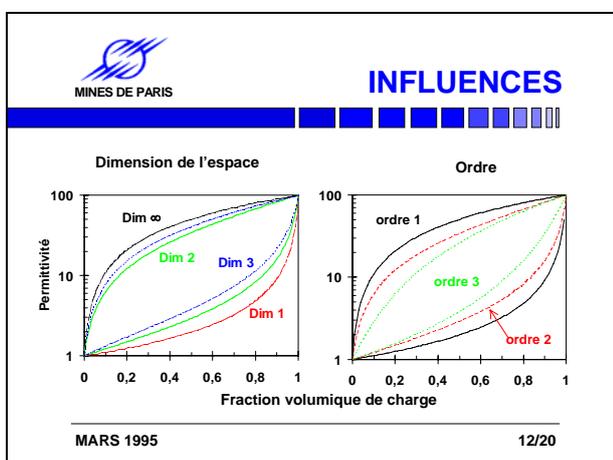
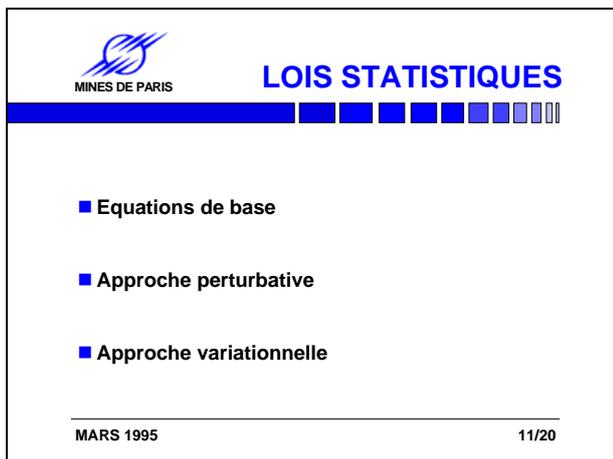
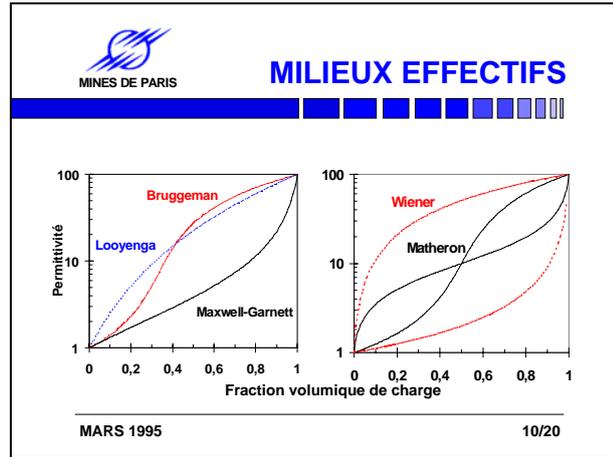
- types de matériaux particuliers,
- peu d'interactions entre inclusions,
- faible concentration en charge,
- permittivités des composants proches ou éloignées...

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...

MILIEUX ALEATOIRES

BOOLEEN FIBRES

BOOLEEN DISQUES

IMPENETRABLES

SEMI-PENETRABLE

FEUILLES MORTES

MOSAIQUE POISSON

MOSAIQUE CARRES

COMP. ALEATOIRE

MARS 1995
13/20

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

FONCTION DE CORRELATION

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^\pi \frac{P(\theta)}{xy} S(x,y,\theta) d\theta dx dy$$

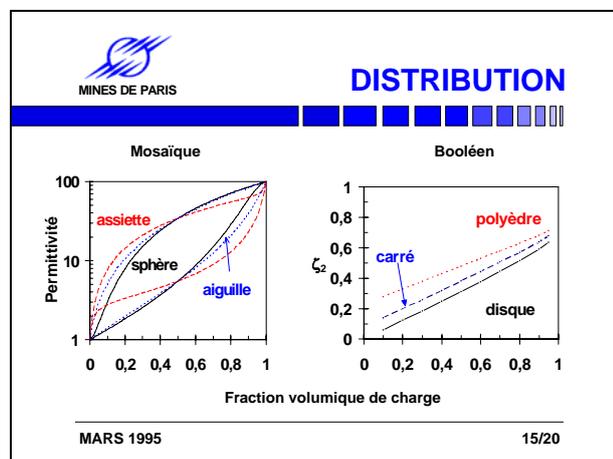
S la fonction de corrélation
P polynome
θ angle (x,y)

MARS 1995
14/20

Suivant le modèle de matériau considéré :

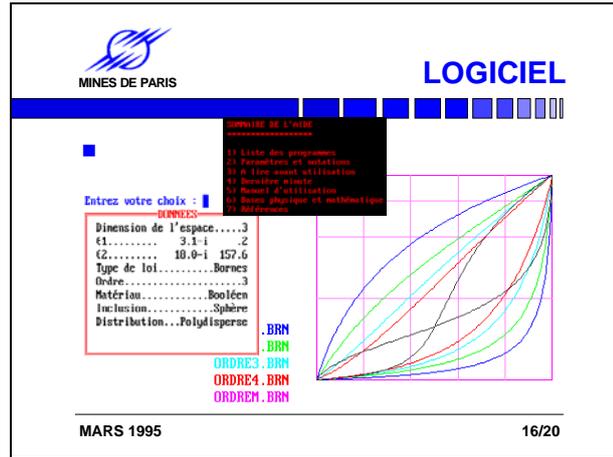
- Mosaïque de sphéroïdes 3D.
- Booléen 2D.

Le paramètre de Milton ζ , donc les bornes d'ordre 3 peuvent être très différentes, en fonction de la fraction volumique de charge.



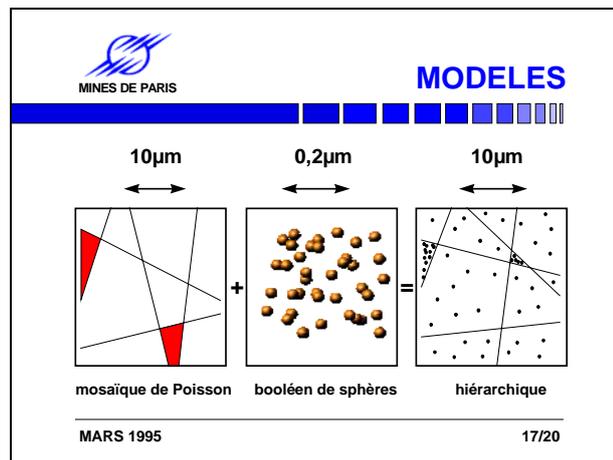


Le calcul de l'encadrement de la permittivité, à partir des fonctions de corrélations, étant complexe, un logiciel informatique l'effectue. La structure arborescente guide l'utilisateur qui entre les données relatives au matériau. Les résultats sous forme graphique peuvent être comparés à des courbes expérimentales ou calculées.

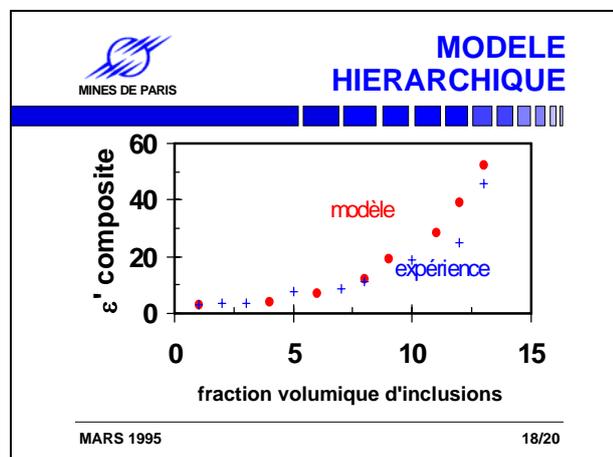


Le choix du modèle s'effectue en ajustant les paramètres des modèles les plus pertinents.

- 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) à 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 ;
- $d\vec{r} = d^3r$;
- ε 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

θ	angle (entre paires stéréoscopiques, entre vecteurs)	rad
π	nombre pi	
κ	indice d'absorption	
ρ	masse volumique, densité	kg.m^{-3}
ε	permittivité	F.m^{-1}
λ	longueur d'onde	m
Ξ	énergie volumique	J.m^{-3}
\sum	symbole somme	
μ	perméabilité magnétique	H.m^{-1}
σ	conductivité	S.m^{-1}
σ^2	écart type	
ϕ	fraction, concentration	%
ϕ^*	seuil de percolation	%
φ	potentiel électrique	V



\varnothing	diamètre	m
ν	viscosité dynamique	PI
∇	Nabla	m^{-1}
∞	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
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
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	Ω



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

