

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE
ED 352 – PHYSIQUE ET SCIENCES DE LA MATIERE
INSTITUT FRESNEL/EQUIPE HIPE
Centre Technique des Industries Aéronautiques et Thermiques

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : ED 352 – PHYSIQUE ET SCIENCES DE LA MATIERE

Spécialité : Instrumentation Physique

Mohamed Wajdi BEN AYOUB

Dispositifs de mesure de constantes diélectriques dans les
matériaux humides. Vers une meilleure traçabilité de la mesure
de l'humidité des solides.

Measurement devices of dielectric constants in wet materials. Towards
a better traceability of the measurement of the moisture in solids.

Soutenue le 17/07/2018 devant le jury :

Jocelyn PARÉ	IARC-Université de Moncton, Canada	Rapporteur
Damienne BAJON	ISAE-SUPAERO Toulouse, France	Rapporteur
Hugues GIOVANNINI	Université Aix Marseille, France	Examineur
Marc HIMBERD	CNAM Paris, France	Examineur
Essam HEGGY	CNRS / NASA Jet Propulsion, USA	Examineur
Pierre SABOUROUX	Université Aix Marseille, France	Directeur de thèse
Éric GEORGIN	CETIAT Lyon, France	Co-encadrant de thèse
Jean-François ROCHAS	WAVE CONCEPT Lyon, France	Membre invité
Luc ERARD	LNE Paris, France	Membre invité
Catherine POIRIER	CTMNC Limoges, France	Membre invité

Numéro national de thèse/suffixe local : XXXXX

Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet européen de recherche intitulé METfnet (Metrology For Moisture in Solids).

Au niveau industriel, les capteurs électriques de mesure de la teneur en eau dans les solides sont généralement mono fréquentiel. La fréquence de fonctionnement est choisie arbitrairement. Par contre, la sensibilité de la teneur en eau dépend du type de matériau et des liaisons d'eau existantes. D'une part, la fréquence de relaxation diélectrique de l'eau à l'état liquide est située dans la bande des Micro-ondes. D'autre part, la fréquence de relaxation diélectrique de l'eau liée dépend du matériau mais elle est dans la bande des Radiofréquences. En se basant sur cette hypothèse, le but de cette thèse consiste à analyser la sensibilité fréquentielle vis-à-vis les liaisons d'eau dans les solides en utilisant comme un paramètre intermédiaire la permittivité diélectrique complexe.

La première partie du travail a eu pour objectif de valider deux cellules de mesure de type capacitive et coaxiale développées au CETIAT pour mesurer les caractéristiques diélectriques. Les deux cellules de mesure ont été validées pour mesurer la permittivité diélectrique complexe des liquides, solides et des produits humides dans la bande [1 MHz – 2 GHz] et une comparaison avec l'outil *EpsiMu*[®] développé par l'Institut Fresnel a été réalisée.

En deuxième phase, nous étudions expérimentalement des matériaux humides en couplant la caractérisation électromagnétique avec la méthode thermo-coulométrique qui permet de mesurer et de distinguer sélectivement les liaisons d'eau existante dans un solide.

À l'issue de cette phase, une étude paramétrique sur les spectres diélectriques complexes a été réalisée pour identifier des sensibilités par rapport aux fractions d'eau existantes.

À titre d'exemples, cette étude a été appliquée sur différents matériaux comme le carton industriel, l'argile kaolinite ainsi que quelques produits monohydrates comme le α -D-Lactose et le calcium oxalate.

Mots clés : Permittivité diélectrique complexe, teneur en eau, liaisons d'eau, fréquence de relaxation, cellule capacitive, ligne de propagation coaxiale, matériaux solides.

Abstract

This thesis is part of a European research project called METfnet (Metrology for Moisture in Solids).

In industry, the electrical sensors for measuring the water content in the solids are generally mono-frequency and the operating frequency is chosen arbitrarily.

The sensitivity to the water content depends on the type of material and the existing water bounds. On the one hand, the dielectric relaxation frequency of water in the liquid state is located in the microwave band. On the other hand, the dielectric relaxation frequency of the bound water depends on the material, but it is known that it's situated in the radio frequency band.

Based on this hypothesis, the aim of this thesis is to analyze the frequency sensitivity with respect to water bonds in solids by using as an intermediate parameter the complex dielectric permittivity.

In the first phase of the work, we validate metrologically two instruments: capacitive and coaxial, both of them are developed at CETIAT for measuring the dielectric constant. The two measuring cells were validated to measure the complex dielectric permittivity of liquids, solids and wet products in the [1 MHz - 2 GHz] band and a comparison with the EpsiMu® tool developed by the Fresnel Institute was carried out.

In the second phase, we experimentally study wet materials by coupling electromagnetic characterization with the thermo-coulometric method, which selectively measures and distinguishes existing water bounding forms in a solid.

At the end of this phase, a parametric study on the complex dielectric spectrum was carried out to lead to the identification of sensitivities with respect to the existing water fractions.

This study was applied to a type of industrial cardboard, kaolinite clay and some monohydrate products such as α -D-Lactose and calcium oxalate.

Keywords: Complex dielectric permittivity, water content, water bonds, relaxation frequency, capacitive cell, coaxial propagation line, solid materials.

Je dédie cette thèse à ...

À ma chère mère Amel et mon cher père Afif,

À ma chère épouse Imen,

À ma chère sœur Yossra et mon cher frère Yasser,

*À la mémoire de mon cher beau-père Houssine, que
dieu lui accorde son infinie miséricorde et l'accueille
dans son éternel paradis,*

*À ma chère belle-mère Zahíya,
À mes belles-sœurs Hemdia et Manel,*

*À mon cher grand-père maternel Ahmed,
À la mémoire de mon cher grand-père paternel
Chadli, que dieu l'accueille dans son éternel paradis,*

À mon cher cousin Jaber et à toute sa famille,

À tous les membres de ma famille, petits et grands.

Remerciements

Cette thèse a été effectuée dans le cadre d'une bourse CIFRE entre le CETIAT et l'Institut Fresnel. Au terme de ce projet de thèse, je m'adresse avec des vifs remerciements à ceux qui ont participé de loin ou de près à la clôture de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier mon Directeur de thèse Pierre SABOUROUX, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce projet et pour son accompagnement tout au long de ces trois ans.

Mes profonds remerciements vont également à Monsieur Éric Georquin, mon encadrant au sein du CETIAT qui m'a formé et accompagné tout au long de ce projet avec beaucoup de patience et de pédagogie. Sa large expérience dans le domaine de la Métrologie, ses conseils pertinents et ses remarques précieuses m'ont été très bénéfiques.

Je tiens à adresser mes sincères gratitude à Monsieur Jean-François Rochas, mon co-encadrant pour son aide tout au long de cette expérience professionnelle, pour ses idées et ses encouragements durant toutes les phases de ce travail.

Je remercie énormément Rudolf Aro, le stagiaire que j'ai eu l'occasion d'encadrer dans ce projet. J'ai appris beaucoup de choses avec lui pendant les cinq mois qu'il a passé au CETIAT.

Je remercie Monsieur Jocelyn PARÉ, Professeur à l'université de Moncton de Canada, pour l'intérêt qu'il a manifesté envers mes travaux et surtout pour avoir accepté de rapporter sur ce manuscrit.

Je remercie chaleureusement Madame Damienne BAJON, Professeur à ISAE-SUPAERO de Toulouse, pour avoir acceptée de rapporter sur ce manuscrit.

Mes remerciements les plus distingués s'adressent également aux membres du jury qui ont eu l'amabilité d'accepter d'évaluer ce travail.

Que tous ceux qui ont, de près ou de loin, participé à la réussite de ce projet soient aussi remerciés ; les membres de direction du CETIAT qui ont été toujours à l'écoute, les techniciens, Pascal Achard, Salem Marzougui, Damien Vialy, Nicolas Bernard, Nicolas Mazieres, Bruno Bondoux, Rachid Otmani et Sandra Festal pour leurs aides et collaborations. Aussi je remercie, Jacques-Olivier Favreau et Sébastien Hubert pour leurs aides et ses conseils.

Je remercie également, M. Pierre Claudel, directeur de la division métrologie, pour l'accueil et le suivi de l'avancement du ce travail.

Mes remerciements s'adressent à toute l'équipe de l'Institut Fresnel dont je citerai particulièrement Thibaut, Luisa et Nicolas.

Je remercie mes amis Abbes Kacem, Mossab Daiki et Housseem Barkaoui et mon cher cousin et ami Jaber Ben Ayoub.

Enfin j'adresse ma gratitude toute particulière à ma chère épouse Imen, à ma famille, à mon frère Yasser et ma sœur Yossra. Et je tiens à dédier ce travail à mes parents Afif et Amel qui ont toujours cru en moi et supporter mon absence durant toutes ces années.

Table des matières

Résumé	2
Abstract	3
Remerciements	5
Table des matières	7
Table des figures	13
Liste des tableaux	18
Liste des abréviations	19
Introduction générale	20
Partie 1 : État de l'art et contexte général de l'étude	23
Chapitre I. Techniques de mesure de l'humidité dans les solides	24
1. Introduction	24
2. Types de liaisons d'eau dans une matrice solide	24
3. Les techniques de mesure de référence	25
a. Méthodes gravimétriques	26
b. Méthodes chimiques	27
i. Titration KF volumétrique	28
ii. Analyse KF coulométrique	28
iii. Technique thermo-coulométrique	28
4. Techniques de mesure secondaires	30
a. Techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN)	30
b. Techniques électromagnétiques	30
i. Méthodes basses fréquences	31
ii. Méthodes Radiofréquences et micro-ondes	32
iii. Méthodes Infrarouges (IR)	34
5. Conclusion	34
Chapitre II. Propriétés diélectriques des solides humides	36
1. Introduction	36
2. Propriétés électromagnétiques des matériaux	36
3. Modèles analytiques des diélectriques uniformes	38
a. Modèle de Debye (1929)	38
i. Application du modèle de Debye pour l'eau	39
ii. Conductivité et effet de la salinité	40
b. Le modèle de Cole-Cole (1941)	41
c. Modèle de Davidson-Cole (1951)	42

d.	Modèle Havrilliak -Negami (1966)	42
e.	Limites des modèles homogènes	43
4.	Lois des mélanges	43
a.	Cas de deux constituants	43
i.	Formule de Rayleigh	44
ii.	Formule de Böttcher	44
iii.	Formule de C.R.I.M ou Kraszewski	45
b.	Cas de plusieurs constituants	45
i.	Formules volumétriques	45
ii.	Formules empiriques	47
c.	Limites des lois des mélanges	47
5.	Modèles phénoménologiques larges bandes (cas d'un matériau humide)	48
a.	États de liaisons d'eau et spectre diélectrique	48
b.	Modèle de relaxations multiples de Havrilliak – Negami	50
6.	Inverse de la permittivité complexe (IPC)	51
a.	Notion de l'inverse de la permittivité diélectrique	51
b.	Avantages de l'utilisation de l'IPC	51
7.	Conclusion	53

Partie 2 : Développement et validation métrologique des instruments de mesure de la permittivité diélectrique **54**

Chapitre III. Mesure avec l'Analyseur vectoriel de réseau et estimation des incertitudes **56**

1.	Introduction	56
2.	Mesure des paramètres S	56
a.	Définition des paramètres S	57
b.	Erreurs de mesure des paramètres S	58
i.	Erreurs systématiques.....	58
ii.	Erreurs aléatoires.....	58
iii.	Dérive	59
c.	Modèle d'erreurs	59
i.	Modèle d'erreurs systématiques (1 port).....	59
ii.	Modèle d'erreurs systématiques (2 port) : transmission/réflexion	60
3.	Étalonnage du VNA	61
a.	Étalons coaxiaux du VNA	62
i.	Court-circuit (CC).....	62
ii.	Circuit ouvert	62
iii.	Charge adaptée	63
iv.	Ligne de transmission	63
v.	« Thru » ou connexion directe	64

b.	Technique SOLT pour étalonner le VNA	64
i.	Étalonnage pour les mesures en réflexion : 1 port.....	64
4.	Notion d'incertitude pour une quantité réelle	65
a.	Définition de l'incertitude	65
i.	Probabilité de couverture	65
ii.	Facteur d'élargissement.....	66
b.	Analyse du processus de mesure	66
c.	Type d'incertitude	67
i.	Incertitude type A	67
ii.	Incertitude type B	67
d.	Propagation des incertitudes	68
i.	Approche Analytique	68
ii.	Approche Numérique : Monte Carlo	68
5.	Estimation des incertitudes des paramètres S	69
a.	Incertitude type B	69
b.	NIST Microwave Uncertainty Framework	70
c.	Diagramme de propagation des incertitudes	70
d.	Paramètres d'entrées et incertitudes	71
e.	Étude de sensibilité	72
f.	Exemple d'incertitude de paramètre S11	72
6.	Conclusion	73
Chapitre IV. Cellule capacitive : caractérisation et estimation d'erreur		74
1.	Introduction	74
2.	Choix de la méthode de mesure	74
a.	Analyse du besoin	74
b.	Méthode de capacité à plaques parallèles	74
c.	Cellule capacitive développée	75
3.	Principe de mesure avec la cellule capacitive	77
a.	Modèle électrique d'un échantillon	77
b.	Effet de bord	78
c.	Modèle électrique complet	78
d.	Protocole expérimental	80
4.	Étalonnage de la cellule capacitive	81
a.	Contrôle et mesure de la température	81
i.	Enceinte climatique.....	81
ii.	Capteur en fibre optique.....	81
b.	Calcul des paramètres parasites	82
5.	Validation de la méthode à partir les liquides	85
a.	Héptan-1-ol à 20°C	85

b.	Octanol	86
c.	Limite en fréquence	86
d.	Effet de la température	87
6.	Validation de la méthode avec les solides	88
a.	Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	88
i.	Effet du diamètre de l'échantillon	88
b.	Polychlorure de vinyle (PVC)	90
i.	Effet du diamètre de l'échantillon	90
7.	Bilan d'incertitudes de mesure de la permittivité diélectrique complexe avec la cellule capacitive	91
a.	Analyse de la procédure de mesure	91
b.	Diagramme d'Ishikawa (5M)	91
i.	Répétabilité des mesures.....	93
ii.	Effet du diamètre	94
iii.	Sensibilité de mesure au montage/ démontage	94
8.	Exemple de l'estimation des incertitudes	95
9.	Conclusion	97
	Chapitre V. Cellule coaxiale : caractérisation et estimation d'erreur	99
1.	Introduction	99
2.	États de l'art des méthodes de mesure	99
a.	Méthode de la cavité résonante	99
b.	Méthode de mesure en espace libre	100
c.	Méthode de mesure basée sur les lignes de transmission	100
i.	Cellule en ligne coaxiale	100
ii.	Cellule en ligne micro ruban	101
3.	Choix de la méthode de mesure	101
a.	Analyse du besoin	101
b.	Cellule développée au CETIAT	102
4.	Principe de mesure avec la cellule coaxiale	103
a.	Méthode EpsiMu®	103
b.	Méthode SOLT pour mesurer la permittivité diélectrique	105
i.	Court circuit.....	105
ii.	Circuit ouvert	106
iii.	Transmission	107
iv.	Charge adaptée	107
5.	Étalonnage de la cellule coaxiale	108
6.	Validation de la méthode avec les liquides	109
7.	Validation de la méthode avec les solides	111
8.	Conclusion	112

Partie 3 : Liaisons de l'eau : Application de l'étude sur les produits humides	113
Chapitre VI. Étude expérimentale de l'argile kaolinite	114
1. Introduction	114
2. Caractéristiques de l'argile kaolinite	114
3. Étude préliminaire des matériaux de référence en humidité	115
a. Description des matériaux de référence	115
b. Alpha-D-lactose monohydrate	115
c. Calcium Oxalate monohydrate	117
4. Étude de la teneur en eau	119
a. Liaisons chimiques et analyse thermo-coulométrique	119
5. Étude des propriétés diélectriques avec la cellule capacitive	122
a. Préparation des échantillons	122
b. Processus expérimentale et contrôle de la teneur en eau	123
c. Résultats des mesures	124
i. Spectre diélectrique et liaisons d'eau.....	124
ii. Corrélation entre permittivité et teneur en eau	125
6. Étude des propriétés diélectriques avec les cellules coaxiales	127
a. Préparation des échantillons	127
b. Étude de l'effet du compactage sur la permittivité diélectrique	127
c. Processus expérimentaux et contrôle de la teneur en eau	129
d. Résultats de mesures	129
i. Spectre diélectrique et liaisons d'eau.....	129
ii. Corrélation entre permittivité et teneur en eau	133
iii. Introduction de l'inverse de la permittivité complexe (IPC).....	135
iv. Estimation de fraction d'eau liée	137
7. Discussion	138
8. Conclusion	138
Chapitre VII. Évaluation expérimentale de la teneur en eau dans le carton	139
1. Introduction	139
2. Caractéristiques du carton	139
3. Étude de la teneur en eau	139
a. Homogénéité de répartition de l'humidité	139
b. Évolution du séchage et de l'absorption en fonction du temps	140
c. Liaisons chimiques et analyse thermo-coulométrique	142
4. Étude des propriétés diélectriques avec les cellules coaxiales	145
a. Préparation des échantillons	145
b. Processus expérimentaux et contrôle de la teneur en eau	145
c. Résultats de mesures	146
i. Spectre diélectrique et liaisons d'eau.....	146

ii. Estimation de fraction d'eau liée	148
5. Conclusion	149
Conclusion générale	150
Bibliographie	152
Publications et communications scientifiques	156
1. Articles	156
a. Articles parus	156
b. Articles soumis	156
2. Conférences et congrès	156
a. Présentations orales	156
b. Poster	157

Table des figures

Figure 1 : (a) Liaison hydrogène entre les molécules d'eau ($\delta +$: charge partielle positive et $\delta -$: charge partielle négative) (b) Schéma explicatif des liaisons d'eau dans un produit humide.....	25
Figure 2 : KF volumétrique.....	28
Figure 3 : KF coulométrique.....	28
Figure 4 : Schéma de principe d'un capteur coulométrique.....	29
Figure 5 : Système thermo-coulométrique.....	30
Figure 6 : RMN : Schéma de principe de mesure de la distribution de l'eau dans les solides [6, p. 145].....	30
Figure 7 : Domaines du spectre électromagnétique.....	31
Figure 8 : Illustration des méthodes électriques.....	31
Figure 9 : Capteurs résistifs pour la mesure de l'humidité dans les solides.....	32
Figure 10 : Capteurs capacitif pour la mesure de l'humidité dans les solides.....	32
Figure 11 : Réflectométrie de Domaine Temporel [7].....	33
Figure 12 : Exemple d'un résonateur coaxial pour mesurer l'humidité dans le papier [9].....	33
Figure 13 : Les méthodes de mesure de l'humidité dans les solides.....	34
Figure 14 : Phénomènes de polarisation diélectrique (cas des roches) [11, p. 46].....	38
Figure 15 : Spectre de l'eau à 25°C, Udo Kaatze [13].....	39
Figure 16 : Spectre de l'eau et de la glace avec le modèle de Debye.....	40
Figure 17 : Effet de la conductivité sur le spectre diélectrique.....	41
Figure 18 : Exemple de dispersion diélectrique avec la variation de α dans le modèle Cole-Cole.....	42
Figure 19 : Exemple de dispersion diélectrique avec la variation de β dans le modèle Davidson-Cole.....	42
Figure 20 : Exemple de dispersion diélectrique avec la variation de α et de β dans le modèle Havrilliak -Negami.....	43
Figure 21 : Modèle de Rayleigh pour un mélange de deux constituants.....	44
Figure 22 : Modèle de Böttcher pour un mélange de deux constituants.....	44
Figure 23 : Modèle de C.R.I.M ou Kraszewski.....	45
Figure 24 : Illustration d'utilisation des lois de mélange pour les matériaux humides (remarque : le terme Epsilon correspond à la permittivité diélectrique complexe).....	48

Figure 25 : (a) Position de la fréquence de relaxation de l'eau liée, (b) variation de la relaxation de l'eau en fonction de nombre des couches d'eau dans les sols [26]	49
Figure 26 : Les phénomènes qui contribuent dans le spectre de la partie imaginaire des produits humides poreux [27]	50
Figure 27 : Modèle de Debye : Inverse de la permittivité diélectrique de l'eau à 20 °C	52
Figure 28 : Effet de la conductivité : Inverse de la permittivité diélectrique (spectre synthétique)	53
Figure 29 : Dispositif sous test de deux ports : paramètres S.....	57
Figure 30 : Types d'erreurs de mesure avec le VNA	58
Figure 31 : (a) Configuration 1 port, (b) Modèle d'erreurs du VNA (mesure en réflexion)....	60
Figure 32 : (a) Configuration deux ports, (b) Diagramme de fluence pour la mesure direct et inverse du VNA en mode deux ports	60
Figure 33 : Représentation de l'opération de mesure avec le VNA	62
Figure 34 : (a) Étalon coaxiale court-circuit, (b) modèle électrique	62
Figure 35 : (a) Étalon coaxiale circuit ouvert, (b) modèle électrique.....	63
Figure 36 : Étalon coaxiale charge adaptée, modèle électrique	63
Figure 37 : Illustration de kit d'étalonnage de type SOL.....	64
Figure 38 : <i>Densité de probabilité d'une loi normale centrée réduite</i>	66
Figure 39 : Diagramme « 5M »	67
Figure 40 : Illustration de propagation des variances.....	68
Figure 41 : Illustration de propagation des distributions.....	69
Figure 42 : Incertitude type B S11 : Magnitude	69
Figure 43 : Incertitude type B S11 : phase	70
Figure 44 : Diagramme de propagation des incertitudes pour les mesures des paramètres S..	71
Figure 45 : Étude de sensibilité : cas d'une charge adaptée 50 Ω.....	72
Figure 46 : Incertitude de paramètre S11	73
Figure 47 : Capacité à plaques parallèles	75
Figure 48 : Représentation de la cellule capacitive destinée à la mesure sur des solides	76
Figure 49 : Représentation de la cellule capacitive destinée à la mesure sur des liquides.....	76
Figure 50 : Photo de la cellule capacitive.....	77
Figure 51 : Modèle électrique d'un échantillon	77
Figure 52 : Modèle électrique de la cellule vide et en charge (effet de bord).....	78
Figure 53 : Modèle électrique de la cellule à vide	79
Figure 54 : Modèle électrique de la cellule chargée avec un matériau	79
Figure 55 : Protocole expérimentale de mesure avec la cellule capacitive	81
Figure 56 : Enceinte climatique.....	81

Figure 57 : (a) TMI-8 Conditionneur de signaux multivoies à fibre optique, (b) Capteurs en fibre optique de diamètre 50 μm	82
Figure 58 : Montage expérimental de mesure des liquides	83
Figure 59 : Résultats de mesure du Cyclohexanol à 25 $^{\circ}\text{C}$	84
Figure 60 : Comparaison à 25 $^{\circ}\text{C}$	84
Figure 61 : Résultats de mesure de l'Heptanol à 20 $^{\circ}\text{C}$	85
Figure 62 : Résultats de mesure de l'Octanol à 20 $^{\circ}\text{C}$	86
Figure 63 : Limite en fréquence de mesure : cas de Décanol à 20 $^{\circ}\text{C}$	87
Figure 64 : Effet de la température : (a) cas de l'heptanol, (b) cas de cyclohexanol	88
Figure 65 : Échantillons capacitifs en PTFE de différents diamètres	89
Figure 66 : PTFE : Effet du diamètre	89
Figure 67 : PVC : Effet du diamètre	90
Figure 68 : étapes de mesure de la permittivité diélectrique	91
Figure 69 : Diagramme d'Ishikawa (5M) : méthode capacitive	92
Figure 70 : Répétabilité de mesure avec le décanol à 20 $^{\circ}\text{C}$	93
Figure 71 : Effet du diamètre: cas de cyclohexanol à 25 $^{\circ}\text{C}$	94
Figure 72 : Sensibilité de la mesure au montage (Heptanol à 20 $^{\circ}\text{C}$)	95
Figure 73 : Étape de calcul de la permittivité diélectrique et paramètres d'incertitudes (VI : indique « à vide » et CH : indique « en charge »)	96
Figure 74 : (a) Résultat de calcul Monte Carlo pour la partie réelle à 12 MHz, (b) Partie imaginaire, (c) Les résultats statistiques calculés pour 1000 tirages pour la partie réelle et (d) pour la partie imaginaire.	97
Figure 75 : Deux cellules de mesures de permittivité	101
Figure 76 : Schéma technique de la cellule coaxiale.....	102
Figure 77 : Photo de la cellule développée au CETIAT ainsi que quelques échantillons de référence et de la cellule EpsiMu pour comparaison dimensionnelle	102
Figure 78 : La variation de la fréquence de coupure en fonction de la permittivité	103
Figure 79 : L'outil EpsiMu®.....	104
Figure 80 : Processus de De-embedding	104
Figure 81 : Cellule coaxiale dans ces différentes configurations : (a) Transmission, (b) Charge adaptée, (c) Court-circuit et (d) Circuit ouvert.....	105
Figure 82 : Configuration en court-circuit	106
Figure 83 : Configuration en circuit ouvert.....	107
Figure 84 : Configuration en transmission	107
Figure 85 : Configuration en charge adaptée	107
Figure 86 : Coefficient de réflexion S11 à 2,4 GHz : (a) présentation polaire	108
Figure 87 : Coefficient de réflexion S11 à 2,4 GHz : (a) phase	109

Figure 88 : Porte échantillon liquide	109
Figure 89 : Banc de mesure expérimentale de deux cellules capacitive et coaxiale	110
Figure 90 : Résultats de mesure de Décanol à 20°C	110
Figure 91 : Échantillons coaxiales du PTFE	111
Figure 92 : Résultat de mesure de téflon	111
Figure 93 : Résultat de mesure de PVC	112
Figure 94 : Structure d'une cristallite de kaolinite et d'un grain de kaolinite [56].	115
Figure 95 : Le Alpha-D-lactose monohydrate : évolution du l'eau en fonction de la température	116
Figure 96 : Le Alpha-D-lactose monohydrate : le modèle est représenté en ligne en pointillés	117
Figure 97 : Calcium Oxalate monohydrate : analyse thermo-coulométrique	118
Figure 98 : Calcium Oxalate monohydrate : mesure de permittivité diélectrique	119
Figure 99 : Résultat d'analyse de l'argile kaolinite : (a) Analyse en régime dynamique de température, (b) Analyse en paliers de température	120
Figure 100 : Résultats thermo-coulométriques des fractions d'eau: (eau liée 1) correspondant à l'eau chimiquement liée et (eau liée 2) correspondant à l'eau physiquement liée	121
Figure 101 : Corrélation entre les fractions d'eau liées et libre dans la kaolinite	122
Figure 102 : Échantillon kaolinite adapté à la cellule capacitive: humide à gauche et sec à droite	123
Figure 103 : Protocole expérimentale de mesure de l'argile kaolinite avec la cellule capacitive	124
Figure 104 : (a) Permittivité d'un échantillon dans l'état humide, (b) Cas d'un échantillon avec un très faible teneur en eau	124
Figure 105 : Résultats de mesure de la kaolinite avec la cellule capacitive (différents teneurs en eau)	125
Figure 106 : Modélisation des propriétés diélectrique en RF	126
Figure 107 : Préparation des échantillons de kaolinite avec EpsiMu	128
Figure 108 : (a) Effet de la densité sur la permittivité de la kaolinite, (b) Corrélation entre permittivité diélectrique et la densité	128
Figure 109 : Illustration schématique de mesure de l'argile kaolinite en poudre	129
Figure 110 : Kaolinite : mesures diélectrique $\theta = 0.0474 \text{ cm}^3\text{cm}^{-3}$ (a) partie réelle, (b) partie imaginaire	130
Figure 111 : Kaolinite : mesures diélectrique $\theta = 0.001045 \text{ cm}^3\text{cm}^{-3}$ (a) Partie réelle, (b) Partie imaginaire	131
Figure 112 : Résultats de mesure de la kaolinite par Ishida et al [66] : partie imaginaire après la soustraction de la conductivité	132

Figure 113 : Mesure de la kaolinite à différentes teneurs en eau	133
Figure 114 : Kaolinite : Corrélation Permittivité – teneur en eau volumique à 1 GHz	134
Figure 115 : Kaolinite : variation de la conductivité DC	135
Figure 116 : IPC : kaolinite très humide $\theta = 0.0474 \text{ cm}^3\text{cm}^{-3}$	135
Figure 117 : Variation de spectre de M'' en fonction de la teneur en eau	136
Figure 118 : Variation de ΔM en fonction de la teneur en eau total	136
Figure 119 : Variation de la fraction en eau liée en fonction de la teneur en eau volumique	137
Figure 120 : Estimation de la teneur en eau liée dans la kaolinite	137
Figure 121 : Homogénéité de répartition de l'humidité dans le carton : (a) échantillons coaxiale, (b) échantillons capacitive	140
Figure 122 : Thermo-balance: (a) Variation de la teneur en humidité à 3 températures, (b) Variation du poids d'un échantillon sec dans la phase d'absorption d'eau	141
Figure 123 : (a) Résultat d'analyse thermo-coulométrique du carton, (b) Liaisons hydrogène dans les produits celluloseux [67]	142
Figure 124 : Processus d'humidification et de séchage du carton	143
Figure 125 : (a) Variation des fractions d'eau libre et liée en fonction de teneur en eau total (%), (b) Composition de l'eau libérée selon le type des forces.....	144
Figure 126 : Cellules coaxiales et échantillons du carton	145
Figure 127 : Résultats de mesure de carton avec différents teneurs en eau: (a) Partie réelle, (b) partie imaginaire. Teneurs en eau (base humide mesurés avec la cellule 1''5/8) : A:17.9 %, B: 8.04 %, C: 5.08 %. (mesuré avec EpsiMu) : D: 1.32 % and E: 0.24 %.....	146
Figure 128 : Variation de la permittivité diélectrique du carton en fonction de la teneur en eau totale à 50 MHz	147
Figure 129 : Permittivité diélectrique mesurée : (a) échantillon E et (b) échantillon D	147
Figure 130 : (a) Variation de la fréquence de relaxation située dans la zone des MHz en fonction de la teneur en eau total, (b) Variation de la fréquence de relaxation en fonction de la fraction d'eau liée.....	148

Liste des tableaux

Tableau 1 : Expressions de la teneur en eau.....	27
Tableau 2 : Comparaison de quelques normes de mesure de l'humidité dans les solides	35
Tableau 3 : Paramètres de modèle de Debye pour l'eau de la glace.....	40
Tableau 4 : Paramètres du modèle empirique de Topp pour les argiles minéraux [22].....	47
Tableau 5 : Termes d'erreurs du VNA (modèle de 12 termes).....	61
Tableau 6 : Facteur d'élargissement pour le cas des lois normale et rectangulaire	66
Tableau 7 : Paramètres d'entrées au modèle	71
Tableau 8 : Valeurs de dispersion du modèle Cole-Cole pour le Cyclohexanol [44]	83
Tableau 9 : Valeurs de dispersion du modèle Cole-Cole pour l'Heptanol [44].....	85
Tableau 10 : Valeurs de dispersion du modèle Cole-Cole pour le Cyclohexanol à différentes températures	88
Tableau 11 : Comparaison entre les différents essais et les valeurs de références	93
Tableau 12 : Paramètres d'entrée du Meta Module « cellule capacitive ».....	96
Tableau 13 : Sélection des résultats de mesure avec les différentes cellules	112
Tableau 14 : Paramètres du modèle pour le Alpha-D-lactose monohydrate.....	117
Tableau 15 : Paramètres du modèle pour le Calcium Oxalate monohydrate	119
Tableau 16 : Paramètres de modélisation des fractions d'eau	121
Tableau 17 : Composition minérale de la kaolinite utilisée (K1)-CTMNC	122
Tableau 18 : Paramètres du modèle de CRIM avec 3 composants	126
Tableau 19 : Fréquences de relaxations de différentes liaisons d'eau [64].....	131

Liste des abréviations

COV : Composés Organiques Volatiles

KF : Karl Fischer

IR : Infrarouge

HN : Havrilliak –Negami

CRIM : Complex Refractive Index Method)

LLLM : Looyenga-landu-Lifschitz Model

IPC : Inverse de la permittivité complexe

VNA : Vector Network Analyzer

CC : Court Circuit

RF : Radiofréquence

DC : Courant continue

AC : Courant Alternatif

Introduction générale

Mesurer la teneur en eau dans les solides avec précision est aujourd'hui un objectif de plus en plus recherché.

Ces dernières années, la problématique de changement climatique ne cesse d'influencer plusieurs secteurs. Parmi ces secteurs, nous citons le secteur pétrolier et les réservoirs de stockage des déchets nucléaires qui sont touchés par l'humidité et la pénétration de l'eau.

De même, dans les domaines pharmaceutiques et médicaux, la quantité de l'eau qui peut être intégré dans les médicaments ou dans les instruments médicaux, risque de présenter des dangers pour la santé.

Dans le secteur industriel, la réduction des coûts énergétiques dans les processus de séchage est en forte corrélation avec la mesure précise de la teneur en eau dans les produits. En effet, le temps de séchage peut être optimisé en fonction du produit et de sa teneur en eau.

Le séchage par pertes diélectriques est aujourd'hui un moyen de plus en plus demandé dans l'industrie à cause de ses rentabilités en termes de temps et de gain d'énergie. Ce type de séchage, est basé sur le principe d'absorption des ondes électromagnétiques par le produit et le pouvoir d'excitation des molécules d'eau.

Quatre fréquences de séchage sont généralement utilisées dont deux situées dans la bande des micro-ondes (915 MHz et 2.45 GHz) et les deux autres dans la bande des radios fréquences (13.56 MHz et 27.12 MHz). Le choix de la fréquence pour les opérations de séchage a une grande influence sur la qualité finale de séchage.

Dans ce type d'application, l'effet de la teneur en eau sur les caractéristiques diélectriques du produit et leur évolution tout au cours du processus peut être considéré comme une clé pour le choix de la fréquence de séchage.

En effet, la fréquence de relaxation de l'eau dans son état liquide est située dans la bande des micro-ondes (17 GHz à 20°C). Cette valeur dépend principalement de la température et elle décroît à 8 kHz à 0°C.

Dans le cas de l'eau dans un produit solide, l'eau peut interagir avec la matrice solide suivant différents degrés de liaison que nous pouvons regrouper en deux types :

- L'eau libre, qui correspond à l'eau dans son état liquide et qui peut être enlevé facilement de la matrice solide.
- L'eau liée, qui est attachée à la matrice solide selon différents liaisons et interactions entre l'eau et le produit.

De point de vue diélectrique, l'eau liée est généralement considérée comme présentant une permittivité et un spectre diélectrique différent de celui de l'eau libre.

En effet, l'eau libre présente une fréquence de relaxation de l'ordre de 17 GHz à 20 °C et quand l'eau se présente dans un produit solide cette valeur décroît selon le type du produit.

Dans la science de mesure de l'humidité dans les solides les deux problématiques majeurs sont toujours présentes :

- La structure ou la matrice solide qui est inconnue dans la majorité des cas.
- Les interactions entre l'eau et la structure.

Ces deux problématiques ont laissé l'identification exacte de la valeur de la fréquence de relaxation de l'eau liée non définie. Cependant, dans la littérature cette valeur est située dans la bande Radiofréquence (aux alentours de 100 MHz).

L'objectif principal de cette thèse est de développer et valider des instruments de mesure de la permittivité diélectrique dans le but d'étudier la sensibilité fréquentielle de la mesure avec les liaisons d'eau.

Ce travail s'articule autour de deux axes :

- La validation métrologique de deux cellules de mesure de la permittivité diélectrique complexe : cellule capacitive et coaxiale.
- L'étude de la sensibilité fréquentielle pour identifier les paramètres susceptibles d'être utilisés pour estimer les fractions d'eau (libre et liée) existantes dans le produit.

Cette thèse s'intègre dans le cadre de projet européen intitulé «SIB64-MetFnet» qui porte sur la mesure de l'humidité dans les solides. Le CETIAT a piloté une partie de ce projet qui a pour but d'améliorer la traçabilité de la mesure de l'humidité dans les solides et de relier les paramètres au SI (Système International des unités).

Pour rappeler, les SI englobent au total sept unités qui sont :

- le mètre (m)
- le kilogramme (kg)
- la seconde (s)
- l'ampère (A)
- le kelvin (K)
- la candela (cd)
- la mole (mol)

Dans le cas de la mesure de la quantité d'eau c'est le kg qui est l'unité de référence et toutes les méthodes de mesure doivent être corrélées avec cette unité. La corrélation peut être théorique ou empirique.

Ce mémoire est composé par trois parties :

- Dans la partie 1 nous présentons l'état de l'art et le contexte général de cette thèse. Cette section est composée de deux chapitres. Dans le chapitre 1, nous décrivons les différentes techniques de mesure de l'humidité dans les solides. Les techniques de mesure sont distinguées en termes de la capacité de distinction entre les différentes liaisons d'eau. Le chapitre 2 regroupe l'état de l'art sur les propriétés diélectriques des matériaux uniformes et humides. Dans ce chapitre, nous présenterons l'idée directrice de cette thèse et les limites de connaissance dans la littérature.
- La partie 2 de ce mémoire sera consacrée à la présentation des dispositifs choisis et utilisés dans notre étude. Cette partie est divisée en trois chapitres. Le chapitre 3 détaillera le principe de mesure avec l'analyseur de réseau vectoriel qui est l'instrument utilisé dans notre étude pour mesurer les paramètres électriques. Dans ce chapitre, nous décrivons les étapes de mesure avec cet instrument et nous présenterons une approche pour estimer les incertitudes de mesure dans le cas de mesure des paramètres S. Dans le quatrième chapitre, nous expliquerons le principe de la cellule capacitive utilisée pour mesurer la permittivité diélectrique complexe en basse fréquence. La deuxième cellule de type coaxiale sera détaillée dans le chapitre 5.
- Dans la dernière partie, nous présenterons les cas d'application sur quelques produits humides. Le chapitre 6 regroupe l'étude sur l'argile kaolinite et la combinaison entre les deux techniques : mesure de la permittivité et mesure thermo-coulométrique, dans une première partie de ce chapitre nous présenterons les résultats expérimentaux sur quelques produits de référence en humidité. Dans le dernier chapitre de ce mémoire, nous présenterons notre étude sur les matériaux cellulosiques et particulièrement sur un type de carton industriel.

Dans les deux cas d'application d'étude, sur l'argile kaolinite et sur le carton, nous réalisons une étude paramétrique du spectre diélectrique afin d'estimer la fraction d'eau liée dans chaque produit.

Partie 1 : État de l'art et contexte général de l'étude

Chapitre I. Techniques de mesure de l'humidité dans les solides	24
1. Introduction	24
2. Types de liaisons d'eau dans une matrice solide	24
3. Les techniques de mesure de référence	25
a. Méthodes gravimétriques	26
b. Méthodes chimiques	27
4. Techniques de mesure secondaires	30
a. Techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN)	30
b. Techniques électromagnétiques	30
5. Conclusion	34
Chapitre II. Propriétés diélectriques des solides humides	36
1. Introduction	36
2. Propriétés électromagnétiques des matériaux	36
3. Modèles analytiques des diélectriques uniformes	38
a. Modèle de Debye (1929)	38
b. Le modèle de Cole-Cole (1941)	41
c. Modèle de Davidson-Cole (1951)	42
d. Modèle Havrilliak -Negami (1966)	42
e. Limites des modèles homogènes	43
4. Lois des mélanges	43
a. Cas de deux constituants	43
b. Cas de plusieurs constituants	45
c. Limites des lois des mélanges	47
5. Modèles phénoménologiques larges bandes (cas d'un matériau humide)	48
a. États de liaisons d'eau et spectre diélectrique	48
b. Modèle de relaxations multiples de Havrilliak – Negami	50
6. Inverse de la permittivité complexe (IPC)	51
a. Notion de l'inverse de la permittivité diélectrique	51
b. Avantages de l'utilisation de l'IPC	51
7. Conclusion	53

Chapitre I. Techniques de mesure de l'humidité dans les solides

1. Introduction

Sécher un produit à une température élevée est la méthode la plus ancienne et la plus pratiquée pour mesurer la teneur en humidité dans un solide.

Dans l'industrie ou même dans les laboratoires, la méthode de « sécher puis peser » est largement répandue mais elle présente plusieurs limitations. D'une part elle touche le produit et change ses caractéristiques (nécessite généralement la prise d'échantillons) et d'autre part l'information de la teneur en eau est donnée après un temps de séchage qui peut être très long.

Par exemple, dans les processus industriels, la valeur de la teneur en eau est demandée en temps réel pour améliorer l'efficacité des processus. Afin de répondre à ces besoins, plusieurs méthodes de mesure de l'humidité dans les solides ont été développées.

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques de mesure de l'humidité les plus utilisées pour les solides. Ces techniques peuvent être classées en deux grandes familles qui sont :

- Les techniques directes ou de références pour lesquelles le paramètre mesuré est directement lié à la teneur en eau du solide.
- Les techniques indirectes ou secondaires pour lesquelles le paramètre mesuré permet de déduire la teneur en eau du solide.

Le mesurande (teneur en eau) est dépendant de la technique de mesure employée et de l'interaction entre l'eau et la matrice solide. En effet, chaque technique permet d'accéder à un ou plusieurs types des liaisons d'eau.

L'état de l'art de ces méthodes est développé dans la suite de ce chapitre avec une focalisation sur les liaisons d'eau et sur le pouvoir de séparation des liaisons d'eau pour chaque technique.

2. Types de liaisons d'eau dans une matrice solide

L'eau peut être reliée à la matrice solide par plusieurs types de liaisons. Dans la littérature [2], des définitions légèrement différentes pour ces types de liaisons existent. Ces définitions généralement varient en fonction du domaine scientifique (chimique, physique,...).

En effet, nous pouvons regrouper les types de liaisons d'eau avec la matière en trois types (voir la Figure 1(b)):

- **L'eau libre :**

L'eau libre indique la fraction d'eau qui peut être extraite facilement de la matrice solide. En effet, c'est la quantité d'eau qui n'a pas réagi chimiquement avec d'autres substances et elle peut être extraite par l'application de l'énergie thermique ou mécanique (gravité, centrifugation). Ce type d'eau est relié à la surface de la matrice solide avec les effets de la tension superficielle.

- **L'eau adsorbée :**

L'eau adsorbée est l'eau retenue à la surface des solides par les interactions physiques « Van der Waals (Figure 1(a)) ». Une autre nomination à ce type de liaison c'est « l'eau physiquement liée » ou « l'eau capillaire ».

- **L'eau de structure ou l'eau de cristallisation :**

L'eau de structure c'est l'eau associée au cristal du composé et dont l'élimination nécessite une modification cristalline. La liaison de l'eau avec la structure peut être stœchiométrique [2] (l'eau est chimiquement combinée) et elle est nommée « eau d'hydratation ». Afin d'extraire ces types de liaisons, il faut apporter une énergie beaucoup plus élevée par rapport aux types d'eau précédentes.

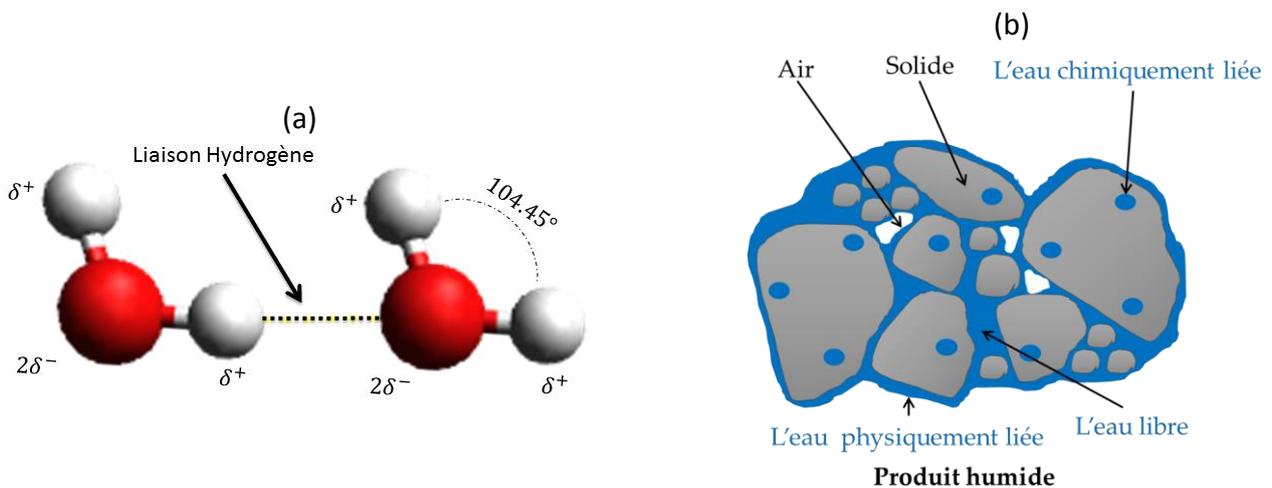


Figure 1 : (a) Liaison hydrogène entre les molécules d'eau (δ^+ : charge partielle positive et δ^- : charge partielle négative) (b) Schéma explicatif des liaisons d'eau dans un produit humide

3. Les techniques de mesure de référence

Dans le cas des techniques de mesure de référence, ou directes, il existe principalement deux méthodologies pour accéder au mesurande qui est la masse d'eau existant dans la matrice solide. Soit cette masse peut être mesurée directement, soit cette masse est obtenue au travers d'une réaction stœchiométrique d'un réactif avec l'eau. La détection se fait ensuite soit avec une relation physique de type loi de Faraday, soit par dosage, ce qui permet de déduire la masse d'eau contenue.

Il s'agit des techniques de mesures de références de la teneur en humidité telles que :

- Les méthodes thermogravimétriques

- Les méthodes chimiques

a. Méthodes gravimétriques

Dans la famille des méthodes gravimétriques, il existe quatre méthodes différentes pour mesurer l'humidité dans les solides :

- L'étuvage
- La Dessiccation
- L'absorption
- La Thermogravimétrie

Principalement, les méthodes d'étuvage et thermogravimétrie sont les méthodes de référence dans le cas des solides.

Le principe de l'étuvage consiste à évaluer la différence de masse d'un échantillon avant et après des cycles de séchage, à des températures généralement comprises entre 100 et 110 °C. Ces cycles sont répétés jusqu'à obtenir une masse constante.

Dans le cas de la méthode thermogravimétrie, le système est composé par une balance de précision avec un four pour chauffer l'échantillon. À la différence de la première méthode, la thermogravimétrie donne une valeur plus précise car elle limite la possibilité d'absorption dans la phase de pesage.

La valeur de la température de séchage, le temps nécessaire ainsi que la masse initiale dépendent généralement de la nature et de la mise en forme du produit. La forte dépendance du séchage vis-à-vis du type des matériaux analysés conduit au constat que la littérature est riche de plusieurs normes pour les méthodes gravimétriques.

Les techniques gravimétriques présentes souvent l'inconvénient de ne pas permettre la distinction entre les Composés Organiques Volatiles (COV) et la teneur en eau. En effet lors du séchage les COV et l'eau contenue dans le produit s'évapore indifféremment et conduisent à une perte de masse. En outre ces méthodes ne permettent pas la distinction entre les différents types de liaison de l'eau avec la matrice solide.

Ainsi ces méthodes thermogravimétriques permettent davantage de mesurer la teneur en humidité (*moisture content*) plutôt que la teneur en eau (*water content*) [3].

L'avantage de l'utilisation des méthodes thermogravimétriques repose sur le fait qu'elles ne nécessitent pas d'étape d'étalonnage. En effet, seul un étalonnage en masse de la balance est nécessaire pour assurer une traçabilité au SI. Il existe plusieurs définitions pour exprimer la teneur en eau présente dans un matériau :

Tableau 1 : Expressions de la teneur en eau

Le teneur	Expression
En base sèche	$\eta = \frac{m_{eau}}{m_{sec}}$
En base humide	$W = \frac{m_{eau}}{m_{sec} + m_{eau}} = \frac{\eta}{\eta + 1}$
En eau volumétrique	$\theta_{eau} = \frac{V_{eau}}{V_{total}}$

Avec :

- V_{eau} correspond au volume d'eau présent dans le solide,
- V_{total} correspond au volume total (eau et matrice).
- m_{eau} c'est la masse d'eau contenue dans la matrice solide
- m_{sec} c'est la masse de matrice solide

b. Méthodes chimiques

Dans le cas des méthodes chimiques, une réaction stœchiométrique entre l'eau et un réactif est réalisée. L'excès d'un des composés ou d'un des produits formés est ensuite déterminé. L'une des méthodes titrimétriques les plus connues, la méthode de titration Karl Fischer (KF). Cette méthode étant l'une des plus répandues et souvent considérée comme la méthode de référence, elle sera particulièrement détaillée dans ce paragraphe. En outre celle-ci a été mise en œuvre, lors de la phase expérimentale de ce travail, pour valider une méthode de référence déployée au laboratoire.

Cette technique de mesure présente notamment l'avantage d'être sélective (elle permet la distinction entre les forces de liaisons) et de ne déterminer que la teneur en eau (*water content*) à condition qu'il n'y ait pas d'interférence entre le réactif utilisé et le produit dont on souhaite déterminer l'humidité.

La méthode chimique à la base de la titration, la plus connue, de Karl-Fischer [4] a été mise en évidence par Bunsen. L'iode (I_2) réduit le dioxyde de soufre (SO_2) en présence d'eau (H_2O) selon la réaction ci-dessous :



En effet, l'eau de cristallisation est accessible avec précision avec la méthode KF par contre avec les techniques thermogravimétriques ce type d'eau ne peut être détectée qu'avec une énergie très importante.

La détermination de la teneur en eau dans un matériau selon la méthode KF peut se faire en deux techniques différentes :

- Titration KF volumétrique
- Titration KF coulométrique

Ces deux techniques de titrage KF sont basées sur la même réaction chimique (réaction (1)) avec comme différence, l'introduction de l'iode.

i. Titration KF volumétrique

Dans le cadre de la méthode de titrage KF volumétrique pour la mesure de la quantité d'eau, une solution contenant l'iode est ajoutée avec une burette (voir figure 2). Si toute l'eau est utilisée et l'iode cesse de se transformer en acide iodique (HI), le milieu réactionnel commence à devenir brunâtre. Ce changement de couleur est utilisé comme indicateur de la consommation totale d'eau présente dans l'échantillon. Ce type de titrage est plus adapté aux teneurs en eau élevées, supérieures à 0.01%.

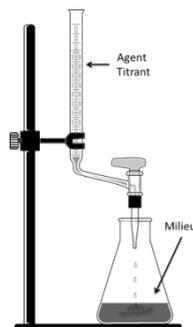


Figure 2 : KF volumétrique

ii. Analyse KF coulométrique

En analyse KF coulométrique, l'iode est générée par oxydation électrochimique dans une cellule. Cette technique nous offre la possibilité de mesurer des teneurs en eau très faible, supérieur à 0.001% mais elle est limitée par une valeur maximale qui ne dépasse pas généralement 10%.

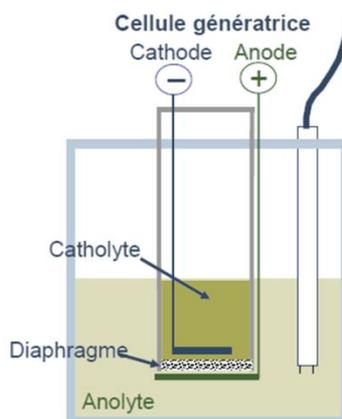


Figure 3 : KF coulométrique

iii. Technique thermo-coulométrique

En 1959, Keidel [5] a inventé une technique reposant sur la de dissolution de l'eau dans le pentoxyde phosphoreux (P_2O_5). Puis, par l'électrolyse, l'eau est décomposée en hydrogène (H_2) et en oxygène (O_2). La quantité d'eau est proportionnelle à la quantité de charges

électriques nécessaire à l'électrolyse selon la loi de Faraday [6]. La valeur du courant électrique au niveau du capteur est reliée avec la masse en eau absorbé par la formule ci-après :

$$Q = I\Delta t = Fa = F \frac{m_{eau}}{M_{eau}} z \quad (2)$$

Tels que :

Q : La charge électrique,

I : Le courant électrique,

a : L'humidité absolue,

z : Nombre d'électrons échangés,

F : Constante de Faraday, $F = 96\,484 \text{ A s mol}^{-1}$,

m_{eau} : La masse de vapeur d'eau absorbée,

M_{eau} : La masse molaire d'eau.

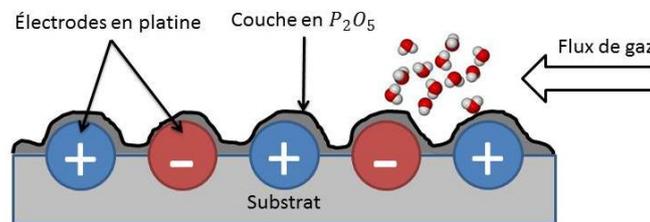
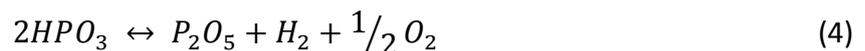


Figure 4 : Schéma de principe d'un capteur coulométrique

Deux réactions chimiques sont déclenchées par l'électrolyse de l'eau présente dans la cellule de mesure :



Sans perturbation externe, la couche de P_2O_5 est automatiquement régénérée et le capteur peut être réutilisé d'une manière continue. Par contre, il faut nettoyer le capteur d'une manière régulière.

Cette technique utilisant un capteur en P_2O_5 permet de mesurer l'humidité dans l'air. Elle est utilisée pour mesurer la teneur en eau dans les solides en chauffant le matériau dans un four, l'eau évaporée est alors dirigée vers un capteur P_2O_5 , ce système est appelé « thermo- coulomètre ».

En effet, le « thermo- coulomètre » combine deux composants principaux qui sont le capteur de mesure et le four qui permet l'évaporation de l'eau. Comme le cas de KF, le thermo- coulomètre permet de distinguer sélectivement les liaisons d'eau et il est considéré comme une méthode de mesure de référence. Une comparaison entre les deux méthodes « KF » et « thermo-coulométrique » a été étudiée dans le cadre de ce projet.

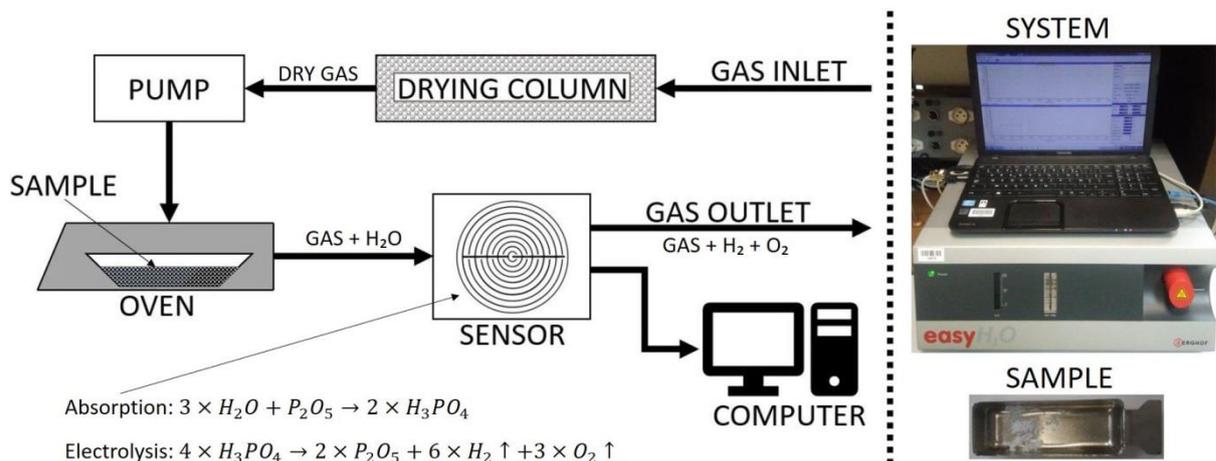


Figure 5 : Système thermo-coulométrique

4. Techniques de mesure secondaires

a. Techniques de résonance magnétique nucléaire (RMN)

La méthode de résonance magnétique nucléaire (NMR) est une technique très utilisée dans le domaine de la médecine (appelée aussi tomographie par résonance magnétique). Elle assure une détection spatiale de l'eau, dans tous ses états de liaison. Cette méthode demande des configurations expérimentales complexes mais elle garantit une détermination précise de la teneur en eau dans les solides avec une sélectivité pour chaque type de liaison.

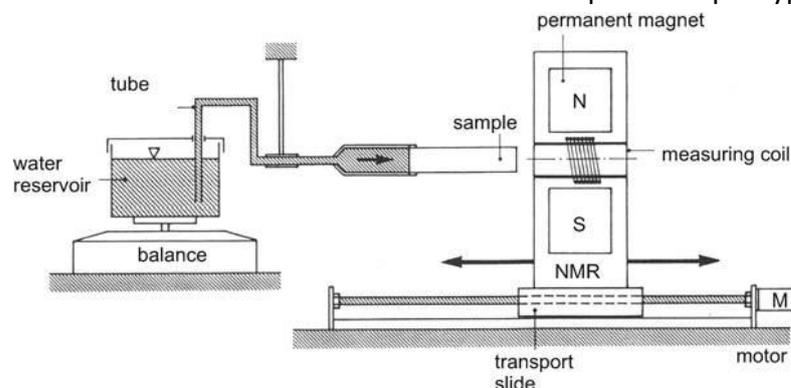


Figure 6 : RMN : Schéma de principe de mesure de la distribution de l'eau dans les solides [6, p. 145]

b. Techniques électromagnétiques

Les techniques électromagnétiques sont utilisées pour mesurer la teneur en humidité dans les solides dans plusieurs secteurs (médical, mesure des sols). Elles sont de plus en plus demandées dans l'industrie en raison du fait qu'elles peuvent être utilisées soit en contact soit à distance, et qu'elles sont rapides et non-destructives. La méthode de mesure est adaptée pour la gamme de fréquence utilisée qui est choisie dans le spectre électromagnétique (voir Figure 7).

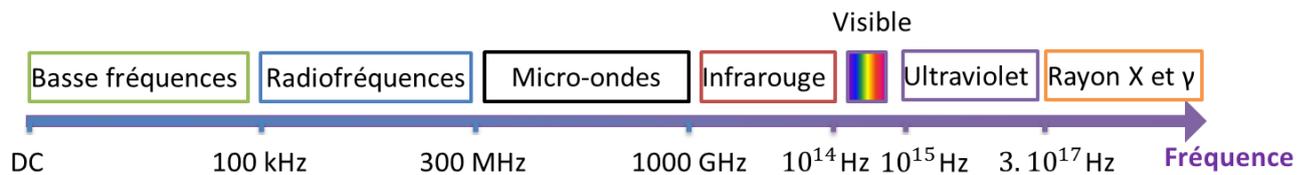


Figure 7 : Domaines du spectre électromagnétique

Ces techniques sont basées sur le changement des caractéristiques électromagnétiques des matériaux avec la variation de la teneur en eau. La permittivité complexe et la conductivité sont les deux caractéristiques qui subissent des variations en fonction de la quantité d'eau présente dans le matériau.

Pour les techniques de mesure avec des fréquences inférieures à 1000 GHz (méthodes électriques), le paramètre mesuré est essentiellement l'impédance complexe.

Selon la fréquence du signal, le paramètre de transfert peut être uniquement sa résistance (partie réelle) ou sa réactance (partie imaginaire) ou bien les deux à la fois dans le cas des hautes fréquences (voir l'illustration dans la Figure 8).

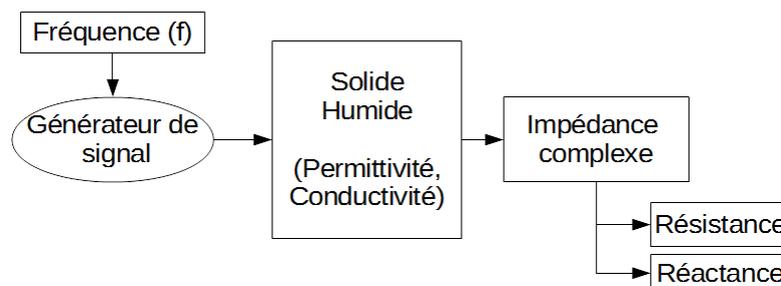


Figure 8 : Illustration des méthodes électriques

i. Méthodes basses fréquences

Dans la gamme des basses fréquences (inférieurs à 100 kHz), pour accéder à la teneur en eau dans les solides essentiellement deux paramètres sont utilisés :

- La résistivité (ρ)
- La capacité (C)

Capteurs résistifs

Les capteurs capacitifs sont utilisés avec des signaux alternatifs (AC) car avec le courant continu (DC) les mesures en mode continu sont difficiles à réaliser en raison à cause du phénomène d'électrolyse qui peut se produire et qui peut ainsi provoquer une distorsion de la mesure, ou même à la destruction des électrodes [6, p. 63].

Pour ces raisons, les techniques résistives sont utilisées à partir d'une très faible fréquence égale à 100 Hz.

Le principe de ce type des capteurs est basé sur le dépôt d'une substance hygroscopique sur un support de faible dimension de telle façon à constituer une résistance. Celle-ci

dépendra de la teneur en eau absorbée ainsi que des paramètres d'environnement comme la température.

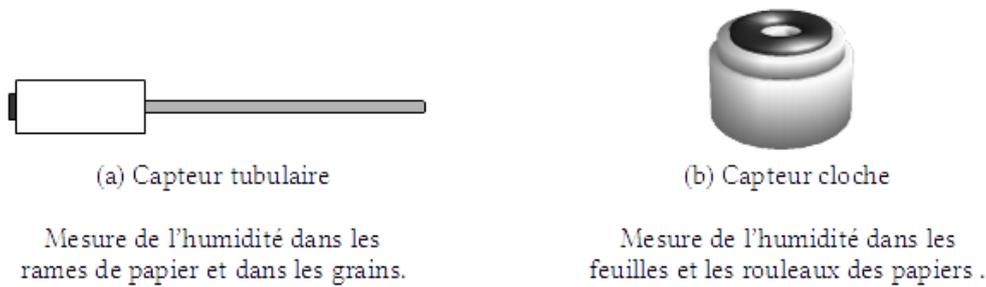


Figure 9 : Capteurs résistifs pour la mesure de l'humidité dans les solides

Capteurs capacitifs

Le principe de ce type de capteur est basé sur la variation de la capacité d'un condensateur par l'intermédiaire de sa constante diélectrique. Le diélectrique, d'une épaisseur de quelques microns, absorbe les molécules d'eau de l'air ambiant jusqu'à l'équilibre. L'augmentation de la teneur en eau engendre une élévation de la permittivité diélectrique et par conséquent une augmentation de la capacité. La corrélation capacité-teneur en eau est une relation empirique et nécessite une étape d'étalonnage.

En raison de la différence entre les permittivités des produits, chaque capteur doit être adapté pour un type spécifique de matériau.

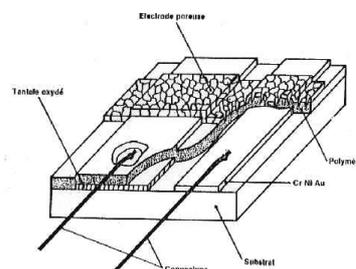


Figure 10 : Capteurs capacitif pour la mesure de l'humidité dans les solides

ii. Méthodes Radiofréquences et micro-ondes

Dans les deux bandes des radiofréquences et des micro-ondes, l'impédance complexe est le paramètre de transfert qui est évalué pour déterminer la teneur en eau dans un solide.

Ces méthodes peuvent être divisées en trois catégories :

- Réflectométrie de Domaine Temporel (RDT)
- Réflectométrie de Domaine Fréquentiel (RDF)
- Résonance électromagnétique

Réflectométrie de Domaine Temporel (RDT)

Le principe de base de cette technique consiste à insérer une électrode avec une longueur bien définie dans le matériau. L'électrode émet continuellement des impulsions de haute fréquence. Ces impulsions sont propagées dans le matériau et détectées par une deuxième

électrode de forme identique et orientée parallèlement à la première électrode à une distance connue (Figure 11). La largeur d'impulsion détectée s'élargit avec le temps en raison de la présence d'eau le long du chemin de propagation. La largeur d'impulsion est dépendante de la teneur en eau et du volume de matériau situé entre les électrodes.

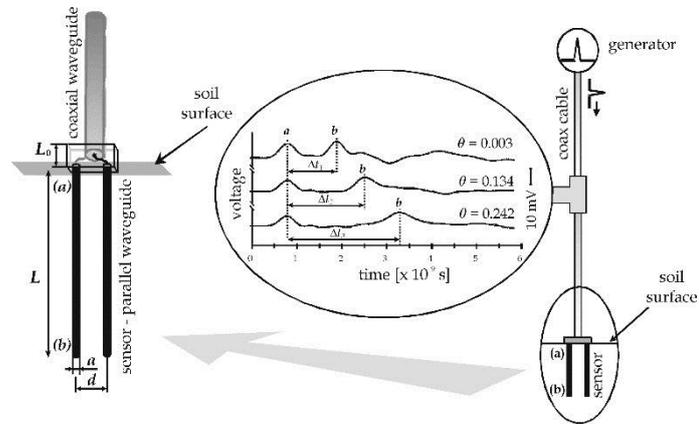


Figure 11 : Réflectométrie de Domaine Temporel [7]

Réflectométrie de Domaine Fréquentiel (RDF)

Le principe de la méthode RDF est basé sur l'émission par une électrode, d'une onde électromagnétique avec une fréquence d'environ 100 MHz [8]. L'onde se propage dans le matériau puis elle est réfléchiée par une deuxième électrode. La quantité d'eau existante dans le produit provoque une variation de la permittivité diélectrique qui engendre un décalage de phase (qui dépend de la nature du sol) et une atténuation d'amplitude (dépend de la salinité).

Résonance électromagnétique

Cette méthode est utilisée dans le domaine de fréquences des radiofréquences ou des micro-ondes. Le principe consiste à relever la différence de fréquence de résonance d'un système résonant à vide à celle du même système en présence du produit humide.

Un exemple d'un résonateur coaxial est présenté dans la Figure 12, ce type de capteur permet de mesurer l'humidité dans le papier sans contact et d'une manière continue [9].

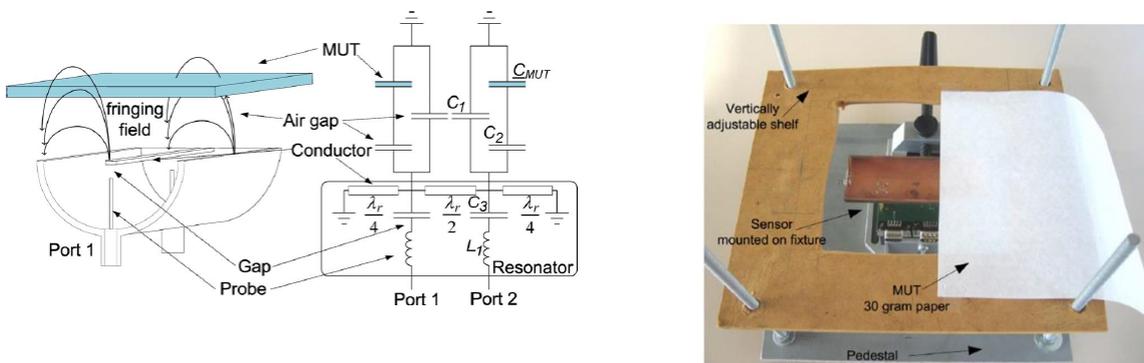


Figure 12 : Exemple d'un résonateur coaxial pour mesurer l'humidité dans le papier [9]

iii. Méthodes Infrarouges (IR)

La méthode Infrarouge est très utilisée dans l'industrie pour sa capacité de mesurer la teneur en eau d'une manière continue et sans contact. Le désavantage de cette technique c'est qu'elle permet de mesurer uniquement la teneur en eau surfacique, sans forte pénétration dans le matériau.

Le principe de cette technique consiste à utiliser un spectrophotomètre qui génère des rayons IR de longueur d'onde correspond à une bande d'absorption d'eau (1.93 μm) puis mesurer l'intensité du rayon réfléchi par le matériau humide. Un étalonnage est toujours nécessaire dans le cas des méthodes IR. Pour les matériaux d'épaisseur très fins, un montage en transmission peut être utilisé [2].

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques les plus utilisées pour mesurer l'humidité dans les solides.

Ces techniques peuvent être classées selon leur capacité d'être utilisées en contact ou sans contact et c'est généralement un des critères les plus importants dans le choix de la méthode dans le cadre des utilisations industrielles.

Les méthodes sans contact nécessitent une procédure d'étalonnage par rapport à la valeur de la teneur en eau qui doit être mesurée en utilisant les méthodes de référence.

De point de vue sélectivité aux liaisons d'eau dans le produit solide, les méthodes chimiques comme le Karl Fisher ou le Thermo-coulomètre sont les plus utilisées pour identifier les différentes liaisons d'eau. La méthode de mesure par résonance magnétique nucléaire est très répandue pour la détermination de différentes liaisons d'eau mais elle est difficile à mettre en œuvre. La Figure 13 représente les techniques étudiées dans ce chapitre et les regroupe en fonction de leurs capacités de distinctions des liaisons d'eau et en termes d'utilisation en contact et sans contact.

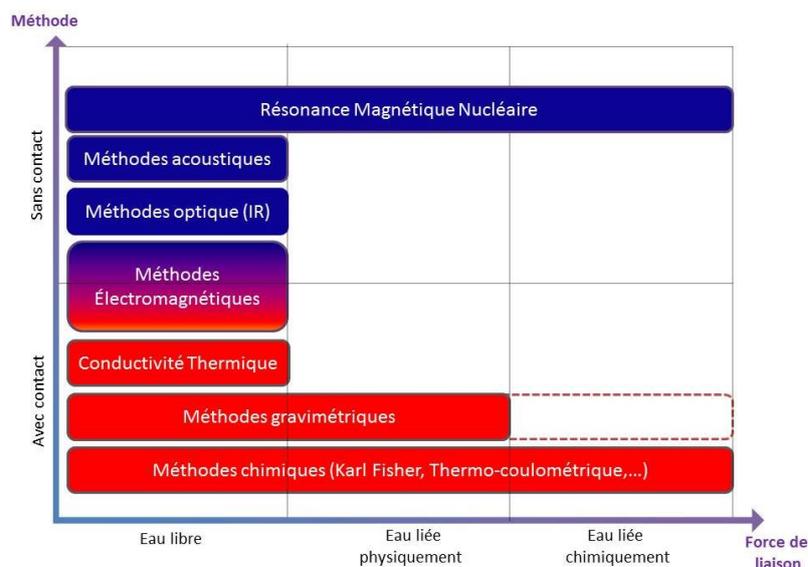


Figure 13 : Les méthodes de mesure de l'humidité dans les solides

Le choix de la technique de mesure ne se base pas uniquement sur les deux critères cités ci-dessus. En effet, le type du produit à analyser ainsi que l'incertitude de mesure souhaitée présentent deux critères importants dans la sélection de la technique à utiliser.

Pour cette variation des critères, nous trouverons plusieurs normes de mesure de l'humidité dans les solides qui sont applicables uniquement pour des produits particuliers et avec un niveau d'incertitude variable (voir Tableau 2).

Tableau 2 : Comparaison de quelques normes de mesure de l'humidité dans les solides

Date	Norme	Titre	Méthode
Juin 2002	EN 13183-1	Teneur en humidité d'une pièce de bois scié	Méthode gravimétrique
Juin 2002	EN 13183-2		Estimation par méthode électrique par résistance
Août 2005	EN 13183-3		Estimation par méthode capacitive
Avril 2014	EN ISO 11461	Détermination de la teneur en eau du sol en fraction volumique, à l'aide de carottiers	Méthode gravimétrique
Janvier 2010	EN 14774-1	Biocombustibles solides - Détermination de la teneur en humidité	Méthode gravimétrique

Les méthodes Radiofréquences et Micro-ondes présente l'avantage d'une utilisation avec ou sans contact et c'est une des raisons qui rend ces techniques les plus utilisées dans plusieurs domaines comme la mesure de teneur en eau dans les sols.

Le paramètre intermédiaire pour toutes ces techniques est la « **permittivité diélectrique complexe** » qui varie en fonction de la teneur en eau et la densité du produit.

Actuellement, ces techniques sont incapables de différencier les différents types de liaison d'eau en raison notamment de la conductivité électrique.

Dans le cadre de ce travail, nous nous focaliserons sur ces techniques avec le but d'élargir la capacité de ces techniques de mesurer la teneur en eau dans les solides par une étude de sensibilité fréquentielle de la permittivité diélectrique par rapport aux types des liaisons d'eau existantes dans un produit.

Afin d'avoir l'information sur les liaisons d'eau dans le produit, nous utiliserons l'analyse par la méthode thermo-coulométrique.

Chapitre II. Propriétés diélectriques des solides humides

1. Introduction

Comme nous avons expliqué dans le chapitre précédent, le paramètre d'intérêt dans notre étude est « la permittivité diélectrique complexe ».

Dans ce chapitre, nous commençons par la définition de ce paramètre ainsi que la description des modèles qui décrivent la variation fréquentielle de la permittivité des matériaux homogènes.

Ensuite, nous présentons une synthèse des lois de mélange qui peuvent être appliquées dans le cas des matériaux humides.

Une focalisation sur la prise en compte des liaisons d'eau dans les approches existantes est réalisée dans la troisième partie.

Finalement, nous présenterons l'approche choisie qui se base sur la sensibilité fréquentielle vis-à-vis les forces de liaisons entre l'eau et le produit.

2. Propriétés électromagnétiques des matériaux

La propagation des ondes électromagnétiques (EM) dans le matériau est démontrée mathématiquement par les équations de Maxwell-Ampère :

$$\overline{rot}(\vec{E}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (5)$$

$$\overline{rot}(\vec{H}) = \vec{J}_c + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (6)$$

$$div(\vec{D}) = \rho_c \quad (7)$$

$$div(\vec{B}) = 0 \quad (8)$$

Dans un matériau isotrope, la densité de flux électrique complexe, \vec{D} est liée au champ électrique \vec{E} , avec la relation (9) [10]. Parallèlement à la première relation, la densité de courant complexe, \vec{J}_c est liée à \vec{E} avec relation (10) et l'induction magnétique \vec{B} est liée avec le champ magnétique \vec{H} par l'équation (11) :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r^* \vec{E} = (\varepsilon_r' - j\varepsilon_r'') \vec{E} \quad (9)$$

$$\vec{J}_c = \sigma^* \vec{E} = (\sigma' - j\sigma'') \vec{E} \quad (10)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \mu_r^* \vec{H} = (\mu_r' - j\mu_r'') \vec{H} \quad (11)$$

Tels que :

- μ_r^* est la perméabilité magnétique complexe relative (H/m) qui s'écrit :

$$\mu_r^* = \mu_r' - j \mu_r'' \quad (12)$$

- Dans notre cas, la perméabilité magnétique des matériaux non-magnétiques est égale à 1 donc $\mu_r' = 1$ et $\mu_r'' = 0$.
- La conductivité électrique, σ^* [S/m], est une grandeur complexe qui peut être écrite sous la forme :

$$\sigma^* = \sigma' - j\sigma'' \quad (13)$$

- σ' représente le transfert d'énergie par la migration des charges (conduction ohmique).
- σ'' représente la dissipation due à la vitesse finie des porteurs de charges et aux différentes pertes par dispersion (réactions chimiques ou pertes thermiques).
- La permittivité diélectrique, ε^* [F/m] est une grandeur complexe qui peut être écrite sous la forme :

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r'' \quad (14)$$

- ε_r' est le transfert d'énergie par les courants de déplacement.
- ε_r'' est la perte d'énergie due au retard de la polarisation.

La permittivité et la conductivité sont reliées par l'équation de Maxwell-Ampère (équation (6)):

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_c + j\omega\vec{D} = j\omega\varepsilon_0 \left(\varepsilon_r^* - j \frac{\sigma^*}{\omega\varepsilon_0} \right) \vec{E} \quad (15)$$

À partir de cette relation nous pouvons déduire la permittivité complexe équivalente nommée par $\varepsilon_{r,eff}^*$. Son expression est la suivante :

$$\varepsilon_{r,eff}^* = \left(\varepsilon_r' + \frac{\sigma''}{\omega\varepsilon_0} \right) - j \left(\varepsilon_r'' + \frac{\sigma'}{\omega\varepsilon_0} \right) = \varepsilon'_{r,eff} - j\varepsilon''_{r,eff} \quad (16)$$

Tels que :

- $\omega = 2\pi f$ représente la pulsation (rad.s^{-1}),
- f est la fréquence (Hz).

C'est ce paramètre effectif $\varepsilon_{r,eff}^*$ qui est mesuré par tous les techniques de mesure de la permittivité diélectrique. En effet, il n'existe pas d'instruments qui séparent les deux paramètres : permittivité diélectrique et conductivité électrique [10].

La permittivité diélectrique dépend de plusieurs facteurs tels que la fréquence, la température, la pression et la nature du matériau étudié.

Pour comprendre la variation de la permittivité diélectrique plusieurs modèles théoriques et empiriques peuvent être utilisés.

3. Modèles analytiques des diélectriques uniformes

Le spectre fréquentiel de la permittivité diélectrique des matériaux isotropes uniformes présente des allures particulières spécifiques pour chaque type de matériau.

Dans le cas des liquides, la variation de la permittivité en fonction de la fréquence est caractérisée par une décroissance de la partie réelle et pour la partie imaginaire des pics qui sont centrés sur une fréquence bien déterminée, nommée fréquence de relaxation.

Selon la gamme de la fréquence, l'origine de ces phénomènes de polarisation peut être différente. Nous pouvons citer :

- La polarisation de charge
- La polarisation dipolaire
- La polarisation atomique
- La polarisation électronique

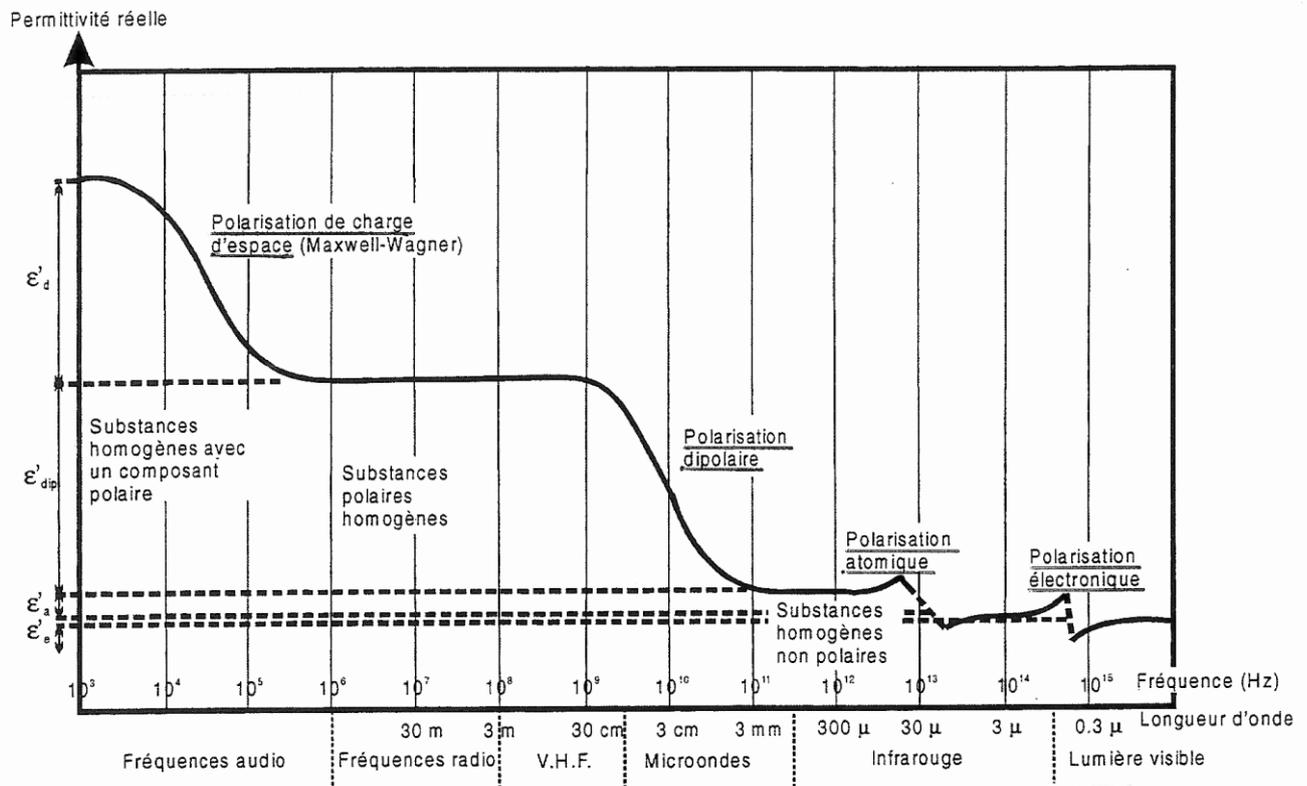


Figure 14 : Phénomènes de polarisation diélectrique (cas des roches) [11, p. 46]

Il existe plusieurs modèles analytiques pour modéliser la variation fréquentielle de la permittivité. Dans le cas des liquides, quatre modèles peuvent généralement être utilisés.

a. Modèle de Debye (1929)

Pour les milieux diélectriques liquides idéaux (dépourvu des charges $\sigma = 0$), la variation de la permittivité diélectrique complexe en fonction de la fréquence suit le modèle de Debye [12] :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (17)$$

Tels que :

- ε_∞ est la permittivité diélectrique à haute fréquence ($\lim_{f \rightarrow \infty} \varepsilon'(f)$),
- ε_s est la permittivité statique ($\lim_{f \rightarrow 0} \varepsilon'(f)$),
- ω est la pulsation $\omega = 2\pi f$,
- τ est le temps de relaxation du matériau.

Le temps de relaxation est relié avec la température dans le cas des liquides idéaux par la loi d'Arrhenius :

$$\tau = Ae^{\frac{E_a}{kT}} \quad (18)$$

Tels que :

- E_a est l'énergie d'activation (dépend du matériau),
- T est la température en degré Celsius,
- k est la constante de Boltzmann, $k = 1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

i. Application du modèle de Debye pour l'eau

Le spectre diélectrique de l'eau a été étudié par plusieurs chercheurs [13], [14] pour essayer de l'utiliser comme un matériau de référence diélectrique.

À la température ambiante, généralement de l'ordre de 25°C en laboratoire, l'eau présente une première relaxation diélectrique à une valeur 17 GHz (voir la Figure 14).

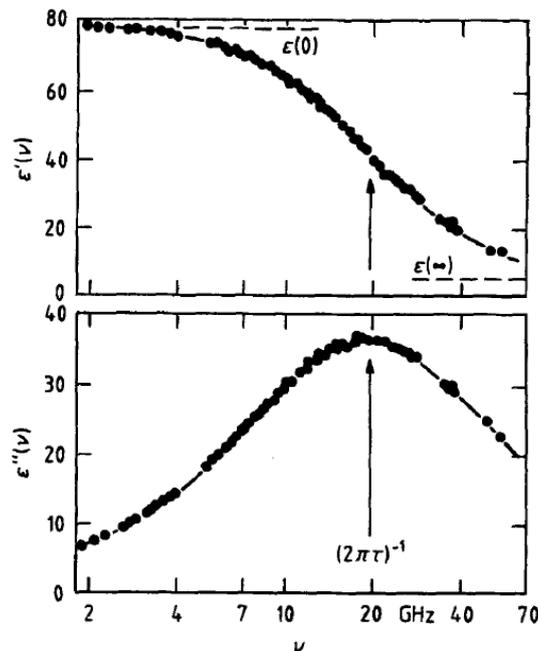


Fig. 3. Real part $\varepsilon'(\nu)$ and negative imaginary part $\varepsilon''(\nu)$ of the complex permittivity plotted against frequency ν for water at 25°C. Symbols represent data collected in Ref. 46. The curves represent the Debye-type relaxation spectral function Eqs. (7,10) with values for the parameters $\varepsilon_w(0)$, $\varepsilon_w(\infty)$, and τ_w as given in Table I.

Figure 15 : Spectre de l'eau à 25°C, Udo Kaatze [13]

Dans le cas de l'eau (à 20 °C) et de la glace (à 0°C), la variation de la permittivité diélectrique peut être modélisée par l'équation de Debye en utilisant les paramètres du tableau ci-après.

Tableau 3 : Paramètres de modèle de Debye pour l'eau de la glace

	ϵ_s	ϵ_∞	τ (ps)
Eau [15]	83	5	$1.7 \cdot 10^{-11}$
Glace [15]	98	5	$2.2 \cdot 10^{-5}$

La figure ci-dessous (Figure 16) présente le modèle de Debye en se basant sur les valeurs données dans le Dans le cas de l'eau (à 20 °C) et de la glace (à 0°C), la variation de la permittivité diélectrique peut être modélisée par l'équation de Debye en utilisant les paramètres du tableau ci-après.

Tableau 3 :

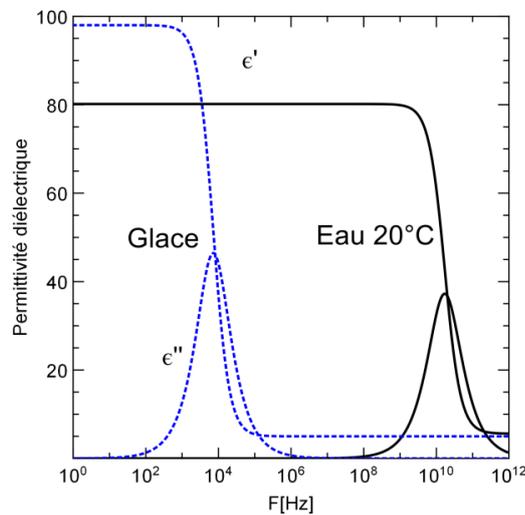


Figure 16 : Spectre de l'eau et de la glace avec le modèle de Debye

ii. Conductivité et effet de la salinité

Comme nous l'avons expliqué dans l'équation (16), la permittivité diélectrique et la conductivité électrique sont corrélées avec l'équation de Maxwell-Ampère.

Dans le cas où le milieu présente des salinités, la valeur de la partie réelle de la conductivité σ' augmente et la partie imaginaire σ'' est très faible et considérée comme négligeable [10].

La conductivité réelle est souvent considérée constante et égale à la conductivité basse fréquence ou de courant continu σ_{DC} .

$$\epsilon_{r,eff}^* = \epsilon'_{r,eff} - j \left(\epsilon''_r + \frac{\sigma'}{\omega \epsilon_0} \right) = \epsilon'_{r,eff} - j \epsilon''_{r,eff} \quad (19)$$

Dans la Figure 17, nous présentons un exemple théorique qui englobe la somme des deux relaxations précédentes de l'eau et de la glace en ajoutant une conductivité élevée.

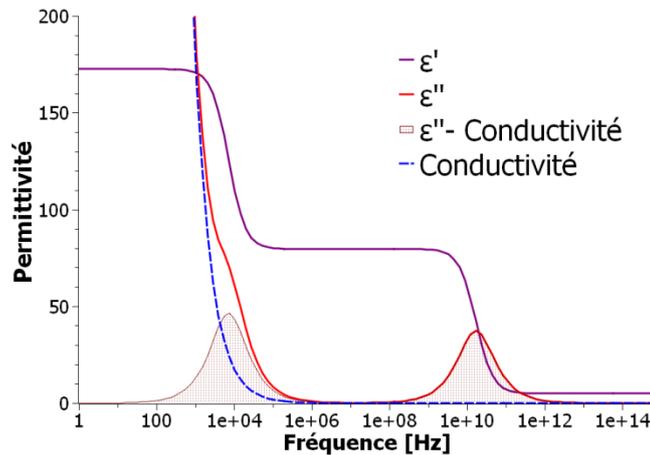


Figure 17 : Effet de la conductivité sur le spectre diélectrique

Dans l'exemple représenté ci-dessus, nous pouvons conclure que l'effet de la conductivité continue ($\frac{\sigma'}{\omega\epsilon_0}$) a un impact uniquement sur la partie imaginaire. En effet, la conductivité modifie le spectre des pertes diélectriques dans les basses fréquences et masque les relaxations qui peuvent exister dans cette zone (voir l'exemple du premier pic qui est masqué par la conductivité). Les relaxations peuvent être visualisées par les points d'inflexions facilement identifiables sur les courbes. Par contre, dans le spectre de la partie réelle, la conductivité ionique n'a pas d'effet.

b. Le modèle de Cole-Cole (1941)

Le modèle Cole-Cole [16] est une modification de la théorie de Debye par l'introduction d'une distribution de temps de relaxation caractérisée par un facteur α ($0 \leq \alpha \leq 1$):

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (20)$$

Ce modèle peut être utilisé pour modéliser le spectre diélectrique de plusieurs liquides polaires [16]. En utilisant les mêmes valeurs du Dans le cas de l'eau (à 20 °C) et de la glace (à 0°C), la variation de la permittivité diélectrique peut être modélisée par l'équation de Debye en utilisant les paramètres du tableau ci-après.

Tableau 3 et en se basant sur l'eau comme matériau, l'application de ce modèle avec la variation du paramètre alpha donne les résultats présentés dans la Figure 18 :

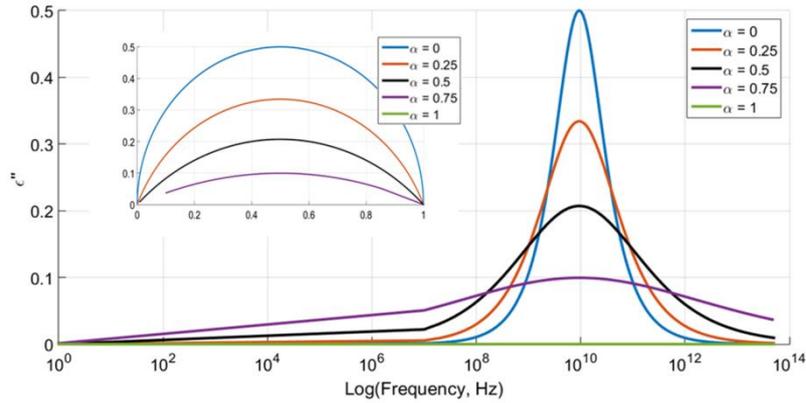


Figure 18 : Exemple de dispersion diélectrique avec la variation de α dans le modèle Cole-Cole

c. Modèle de Davidson-Cole (1951)

Ce modèle [17] est similaire au modèle Cole-Cole avec comme différence l'introduction d'un comportement dissymétrique qui est caractérisé avec le facteur β ($0 \leq \beta \leq 1$) :

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

Les résultats de la variation de ce paramètre β entre 0 et 1 dans le cas de l'eau à 20 °C sont présentés dans la Figure 19 :

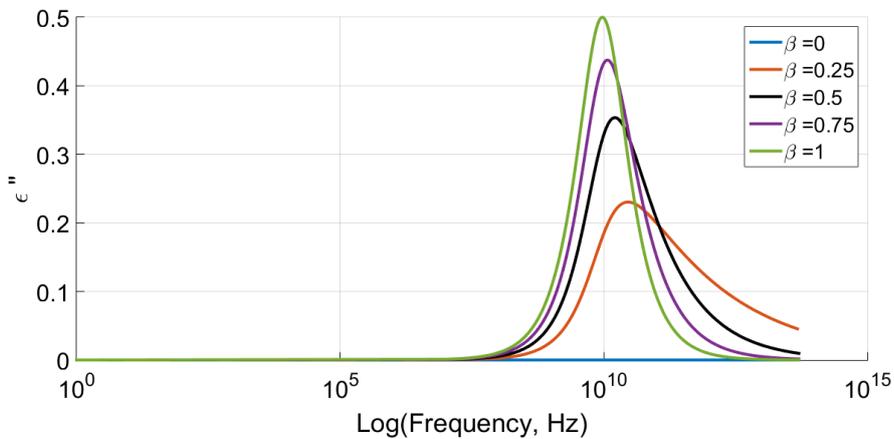


Figure 19 : Exemple de dispersion diélectrique avec la variation de β dans le modèle Davidson-Cole

d. Modèle Havriliak -Negami (1966)

Havriliak et Negami [18] ont proposé un modèle qui combine les deux modèles précédents. C'est le modèle le plus général qui peut être appliqué sur un très large type de matériaux :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha})^\beta} \quad (22)$$

Les résultats de la variation de ces paramètres α et β entre 0 et 1 dans le cas de l'eau à 20 °C sont présentés dans la Figure 20:

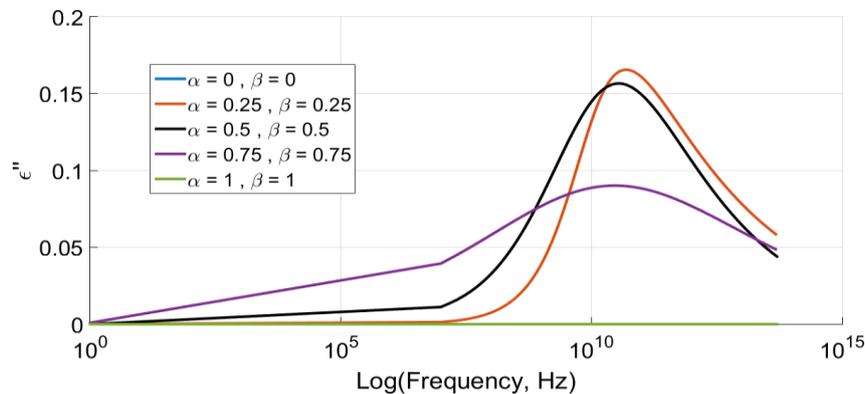


Figure 20 : Exemple de dispersion diélectrique avec la variation de α et de β dans le modèle Havriliak -Negami

e. Limites des modèles homogènes

Les modèles de Debye, Cole-Cole, et Davidson-Cole s'appliquent surtout aux diélectriques homogènes. Dans le cas de mélanges de différents diélectriques, nous pouvons observer des relaxations multiples.

Les raisons qui peuvent expliquer ces relaxations multiples sont les suivantes [11]:

- La présence de molécules différentes ayant chacune un temps de relaxation spécifique ;
- Le non uniformité des tailles des particules ;
- Les différents mécanismes de relaxation qui peuvent coexister.

4. Lois des mélanges

Dans le cas de notre étude sur les solides humides, le milieu est généralement composé au minimum de trois constituants qui sont : l'eau, la matrice solide et l'air. Si nous considérons en plus, que l'eau liée présente des caractéristiques diélectriques différentes de l'eau à l'état liquide, le milieu sera équivalent à un mélange de quatre constituants.

Dans le cas de deux composants, trois modèles peuvent être appliqués selon les cas. Pour estimer la permittivité diélectrique d'un mélange de trois ou quatre composants, une généralisation des modèles de deux composants est utilisée.

a. Cas de deux constituants

Pour le cas des matériaux hétérogènes, plusieurs équations ont été proposées dans la littérature. Certaines sont théoriques et d'autres sont expérimentales.

Les plus connues sont :

i. Formule de Rayleigh

Rayleigh [19] a proposé la formule (équation 17) pour le cas d'un mélange de deux constituants. Cette formule peut être appliquée dans le cas d'un mélange où l'un des constituants est considéré comme un milieu hôte et le deuxième est considéré comme des sphères identiques dispersées comme représenté dans à la Figure 21:

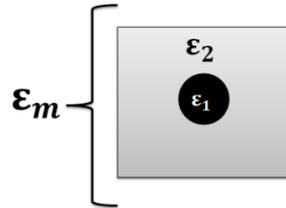


Figure 21 : Modèle de Rayleigh pour un mélange de deux constituants

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_1}{\epsilon_m + 2\epsilon_1} = V \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1} \tag{23}$$

avec :

- ϵ_1 , ϵ_2 et ϵ_m sont respectivement les permittivités diélectriques du milieu 1, du milieu 2 et du mélange,
- V correspond à la fraction en volume du milieu 1 : $V < 1$.

ii. Formule de Böttcher

Böttcher [20] propose une formule empirique de la permittivité effective d'un milieu composé également par deux constituants.

Il a considéré que les deux milieux peuvent être modélisés par des sphères de tailles différentes et donc l'absence d'un milieu hôte comme dans le cas de Rayleigh (voir la Figure 22):

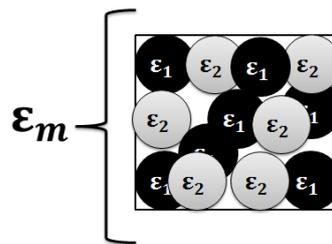


Figure 22 : Modèle de Böttcher pour un mélange de deux constituants

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_1}{2\epsilon_m + \epsilon_1} = \frac{V}{V - 1} \frac{\epsilon_m - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_m} \tag{24}$$

Dans ce cas, $V = V_1 = 1 - V_2$

Tels que :

- V_1 correspond à la fraction en volume de milieu 1 ;

- V_2 correspond à la fraction en volume de milieu 2.

iii. Formule de C.R.I.M ou Kraszewski

C.R.I.M [21] est l'acronyme qui correspond à « *Complex Refractive Index Method* ». Ce modèle est basé sur une structure en couches superposées qui néglige la réflexion entre les deux matériaux, comme représenté dans la Figure 23:

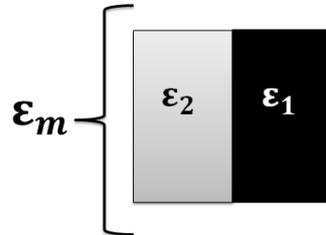


Figure 23 : Modèle de C.R.I.M ou Kraszewski

$$\sqrt{\varepsilon_m} = (1 - V)\sqrt{\varepsilon_1} + V\sqrt{\varepsilon_2} \quad (25)$$

Tels que :

- ε_1 , ε_2 et ε_m sont respectivement les permittivités diélectriques du milieu 1, du milieu 2 et du mélange et V correspond à la fraction en volume du milieu 1.

b. Cas de plusieurs constituants

i. Formules volumétriques

Dans le cas de trois composants, il existe plusieurs équations qui décrivent la relation entre les permittivités des constituants et la permittivité équivalente. Les formules les plus utilisées par exemple dans le cas d'étude des roches ou des argiles sont basées sur des hypothèses concernant l'arrangement de ces constituants.

Le modèle le plus général dont tous les modèles de cette famille peuvent être déduits est celui de Lichtenecker, appelé aussi « le modèle α » :

$$(\varepsilon_{r,eff}^*)^\alpha = \sum_{k=1}^N V_k (\varepsilon_{r,k}^*)^\alpha \quad (26)$$

Avec :

- V_k qui correspond à la fraction de volume du composant k avec $\sum_{k=1}^N V_k = 1$
- $\varepsilon_{r,k}^*$ correspondant à la permittivité diélectrique du composant k
- α un facteur géométrique qui décrit la direction d'arrangement des *constituants vis-à-vis* du sens d'orientation du champ électrique. Ce facteur est compris entre -1 et +1 qui sont les cas extrêmes qui correspondent à l'arrangement parallèle ($\alpha=+1$) ou série ($\alpha=-1$).

Le modèle α peut être utilisé dans le cas des matériaux humides avec ou sans distinction entre les liaisons d'eau. En effet, dans le cas de trois constituants, la formule (20) peut être appliquée avec $N=3$, les volumes des constitutions sont alors calculés comme suit :

- Eau libre : $V_1 = \theta$
- Matrice solide : $V_2 = 1 - n$
- Air : $V_3 = n - \theta$

Avec :

- n : correspond à la porosité
- θ : correspond à la teneur en eau volumique

Cette formule peut être extensible à $N=4$ composants et dans ce cas les fractions volumiques sont calculées comme suit :

- Eau liée : $V_1 = \theta_{liée}$
- Eau libre : $V_2 = \theta_{libre}$
- Matrice solide : $V_3 = 1 - n$
- Air : $V_4 = n - (\theta_{liée} + \theta_{libre})$

avec :

- $\theta_{liée}$ et θ_{libre} correspondents aux teneurs volumiques d'eau liée et d'eau libre.

Deux cas particuliers de cette formule sont très utilisés dans le cas de la mesure de l'humidité dans les solides :

- Le cas où $\alpha = \frac{1}{2}$ qui correspond au modèle du CRIM (*Complex Refractive Index Method*)
- Le cas où $\alpha = \frac{1}{3}$ qui correspond au modèle LLLM (*Looyenga-landu-Lifschitz Model*).

Une deuxième formule peut être utilisée dans le cas d'un mélange de plusieurs constituants :

- Le modèle du Lichteneker qui s'écrit :

$$\varepsilon'_{r,eff} = \prod_{k=1}^N (\varepsilon'_{r,k})^{V_i} \quad (27)$$

ii. Formules empiriques

Une deuxième approche pour modéliser la permittivité diélectrique d'un mélange, consiste à déduire des relations empiriques avec l'ensemble des mesures sur des produits de même nature.

L'exemple le plus connu, est le modèle de Topp (1980) [22] qui peut être appliqué à haute fréquence (supérieur à 1 GHz) et avec une teneur en eau inférieure au seuil de saturation.

Ce modèle qui a été utilisé pour relier la permittivité effective et la teneur en eau volumique θ pour les argiles minérales est une relation polynomiale entre les deux paramètres dont l'équation et les paramètres sont d'écrites ci-dessous :

$$\varepsilon'_{r,eff} = A + B \theta + C \theta^2 - D \theta^3 \quad (28)$$

Topp a établi une estimation des paramètres A, B, C et D afin de déduire une équation qui peut être utilisée dans le cas des argiles minérales (voir tableau ci-dessous).

Tableau 4 : Paramètres du modèle empirique de Topp pour les argiles minérales [22]

A	B	C	D	$\Delta\varepsilon'_{r,eff}$	$\Delta\theta$
3.03 ± 0.25	9.3 ± 2.8	146 ± 8.2	76.7 ± 5.7	1.07	1.3

c. Limites des lois des mélanges

Toutes ces formules de mélange sont basées principalement sur des mesures expérimentales et il n'y a pas une forte base théorique [10].

En effet dans toutes ces modèles il y a toujours une (ou plusieurs) approximation(s). De plus ces modèles sont appliqués à des matériaux bien précis et présentent la limite de l'application avec toutes les fréquences de mesure.

Afin de modéliser la permittivité diélectrique d'un matériau humide en se basant sur les modèles analytiques de base des matériaux uniformes (décrite dans le paragraphe 3 de ce chapitre) ainsi que les lois des mélanges existantes, la démarche utilisable utilisée est illustrée dans la Figure 24. Dans cette figure, nous sommes partis d'un exemple d'un produit hétérogène composé de trois solides différents.

Cette illustration montre les différentes étapes et éléments à prendre en considération pour estimer la valeur de la permittivité diélectrique d'un matériau humide.

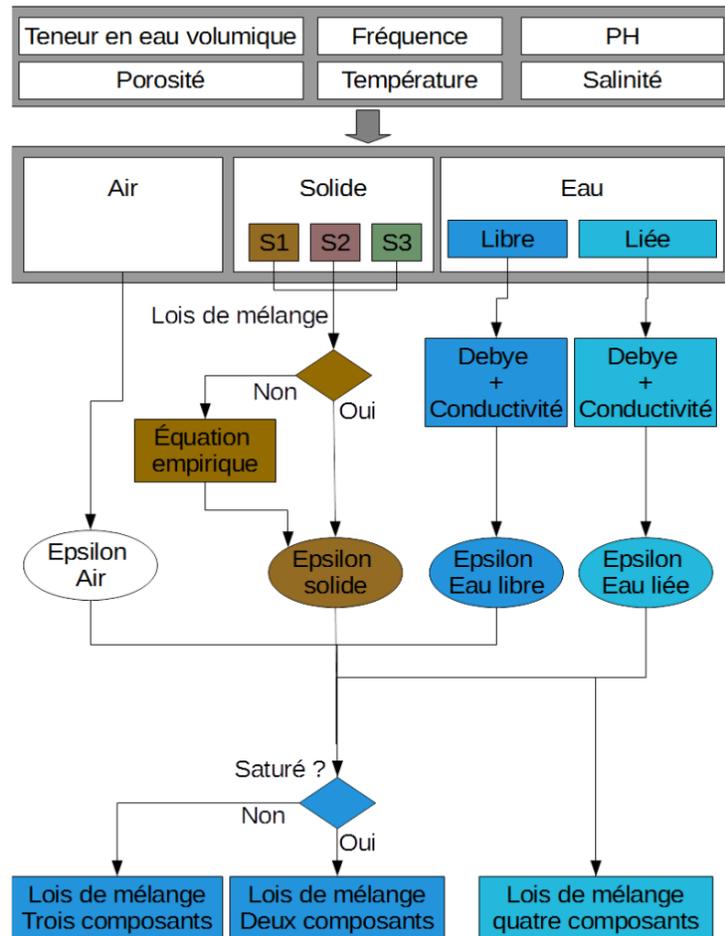


Figure 24 : Illustration d'utilisation des lois de mélange pour les matériaux humides (remarque : le terme Epsilon correspond à la permittivité diélectrique complexe)

5. Modèles phénoménologiques larges bandes (cas d'un matériau humide)

a. États de liaisons d'eau et spectre diélectrique

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, l'eau dans un matériau solide peut exister avec plusieurs formes de liaisons.

De point de vu diélectrique, l'eau liée est généralement définie comme l'eau qui présente des caractéristiques différentes à l'eau dans son état liquide [23]. La définition de ces caractéristiques reste jusqu'à aujourd'hui un sujet de discussion. Quelques facteurs qui ont laissé les caractéristiques diélectriques de l'eau liée mal définies dans la littérature sont abordés ci-après.

L'idée communément acceptée par la communauté scientifique est que la valeur de la fréquence de relaxation de l'eau liée est située entre celle de l'eau à l'état liquide (17 GHz à 20°C) et celle de la glace (5 kHz à 0°C) [23], [24, p. 151], [25]–[28] (voir la Figure 25(a)).

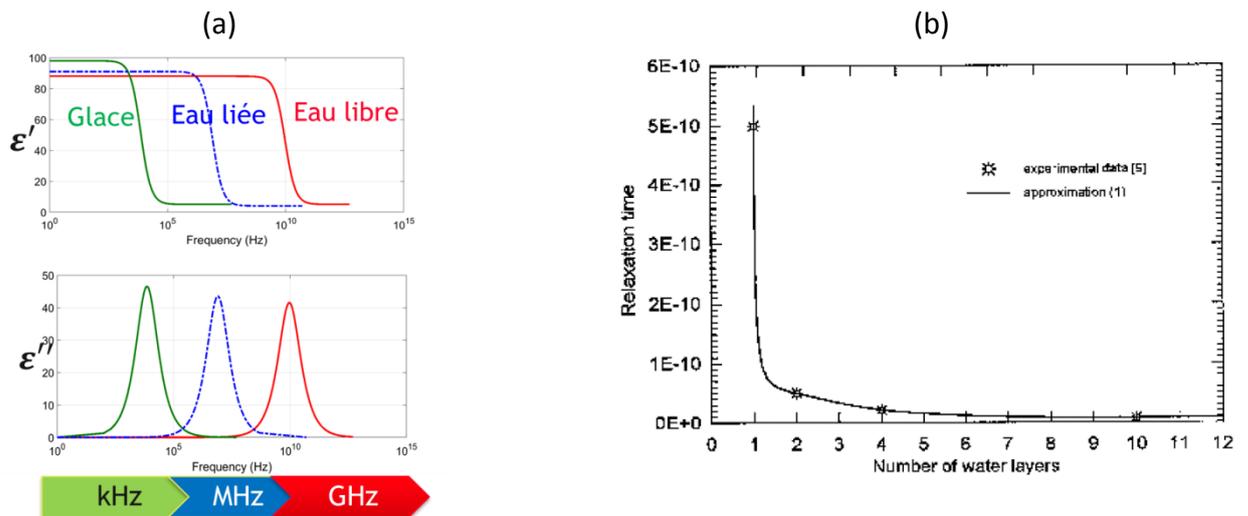


Figure 25 : (a) Position de la fréquence de relaxation de l'eau liée, (b) variation de la relaxation de l'eau en fonction de nombre des couches d'eau dans les sols [26]

Dans le cas des sols, une étude [26] qui combine la modélisation théorique et des résultats expérimentaux à montrer que la valeur de la relaxation de l'eau dépend du nombre des couches d'eau existantes dans le matériau.

En effet, à partir des 7 couches mono moléculaires d'eau dans les sols, la relaxation de l'eau devient égale à la relaxation de l'eau à l'état liquide et reste invariable à partir de cette valeur (voir la Figure 25 (b)).

À partir de cette étude, nous pouvons constater une première difficulté pour identifier la valeur de la fréquence de relaxation de l'eau liée. Cette dernière varie selon le nombre des mono molécules d'eau. À partir d'une certaine teneur en eau, l'eau libre devient majoritaire et ses propriétés dominent.

D'autre part, dans la bande de fréquence correspondant à celle de la fréquence de relaxation de l'eau liée, plusieurs processus peuvent coexister. Nous pouvons citer la relaxation d'interface (ou relaxation du Maxwell-Wagner [29]), l'effet de la conductivité de surface ainsi que la relaxation de l'eau libre et l'effet de la conductivité ionique. La Figure 26, présente une modélisation de ces différents facteurs qui contribuent à la forme du spectre de la partie imaginaire d'un matériau humide poreux.

Ce rapprochement fréquentiel entre les différents phénomènes de relaxation, rend la détermination de la source des pics détectés difficile.

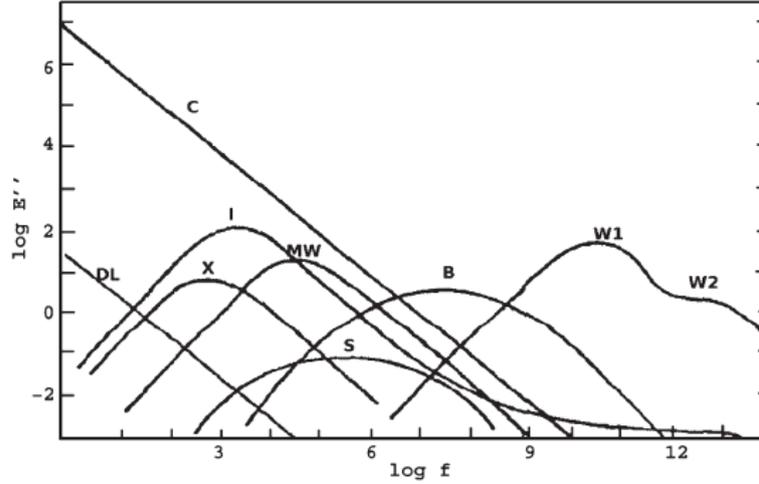


Fig. 1. Contributors to the dielectric loss over a wide range of frequencies in wet porous media. Mechanisms include the following: C, ionic conductivity; DL, charged double layers; X, crystal water relaxation; I, ice relaxation; MW, Maxwell–Wagner relaxation; S, surface conductivity; B, bound-water relaxation; W1, principal relaxation of free water; and W2, second relaxation of free water [10].

Figure 26 : Les phénomènes qui contribuent dans le spectre de la partie imaginaire des produits humides poreux [27]

b. Modèle de relaxations multiples de Havrilliak – Negami

Comme nous l’avons expliqué dans la partie 3 de ce chapitre, le modèle de Havrilliak-Negami est le modèle le plus général. En effet, il peut être utilisé pour décrire l’ensemble des relaxations. D’autre part, l’effet de la conductivité ionique peut être modélisé avec la loi d’Archie.

L’équation générale qui peut être utilisée pour modéliser le spectre diélectrique des matériaux humides est la suivante :

$$\varepsilon_{r,eff}^* = \varepsilon_{\infty}' + \sum_{n=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_n}{[1 + (j \frac{f}{f_{HN,n}})^{a_n}]^{b_n}} - j \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0(2\pi f)^m} \quad (29)$$

Avec :

- N : représente le nombre des relaxations
- $f_{HN,n}$: est la fréquence de relaxation exprimée en Hz de la nième relaxation
- ε_{∞}' : est la limite de la permittivité en hautes fréquence
- $\Delta\varepsilon_n$: est l’amplitude du pic de relaxation diélectrique de la nième relaxation
- σ_{DC} : est la conductivité ionique en courant continue
- $0 \leq a_n, b_n \leq 1$: les coefficients du modèle HN

Ce modèle présente l’avantage de s’appliquer sur une large bande de fréquence, et, prend en compte les différents types de liaison d’eau qui peuvent être déterminées avec les méthodes directes de mesure de la teneur en eau (voir chapitre 1).

6. Inverse de la permittivité complexe (IPC)

a. Notion de l'inverse de la permittivité diélectrique

Pour minimiser l'effet de la conductivité ionique (DC) qui peut masquer des phénomènes de relaxations diélectriques à cause de la présence de l'eau qui est fortement liée, la notion de « l'inverse de la permittivité diélectrique » ou avec la dénomination anglaise « *Electric Modulus* » peut être utilisée.

L'inverse de la permittivité diélectrique est un paramètre qui est relié à la permittivité diélectrique à la fois dans le domaine temporel et le domaine fréquentiel [30, pp. 13–14]. En effet, dans le domaine fréquentiel l'inverse de la permittivité peut être écrit comme un paramètre complexe $M^*(f)$ (voir équation (55)) dont la partie réelle nommée $M'(f)$ et la partie imaginaire $M''(f)$ peuvent être exprimées en fonction de la permittivité diélectrique (voir les équations (56) et (57)) :

$$M^*(f) = M'(f) + jM''(f) = \frac{1}{\varepsilon^*(f)} \quad (30)$$

$$M'(f) = \frac{\varepsilon'(f)}{\varepsilon'(f)^2 + \varepsilon''(f)^2} \quad (31)$$

$$M''(f) = \frac{\varepsilon''(f)}{\varepsilon'(f)^2 + \varepsilon''(f)^2} \quad (32)$$

b. Avantages de l'utilisation de l'IPC

Il est clair que dans le cas où la permittivité diélectrique est indépendante de la fréquence, l'utilisation de paramètre ne donne aucune information supplémentaire par rapport à la permittivité diélectrique. Par contre, dans le cas où le spectre diélectrique présente des phénomènes de relaxations en plus de l'effet de la conductivité ionique (DC), l'utilisation de l'IPC devient alors efficace.

Dans le cas où la constante diélectrique obéit au modèle de Debye (voir page 38), l'IPC lui-même obéit au modèle de Debye et il s'écrit comme suit [31, p. 72]:

$$M^*(\omega) = M_\infty + \frac{M_s - M_\infty}{1 + j\omega\tau_M} \quad (33)$$

avec :

- $M_\infty = \frac{1}{\varepsilon_\infty}$ et $M_s = \frac{1}{\varepsilon_s}$
- ω : La pulsation $\omega = 2\pi f$
- τ_M : Le temps de relaxation électrique du matériau qui est exprimé en fonction de temps de relaxation de Debye comme suit :

$$\tau_M = \left(\frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_s}\right)\tau_{Debye} \quad (34)$$

Comme $\varepsilon_\infty < \varepsilon_s$ le temps de relaxation de l'IPC est inférieur au celui de la permittivité et par conséquent, le pic visualisé sur le spectre de M'' est situé à une fréquence supérieure à celle de ε'' en dépit du fait que les deux représentent le même phénomène. La Figure 27(a) et (b) représentent l'application du calcul de l'IPC dans le cas de l'eau à 20°C selon les paramètres illustrés dans le Dans le cas de l'eau (à 20 °C) et de la glace (à 0°C), la variation de la permittivité diélectrique peut être modélisée par l'équation de Debye en utilisant les paramètres du tableau ci-après.

Tableau 3 :

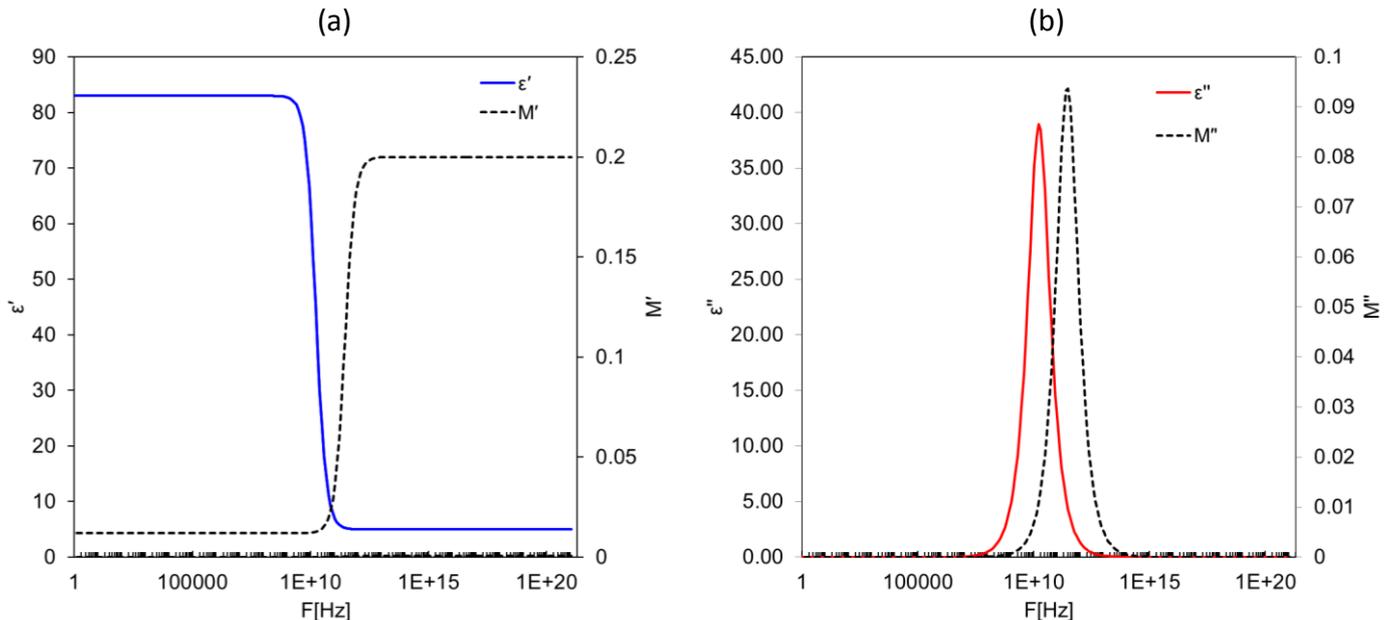


Figure 27 : Modèle de Debye : Inverse de la permittivité diélectrique de l'eau à 20 °C

Dans le cas où la conductivité ionique intervient dans le spectre diélectrique, plus précisément sur le spectre de la partie imaginaire, elle peut masquer des phénomènes de relaxations qui peuvent être dû à l'interaction de l'eau avec la matière.

Dans la représentation spectrale « IPC », la conductivité ionique est représentée par un pic dont la valeur de fréquence est directement liée à la valeur de la conductivité [32], [33].

Le domaine de l'influence de la conductivité ionique dépend de sa valeur. Généralement l'effet de la conductivité ionique sur la partie imaginaire de la permittivité diélectrique est encore visible sur la bande de fréquences des mégahertz [11, p. 91].

Nous avons vu dans le modèle généralisé pour la permittivité diélectrique (équation 29) que la permittivité complexe des produits humides est représentée par plusieurs phénomènes de relaxations ainsi que par l'effet de la conductivité.

Pour évaluer l'effet de l'utilisation de l'IPC dans le cas de la superposition de la conductivité et de plusieurs relaxations, nous représentons un spectre synthétique (voir Figure 28(a) et (b)). Ce dernier est composé par trois relaxations en plus de l'effet de la conductivité. Deux relaxations sont masquées par l'effet de la conductivité dans le spectre de ε'' .

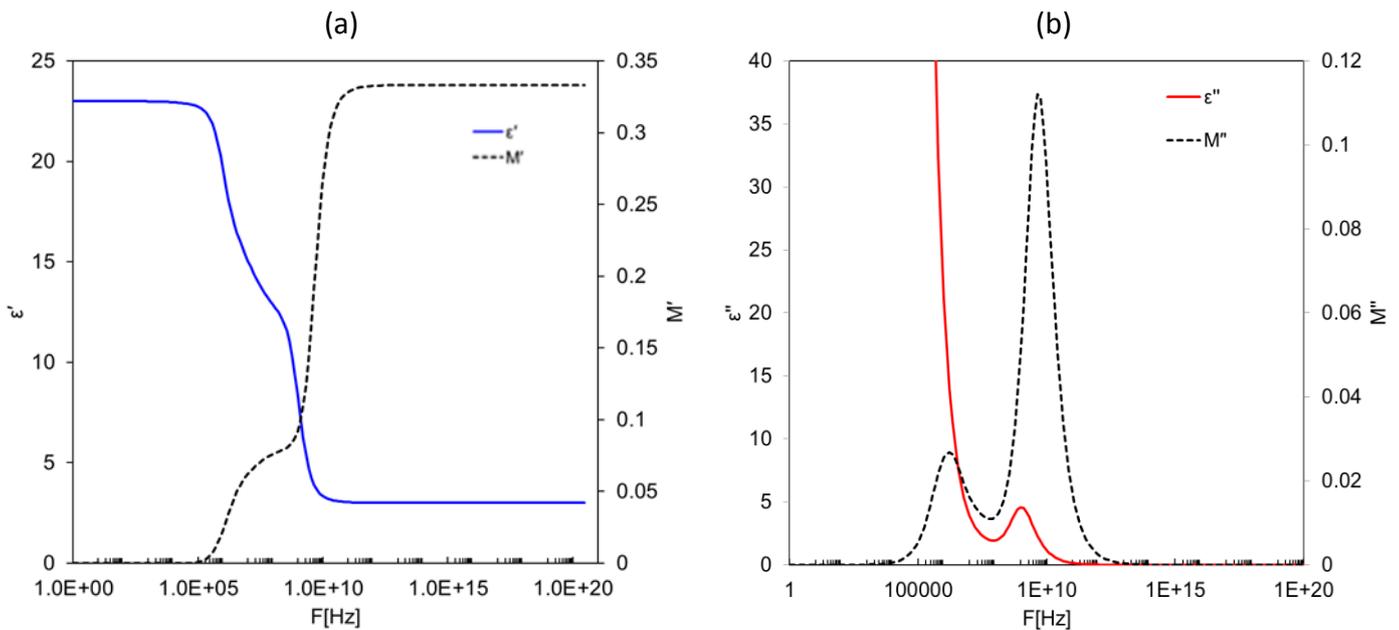


Figure 28 : Effet de la conductivité : Inverse de la permittivité diélectrique (spectre synthétique)

Le spectre de $M'(f)$ montre que la visualisation et la détection des phénomènes de relaxations (points d'inflexions) est possible de la même façon que le spectre de $\varepsilon'(f)$.

D'autre part, nous remarquons une transformation de l'effet de la conductivité DC (loi puissance) dans le cas où la variation de $\varepsilon''(f)$ présente un pic dans le spectre de $M''(f)$. Une deuxième remarque que nous pouvons tirer du spectre de $M''(f)$ est le fait que les relaxations masquées dans le spectre de $\varepsilon''(f)$ restent aussi invisibles en passant à une représentation en IPC.

7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents modèles qui peuvent être utilisés pour décrire la permittivité diélectrique d'un matériau humide. Il existe deux approches différentes qui sont utilisées : les lois de mélange ou les modèles phénoménologiques.

La deuxième famille décrit non seulement les composants d'un milieu humide mais aussi les interactions et les différentes liaisons de l'eau avec la matrice solide.

En plus, nous avons montré la problématique de l'identification de l'eau liée qui peut être « invisible » dans le spectre diélectrique en raison de la conductivité.

Dans les travaux de cette thèse nous avons essayé de diagnostiquer cette problématique en utilisant une approche qui combine la modélisation du spectre diélectrique du matériau humide avec la méthode thermo-coulométrique.

Afin de mesurer la permittivité diélectrique complexe sur une large bande de fréquence, plusieurs méthodes sont citées dans la littérature. Elles sont présentées dans la section suivante avec la technologie des cellules développées.

Partie 2 : Développement et validation métrologique des instruments de mesure de la permittivité diélectrique

Chapitre III. Mesure avec l'Analyseur vectoriel de réseau et estimation des incertitudes	56
1. Introduction	56
2. Mesure des paramètres S	56
a. Définition des paramètres S	57
b. Erreurs de mesure des paramètres S	58
c. Modèle d'erreurs	59
3. Étalonnage du VNA	61
a. Étalons coaxiaux du VNA	62
b. Technique SOLT pour étalonner le VNA	64
4. Notion d'incertitude pour une quantité réelle	65
a. Définition de l'incertitude	65
b. Analyse du processus de mesure	66
c. Type d'incertitude	67
d. Propagation des incertitudes	68
5. Estimation des incertitudes des paramètres S	69
a. Incertitude type B	69
b. NIST Microwave Uncertainty Framework	70
c. Diagramme de propagation des incertitudes	70
d. Paramètres d'entrées et incertitudes	71
e. Étude de sensibilité	72
f. Exemple d'incertitude de paramètre S ₁₁	72
6. Conclusion	73
Chapitre IV. Cellule capacitive : caractérisation et estimation d'erreur	74
1. Introduction	74
2. Choix de la méthode de mesure	74
a. Analyse du besoin	74
b. Méthode de capacité à plaques parallèles	74
c. Cellule capacitive développée	75
3. Principe de mesure avec la cellule capacitive	77
a. Modèle électrique d'un échantillon	77
b. Effet de bord	78

c.	Modèle électrique complet	78
d.	Protocole expérimental	80
4.	Étalonnage de la cellule capacitive	81
a.	Contrôle et mesure de la température	81
b.	Calcul des paramètres parasites	82
5.	Validation de la méthode à partir les liquides	85
a.	Héptan-1-ol à 20°C	85
b.	Octanol	86
c.	Limite en fréquence	86
d.	Effet de la température	87
6.	Validation de la méthode avec les solides	88
a.	Polytétrafluoroéthylène (PTFE)	88
b.	Polychlorure de vinyle (PVC)	90
7.	Bilan d'incertitudes de mesure de la permittivité diélectrique complexe avec la cellule capacitive	91
a.	Analyse de la procédure de mesure	91
b.	Diagramme d'Ishikawa (5M)	91
8.	Exemple de l'estimation des incertitudes	95
9.	Conclusion	97
	Chapitre V. Cellule coaxiale : caractérisation et estimation d'erreur	99
1.	Introduction	99
2.	États de l'art des méthodes de mesure	99
a.	Méthode de la cavité résonante	99
b.	Méthode de mesure en espace libre	100
c.	Méthode de mesure basée sur les lignes de transmission	100
3.	Choix de la méthode de mesure	101
a.	Analyse du besoin	101
b.	Cellule développée au CETIAT	102
4.	Principe de mesure avec la cellule coaxiale	103
a.	Méthode EpsiMu®	103
b.	Méthode SOLT pour mesurer la permittivité diélectrique	105
5.	Étalonnage de la cellule coaxiale	108
6.	Validation de la méthode avec les liquides	109
7.	Validation de la méthode avec les solides	111
8.	Conclusion	112

Chapitre III. Mesure avec l'Analyseur vectoriel de réseau et estimation des incertitudes

1. Introduction

Pour mesurer la permittivité diélectrique complexe dans une large gamme de fréquence, l'instrument utilisé dans les travaux de cette thèse est l'analyseur de réseau vectoriel (VNA : « *Vector Network Analyzer* »).

Le VNA reste aujourd'hui l'instrument le plus utilisé pour mesurer les paramètres électriques pour les systèmes passifs ou actifs surtout lorsqu'il s'agit des besoins de caractérisation multi fréquentielle ou large bande. C'est le cas pour la caractérisation diélectrique des matériaux, dans les mesures avec des antennes pour les applications radar, ou pour les réglages d'impédances d'entrée des applicateurs utilisés pour les applications industrielles de chauffage par pertes diélectriques.

La croissance d'utilisation de cet instrument est due à son efficacité et à sa précision. Cette efficacité n'est garantie qu'avec une bonne manipulation et des connaissances nécessaires sur le fonctionnement du VNA. Ce dernier permet de fonctionner avec plusieurs modes de mesures (réflexion, transmission ou les deux à la fois) et demande des manipulations récurrentes qui peuvent être généralement réalisées avec des erreurs.

Ces erreurs peuvent être dues aussi au VNA lui-même, à la qualité des câbles et des connecteurs utilisés

Dans ce chapitre, nous aborderont le fonctionnement de l'analyseur de réseau vectoriel ainsi que la méthode d'estimations des incertitudes sur les paramètres S qui sont les mesurables du VNA.

2. Mesure des paramètres S

Afin de caractériser un « Dispositif Sous Test (DST) », l'analyseur de réseau envoie un signal sinusoïdal, généré par sa source interne, vers le DST, puis mesure le signal de réponse renvoyé par le DST. Ce signal de réponse présente des modifications en termes d'amplitude et/ou de phase et dans les cas où le DST présente des éléments actifs non linéaires, le signal de réponse ne sera plus de type sinusoïdal.

En effet, selon la capacité de mesure, nous trouvons deux grandes familles d'analyseurs de réseaux :

- Les analyseurs de réseau dit « scalaires », qui permettent de mesurer uniquement l'amplitude entre les deux signaux transmis et réfléchit par le DST.
- Les analyseurs de réseau dit « vectoriels », qui permettent de mesurer à la fois la différence d'amplitude et de phase. Cette différence, est mesurée pour plusieurs signaux générés avec différentes fréquences.

a. Définition des paramètres S

Le VNA permet de caractériser les DST avec un seul port, deux ports ou avec multiports. Dans le cadre cette thèse, nous utilisons le VNA avec une configuration 1-port et 2-ports (voir Figure 29).

Prenons le cas d'une mesure deux ports, les signaux (ondes) générés par le port i (1 ou 2) seront notés a_i , les signaux mesurés par le même port b_i .

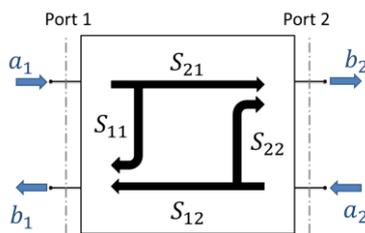


Figure 29 : Dispositif sous test de deux ports : paramètres S

Les ondes incidentes et réfléchies sont représentées mathématiquement par les paramètres S. En effet, les paramètres S sont décrits par l'équation matricielle ci-après :

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} \quad (35)$$

Ce qui donne le système d'équations pour les deux signaux mesurés (b_1 et b_2) ci-dessous :

$$\begin{cases} b_1 = S_{11}a_1 + a_2S_{12} \\ b_2 = S_{21}a_1 + a_2S_{22} \end{cases} \quad (36)$$

Pour caractériser un DST, il suffit d'envoyer un seul signal entre les deux ports. Les quatre paramètres sont calculés en deux étapes :

- **Étape 1** : sens direct ($a_2 = 0$)
 - $S_{11} = \frac{b_1}{a_1}$: représente le coefficient de réflexion au niveau du port 1
 - $S_{21} = \frac{b_2}{a_1}$: représente le coefficient de transmission du port 1 vers le port 2
- **Étape 2** : sens inverse ($a_1 = 0$)
 - $S_{22} = \frac{b_2}{a_2}$: représente le coefficient de réflexion au niveau du port 2
 - $S_{12} = \frac{b_1}{a_2}$: représente le coefficient de transmission du port 2 vers le port 1

b. Erreurs de mesure des paramètres S

Les erreurs de mesure avec le VNA peuvent être classées sous trois catégories :

- Erreurs systématiques
- Erreurs aléatoires
- Dérive

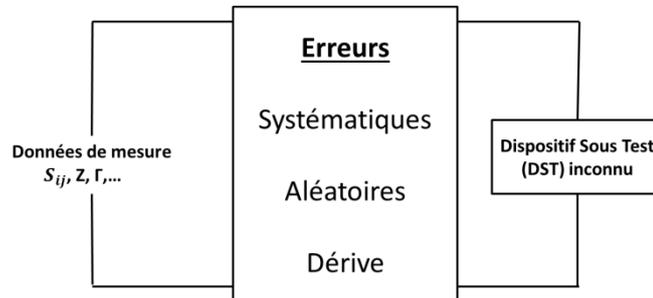


Figure 30 : Types d'erreurs de mesure avec le VNA

i. Erreurs systématiques

Comme les composants internes du VNA sont imparfaits, les mesures réalisées présentent des erreurs répétables dans chaque mesure et qui sont stationnaires (non variables en fonction du temps).

Ces erreurs systématiques peuvent être caractérisées par une procédure d'étalonnage en utilisant des étalons électriques qui sont des DST dont les paramètres S sont bien définis. Pour chaque type de mesure, en réflexion ou en transmission, les erreurs systématiques sont différentes. Ces erreurs et leurs déterminations seront détaillées dans les paragraphes suivants.

ii. Erreurs aléatoires

Comme son nom indique, les erreurs aléatoires ne sont pas prédictibles. En effet, ces erreurs ne sont pas éliminées par la procédure d'étalonnage mais les sources de ces erreurs peuvent être identifiées. On peut donc ainsi minimiser les effets et les inclure dans l'incertitude de mesure.

Les sources des erreurs aléatoires sont :

- Bruit bas-niveau : causé par la chaîne de mesure.
- Bruit haut-niveau : causé par l'oscillateur local (LO) du VNA qui produit une erreur dans la phase mesurée.
- Erreur de répétabilité du commutateur du VNA.
- Erreur de répétabilité du connecteur.
- La stabilité du câble.

Afin de limiter ces erreurs, nous réalisons dix acquittions pour obtenir une valeur moyenne pour chaque mesure. En plus, nous utilisons une clé dynamométrique qui permet d'avoir un même serrage au niveau des connecteurs.

iii. Dérive

Les erreurs de dérive sont dues à la performance du VNA qui dégrade en fonction de temps dont le facteur principal est la température et le réchauffement de l'appareil après une période de fonctionnement. Ce phénomène génère une modification des caractéristiques des composants (résistances, capacités, ...). Ces erreurs peuvent être minimisées par un réétalonnage du VNA.

c. Modèle d'erreurs

i. Modèle d'erreurs systématiques (1 port)

Pour réaliser des mesures en réflexion avec le VNA, la première étape consiste à corriger les erreurs systématiques avant chaque mesure.

Dans le cas de mesure en réflexion, uniquement avec un seul port (port 1 ou 2), le modèle des erreurs du VNA peut être représenté par trois termes d'erreurs complexes :

- E_D^* : Directivité
- E_M^* : Désadaptation de la source
- E_T^* : Réponse fréquentielle en réflexion

Le facteur de réflexion mesuré sans corriger ces termes d'erreurs s'écrit comme le rapport entre la tension réfléchi, b_0 , et la tension envoyée, a_0 :

$$\Gamma_m^* = S_{11,m}^* = \frac{b_0}{a_0} \quad (37)$$

Pour avoir la valeur de facteur de réflexion réelle de la charge au niveau de plan de mesure au bout du câble, la détermination de ces trois termes d'erreurs est indispensable avant chaque mesure.

L'étape d'étalonnage ou de mesure en réflexion est représentée par une seule équation (équation 31) :

$$\Gamma^* = S_{11}^* = \frac{b_1}{a_1} = \frac{\Gamma_m^* - E_D^*}{E_M^*(\Gamma_m^* - E_D^*) + E_T^*} \quad (38)$$

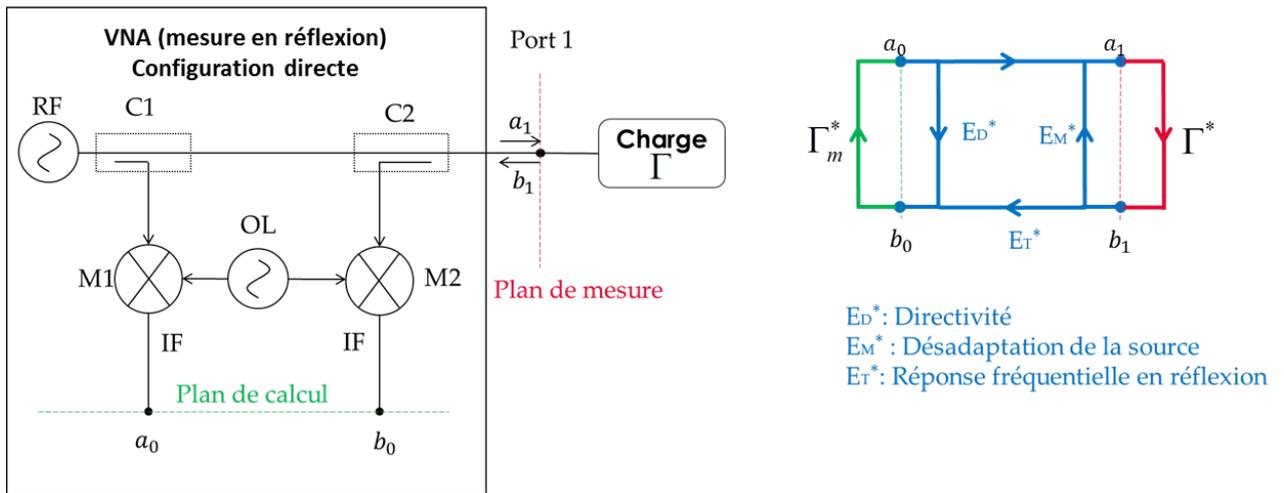


Figure 31 : (a) Configuration 1 port, (b) Modèle d'erreurs du VNA (mesure en réflexion)

ii. **Modèle d'erreurs systématiques (2 port) : transmission/réflexion**

Le modèle conventionnel des erreurs systématiques du VNA avec deux ports est composé par 12 termes d'erreurs. Ces 12 termes sont issus d'une configuration symétrique du VNA composée par une seule source et d'un commutateur entre les deux ports (voir la figure x). Ce qui donne 6 termes d'erreurs pour chaque sens de mesure :

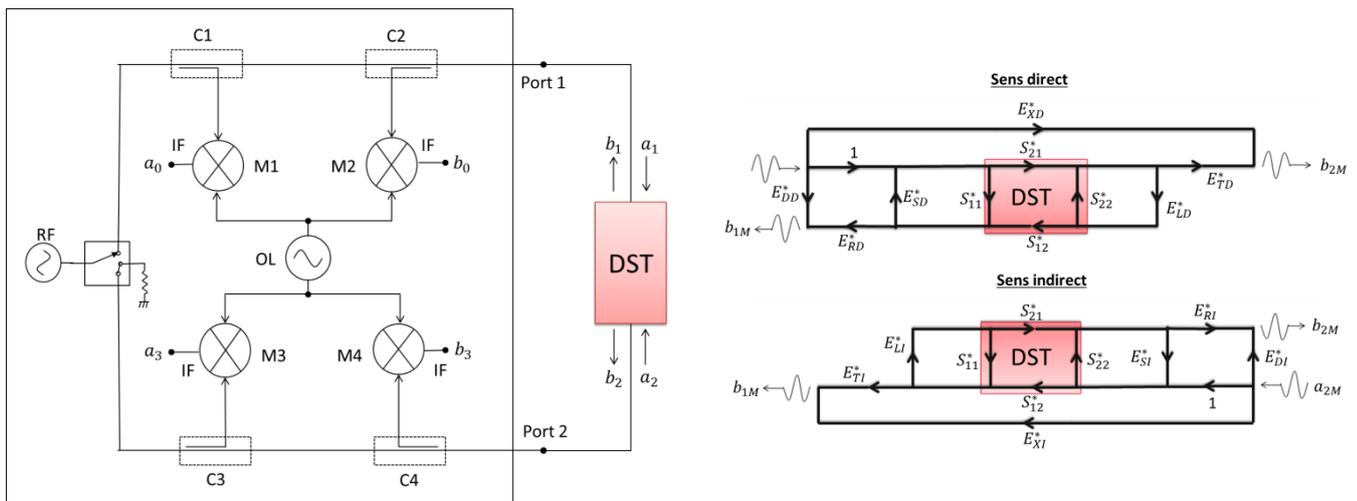


Figure 32 : (a) Configuration deux ports, (b) Diagramme de fluence pour la mesure direct et inverse du VNA en mode deux ports

Tableau 5 : Termes d'erreurs du VNA (modèle de 12 termes)

Types de mesure	Type d'erreurs	Sens direct : du port 1 vers le port 2	Sens inverse : du port 2 vers le port 1
Mesure en réflexion	Directivité	E_{DD}^*	E_{DI}^*
	Désadaptation de la source	E_{SD}^*	E_{SI}^*
	Réponse fréquentielle en réflexion	E_{RD}^*	E_{RI}^*
Mesure en transmission	Diaphonie	E_{XD}^*	E_{XI}^*
	Désadaptation de charge	E_{LD}^*	E_{LI}^*
	Réponse fréquentielle en transmission	E_{TD}^*	E_{TI}^*

Afin d'éliminer ces erreurs, les paramètres $[S_{ij}^*]$ calculés par l'analyseur de réseau sont reliés avec les paramètres $[S_{ij,M}^*]$ mesurés (incluant ces erreurs) avec les quatre équations ci-dessous :

$$S_{11}^* = \frac{\left\{ \left(\frac{S_{11,M}^* - E_{DD}^*}{E_{RD}^*} \right) \left[1 + \left(\frac{S_{22,M}^* - E_{DI}^*}{E_{RI}^*} \right) E_{SI}^* \right] \right\} - \left[\left(\frac{S_{21,M}^* - E_{XD}^*}{E_{TD}^*} \right) \left(\frac{S_{12,M}^* - E_{XI}^*}{E_{TI}^*} \right) E_{LD}^* \right]}{\left[1 + \left(\frac{S_{11,M}^* - E_{DD}^*}{E_{RD}^*} \right) E_{SD}^* \right] \left[1 + \left(\frac{S_{22,M}^* - E_{DI}^*}{E_{RI}^*} \right) E_{SI}^* \right] - \left[\left(\frac{S_{21,M}^* - E_{XD}^*}{E_{TD}^*} \right) \left(\frac{S_{12,M}^* - E_{XI}^*}{E_{TI}^*} \right) E_{LD}^* E_{LI}^* \right]} \quad (39)$$

$$S_{22}^* = \frac{\left\{ \left(\frac{S_{22,M}^* - E_{DI}^*}{E_{RI}^*} \right) \left[1 + \left(\frac{S_{11,M}^* - E_{DD}^*}{E_{RD}^*} \right) E_{SD}^* \right] \right\} - \left[\left(\frac{S_{21,M}^* - E_{XD}^*}{E_{TD}^*} \right) \left(\frac{S_{12,M}^* - E_{XI}^*}{E_{TI}^*} \right) E_{LD}^* \right]}{\left[1 + \left(\frac{S_{11,M}^* - E_{DD}^*}{E_{RD}^*} \right) E_{SD}^* \right] \left[1 + \left(\frac{S_{22,M}^* - E_{DI}^*}{E_{RI}^*} \right) E_{SI}^* \right] - \left[\left(\frac{S_{21,M}^* - E_{XD}^*}{E_{TD}^*} \right) \left(\frac{S_{12,M}^* - E_{XI}^*}{E_{TI}^*} \right) E_{LD}^* E_{LI}^* \right]} \quad (40)$$

$$S_{21}^* = \frac{\left\{ \left(\frac{S_{22,M}^* - E_{DI}^*}{E_{RI}^*} \right) [E_{SI}^* - E_{LD}^*] \right\} \left(\frac{S_{21,M}^* - E_{XD}^*}{E_{TD}^*} \right)}{\left[1 + \left(\frac{S_{11,M}^* - E_{DD}^*}{E_{RD}^*} \right) E_{SD}^* \right] \left[1 + \left(\frac{S_{22,M}^* - E_{DI}^*}{E_{RI}^*} \right) E_{SI}^* \right] - \left[\left(\frac{S_{21,M}^* - E_{XD}^*}{E_{TD}^*} \right) \left(\frac{S_{12,M}^* - E_{XI}^*}{E_{TI}^*} \right) E_{LD}^* E_{LI}^* \right]} \quad (41)$$

$$S_{12}^* = \frac{\left\{ 1 + \left(\frac{S_{11,M}^* - E_{DD}^*}{E_{RD}^*} \right) [E_{SD}^* - E_{LI}^*] \right\} \left(\frac{S_{21,M}^* - E_{XI}^*}{E_{TI}^*} \right)}{\left[1 + \left(\frac{S_{11,M}^* - E_{DD}^*}{E_{RD}^*} \right) E_{SD}^* \right] \left[1 + \left(\frac{S_{22,M}^* - E_{DI}^*}{E_{RI}^*} \right) E_{SI}^* \right] - \left[\left(\frac{S_{21,M}^* - E_{XD}^*}{E_{TD}^*} \right) \left(\frac{S_{12,M}^* - E_{XI}^*}{E_{TI}^*} \right) E_{LD}^* E_{LI}^* \right]} \quad (42)$$

Sans aucune dépendance entre ces 12 termes d'erreurs, leur détermination nécessite 6 mesures dans chaque direction. Dans les nouveaux VNA, la diaphonie (*crosstalk*) est négligée dans les deux sens ce qui réduit le nombre des termes à 10.

3. Étalonnage du VNA

Pour déterminer les termes d'erreurs systématiques du VNA, il est indispensable de réaliser une étape d'étalonnage avant de commencer la mesure.

En effet, le VNA peut être considéré comme un système (voir la Figure 33) dont les paramètres d'entrées sont les paramètres S théoriques et les sorties sont les paramètres S mesurés du dispositif sous le test [34, pp. 30–36].

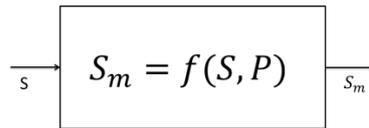


Figure 33 : Représentation de l'opération de mesure avec le VNA

L'objectif de la procédure d'étalonnage du VNA consiste à calculer les paramètres d'erreurs systématiques qui sont regroupés dans le vecteur P. Cette procédure devient complexe mathématiquement lorsque le nombre des ports du VNA augmente. Pour cette raison, la procédure d'étalonnage nécessite des combinaisons des étalons de réflexion (1 port) et/ou de transmission (2 ports). Parmi les étalons de réflexion, il y a le court-circuit, le circuit ouvert et la charge adaptée. D'autre part, les étalons de transmission sont basés sur les lignes de transmission. La fabrication des étalons peut se faire sur la base de lignes coaxiales, de guides d'ondes ou avec la technologie planaire pour les mesures sous pointe. Dans cette étude, nous utiliseront les étalons coaxiaux fournis avec l'appareil qui de la marque ANRITSU MS2038C.

a. Étalons coaxiaux du VNA

i. Court-circuit (CC)

Dans la configuration coaxiale, l'étalon court-circuit est composé par une partie d'une ligne coaxiale « offset » avec une impédance caractéristique égale à celle utilisée par le VNA (généralement 50Ω) terminée avec un plan de court-circuit. Le modèle électrique du circuit ouvert est représenté par une inductance qui varie en fonction de la fréquence selon un modèle polynomial dont les paramètres sont des inductances élémentaires.

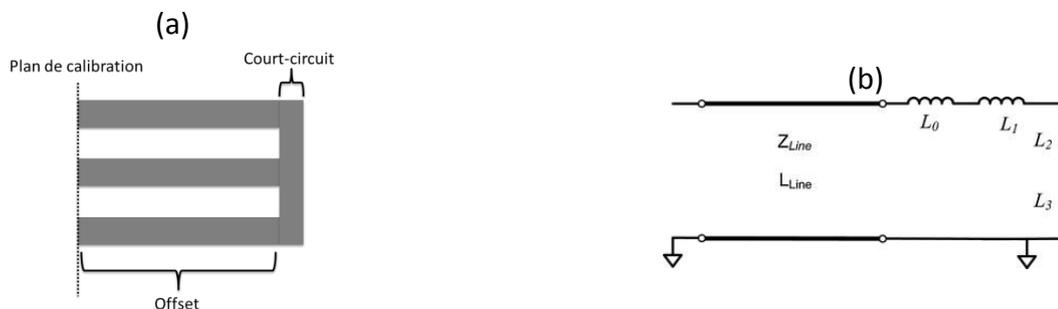


Figure 34 : (a) Étalon coaxiale court-circuit, (b) modèle électrique

ii. Circuit ouvert

L'étalon circuit ouvert est composé par un tronçon de ligne coaxiale qui est ouvert à la fin. Comme le cas du court-circuit, le circuit ouvert n'est pas idéal et il est modélisé par une capacité variable en fonction de la fréquence et dont les paramètres sont des capacités élémentaires qui représentent les effets du bord. Ces paramètres, C_i , sont calculés pour chaque étalon et ces coefficients sont généralement limités en termes de fréquences et ils doivent être recalculés si la bande de fonctionnement n'est pas la même d'une mesure à l'autre.

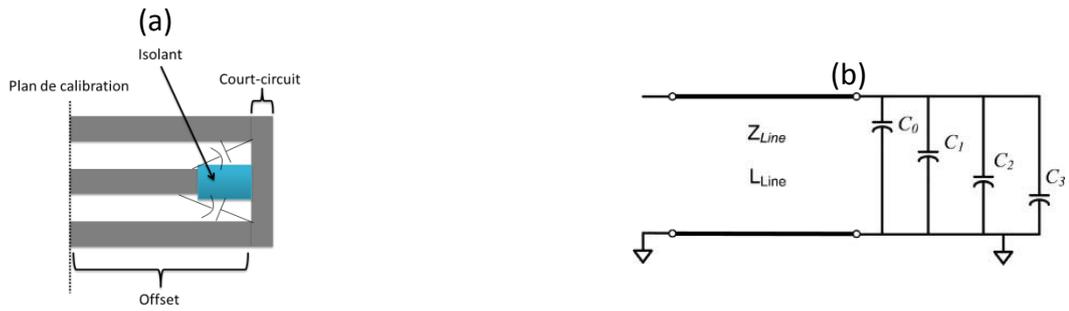


Figure 35 : (a) Étalon coaxiale circuit ouvert, (b) modèle électrique

iii. Charge adaptée

L'étalon charge adaptée est généralement l'élément le plus difficile à fabriquer. En effet, les imperfections dans la fabrication de la charge adaptée introduisent à la fois une erreur dans les différents 12 termes d'erreurs systématique. En plus, l'effet d'une légère désadaptation de la charge, qui est généralement égale à 50Ω , introduit une augmentation d'erreur en fonction de la fréquence. La valeur de la résistance est donnée par le constructeur et dans la majorité des VNA il n'y a pas un moyen de modifier cette valeur.

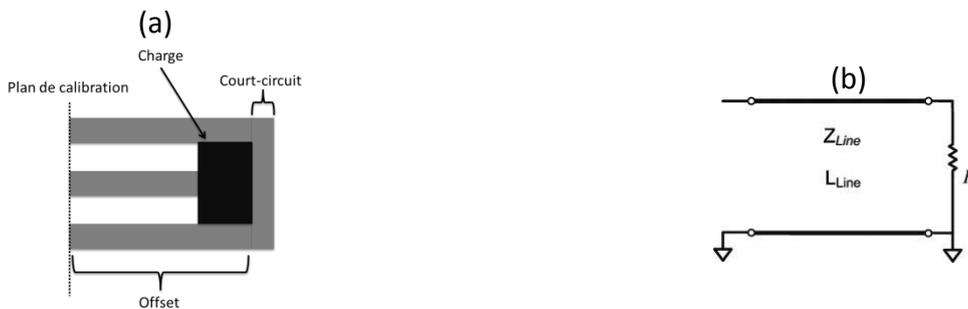


Figure 36 : Étalon coaxiale charge adaptée, modèle électrique

iv. Ligne de transmission

Les lignes de transmission sont les étalons utilisés pour calculer les paramètres d'erreurs en transmission. Une ligne de transmission peut être modélisée par un quadripôle symétrique en termes de réflexion $S_{11} = S_{22}$ et réciproque en termes de transmission $S_{12} = S_{21}$. Dans le cas des étalons, la ligne est fabriquée avec les dimensions coaxiales qui donnent une valeur d'impédance le plus proche de l'impédance du VNA (50Ω). En effet, les deux coefficients de réflexions sont nuls et les coefficients de transmissions s'écrivent avec la formule suivante :

$$S_{12} = S_{21} = e^{-(\alpha + j\beta)L} \quad (43)$$

Avec :

- L : représente la longueur de la ligne,
- α : représente l'atténuation de la ligne,
- β : représente la constante de phase.

v. « Thru » ou connexion directe

Dans le cas où la connexion peut être directe entre les deux terminaisons du câble, l'étalon utilisé peut-être effectif et considéré comme une ligne de transmission de longueur nulle. Cet étalon est appelé « Thru », dont les paramètres électriques sont les plus simples : $S_{11} = S_{22} = 0$ et $S_{12} = S_{21} = 1$.

b. Technique SOLT pour étalonner le VNA

i. Étalonage pour les mesures en réflexion : 1 port

Afin de déterminer les trois termes d'erreurs complexes dans l'équation précédente 31, trois charges avec des facteurs de réflexions connus seront utilisées.

Les trois charges utilisées sont le court-circuit (Short), le circuit ouvert (Open) et la charge adaptée (Load). Les coefficients de réflexion théoriques peuvent être écrits en fonction des paramètres décrits précédemment (voir l'illustration dans la Figure 37).

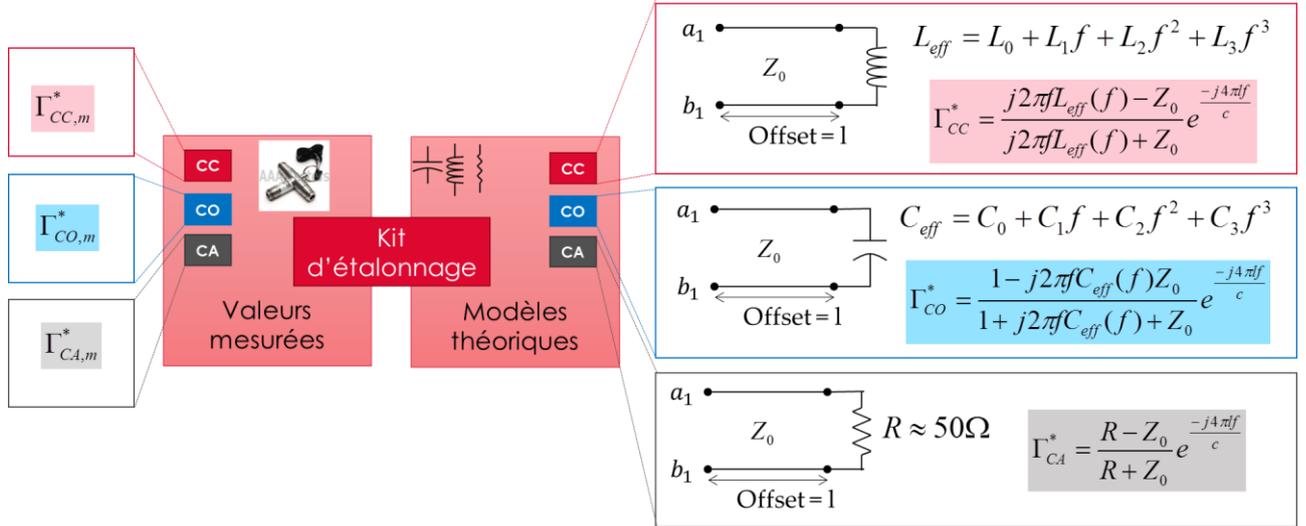


Figure 37 : Illustration de kit d'étalonnage de type SOLT

En utilisant ces trois étalons, nous pouvons résoudre l'équation (38) en présentant l'ensemble des mesures et des modèles dans le système matriciel suivant :

$$\begin{bmatrix} \Gamma_{CC}^* & 1 & -\Gamma_{CC,m}^* \Gamma_{CC}^* \\ \Gamma_{CO}^* & 1 & -\Gamma_{CO,m}^* \Gamma_{CO}^* \\ \Gamma_{CA}^* & 1 & -\Gamma_{CA,m}^* \Gamma_{CA}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Gamma_{CC,m}^* \\ \Gamma_{CO,m}^* \\ \Gamma_{CA,m}^* \end{bmatrix} \quad (44)$$

$$\begin{cases} E_D^* = B \\ E_M^* = -C \\ E_T^* = A - BC \end{cases} \quad (45)$$

4. Notion d'incertitude pour une quantité réelle

a. Définition de l'incertitude

Comme adopté dans le Vocabulaire International de Métrologie (VIM 2012)[35], le terme d'incertitude de mesure est défini comme « Un paramètre non négatif qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées à un mesurande, à partir des informations utilisées ».

Généralement, le mesurande Y est issu d'un ensemble des paramètres X_1, X_2, \dots, X_N à travers une fonction relationnelle f qui décrit un modèle de mesure :

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (46)$$

Ces grandeurs X_1, X_2, \dots, X_N peuvent elles-mêmes être issues d'un autre processus de mesure ou des paramètres calculés. Ce qui rend dans plusieurs cas, la détermination exacte de la fonction relationnelle f impossible.

Selon le Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM 2008) [36], l'incertitude de mesure d'une quantité réelle est définie comme un intervalle.

Le résultat de mesure est considéré comme « situer entre le maximum et le minimum de l'intervalle d'incertitude ». La moitié de l'intervalle est appelé « incertitude élargie » qui est exprimée dans l'équation ci-après :

$$U_y = k_p u(y) \quad (47)$$

Avec :

- p correspond à la probabilité de couverture inférieure à 1,
- k_p représente le facteur d'élargissement supérieur à 1,
- $u(y)$ est l'incertitude-type composée issue de différents incertitudes-types individuelles (écart type) associées aux grandeurs d'entrée dans un modèle de mesure.

i. Probabilité de couverture

La probabilité de couverture, p , décrit un niveau de confiance du résultat mesuré. Elle est toujours inférieure à 1 et dans le cas de l'estimation d'incertitude, elle est exprimée en pourcentage. Une loi de densité de probabilité du mesurande doit être estimée au préalable, comme par exemple la loi normale (voir Figure 38). D'autres distributions sont utilisées comme la distribution rectangulaire, triangulaire ou arc sinus mais le choix du type de la distribution reste toujours une estimation.

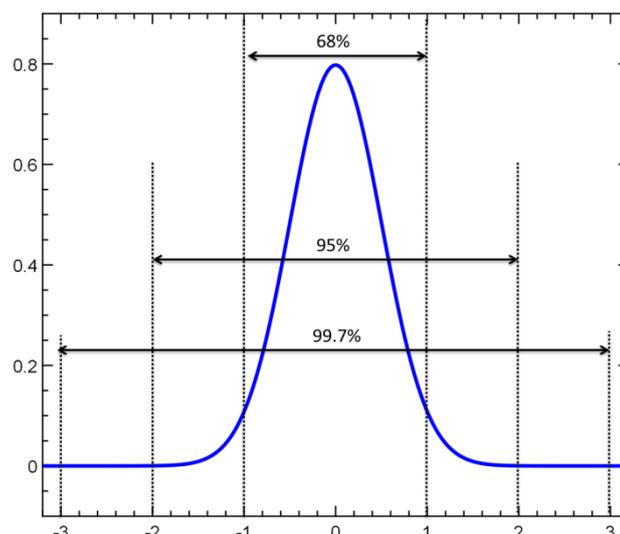


Figure 38 : Densité de probabilité d'une loi normale centrée réduite

ii. Facteur d'élargissement

Comme il est défini dans le GUM 2008 [36], le facteur d'élargissement k_p est un facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude-type composée pour obtenir l'incertitude élargie. Il est choisi sur la base du niveau de confiance p .

Le tableau ci-après présente quelques valeurs possibles de k_p dans le cas des deux distributions, normale et rectangulaire, qui sont les plus utilisées dans le cas pratique.

Tableau 6 : Facteur d'élargissement pour le cas des lois normale et rectangulaire

Loi Normale		Loi rectangulaire	
Probabilité de couverture (%)	Facteur d'élargissement	Probabilité de couverture (%)	Facteur d'élargissement
68.27	1		
90	1.645	57.74	1
95	1.96	95	1.65
95.45	2	99	1.71
99	2.576	100	>1.73
99.73	3		

b. Analyse du processus de mesure

En métrologie, afin d'analyser un processus de mesure, la méthode la plus utilisée est la méthode dite des « 5M » ou « diagramme cause-effet » (voir la Figure 39).

Le principe de cette méthode est de regrouper les différentes sources d'incertitudes sous 5 grandes familles qui sont :

- **Le Milieu** : englobe toutes les interactions possibles entre l'environnement et le processus de mesure. Comme par exemple, la température, l'humidité, le bruit extérieur,...

- **La Méthode** : regroupe les sources d'incertitudes liées à la méthode de calcul et au mode opératoire.
- **Le Matériel** : cette famille contient les instruments, les étalons et tous les matériels utilisés pour avoir les paramètres de calcul du mesurande.
- **La Main d'œuvre** : rassemble les interventions humaines. Elle inclut la répétabilité et la reproductibilité de mesure.
- **La Matière** : c'est l'élément qu'on cherche à mesurer une de ses caractéristiques.

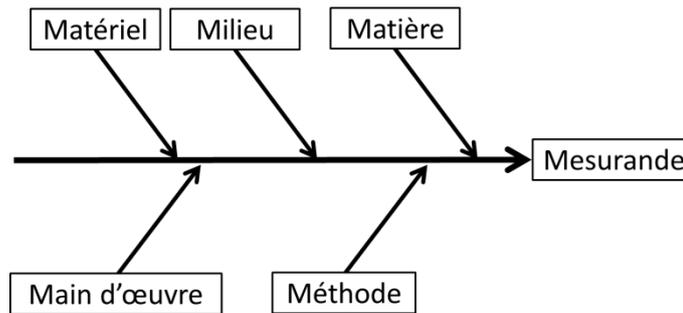


Figure 39 : Diagramme « 5M »

c. Type d'incertitude

i. Incertitude type A

L'incertitude type A est basée sur une analyse statistique d'un ensemble des mesures. Dans le cas où l'entrée x_i est directement mesurable, l'incertitude-type correspond à l'écart-type estimé associé :

$$u(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_{i,j} - \bar{x}_i)^2} \quad (48)$$

Avec :

- n : représente le nombre des mesures de paramètre x_i
- $x_{i,j}$: c'est la mesure numéro j
- $\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{i,j}$: c'est la moyenne de toutes les mesures.

ii. Incertitude type B

L'incertitude type B est évaluée en utilisant des méthodes non-statistiques. Dans le cas où une mesure de l'entrée x_i est impossible, une estimation de l'incertitude est basée sur un choix d'une distribution d'incertitude en se basant sur des informations qui peuvent être extraites des données du constructeur, des certificats d'étalonnages, rapports des anciens résultats.

d. Propagation des incertitudes

L'incertitude-type composée de Y est constituée de l'ensemble des incertitudes des grandeurs X_1, X_2, \dots, X_N dont il existe deux techniques de propager leurs incertitudes à l'incertitude de sortie $u(y)$:

- Approche Analytique basée sur la propagation des variances (GUM [36]).
- Approche numérique basée sur la propagation des distributions (GUM supplément 1 [37]) par la méthode Monte Carlo.

i. Approche Analytique

Selon le GUM [36], l'approche analytique ou la loi de propagation des variances est basée sur l'hypothèse que les incertitudes sont petites par rapport aux grandeurs mesurées et que le modèle soit suffisamment linéaire.

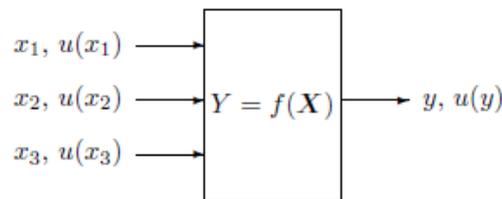


Figure 40 : Illustration de propagation des variances

L'incertitude type-composée du mesurande Y s'écrit dans le cas général comme suit :

$$u(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j)} \quad (49)$$

Tels que :

- $u(x_i)$ correspond à l'incertitude type de x_i l'estimation de composante X_i ,
- $r(x_i, x_j)$ représente le coefficient de corrélation estimé entre les x_i et x_j qui représentent les estimations des grandeurs X_i et X_j ,
- c_i, c_j : représentent les coefficients de sensibilités ou les dérivés partielles et sont calculés comme suit :

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} \quad (50)$$

ii. Approche Numérique : Monte Carlo

Cette approche a été détaillée dans le supplément 1 du GUM [37]. Elle repose sur le principe de propagation des distributions au lieu de propager les variances.

Elle présente l'avantage de l'absence d'hypothèse sur le modèle de la mesure (linéaire ou non) et lorsque les dérivées partielles ne sont pas calculables.

Le résultat final, donné par cette méthode, est une distribution des valeurs de la grandeur de sortie Y à partir des distributions des paramètres d'entrées X_1, X_2, \dots, X_N (voir la Figure

41). Afin d'évaluer la distribution de la sortie Y , un générateur de nombres aléatoires X_i est utilisé.

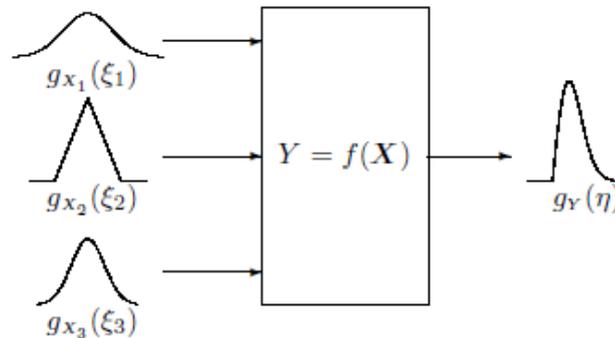


Figure 41 : Illustration de propagation des distributions

5. Estimation des incertitudes des paramètres S

a. Incertitude type B

Comme nous avons expliqué précédemment, l'incertitude d'un paramètre peut être exprimée en se basant sur les données du constructeur qui est dans notre cas « ANRITSU ».

Une première approximation consiste à développer des modèles en fonction des points donnés par la société Anritsu. Les figures (Figure 42 et Figure 43) représentent les modèles utilisés pour estimer l'incertitude du coefficient du réflexion S_{11} .

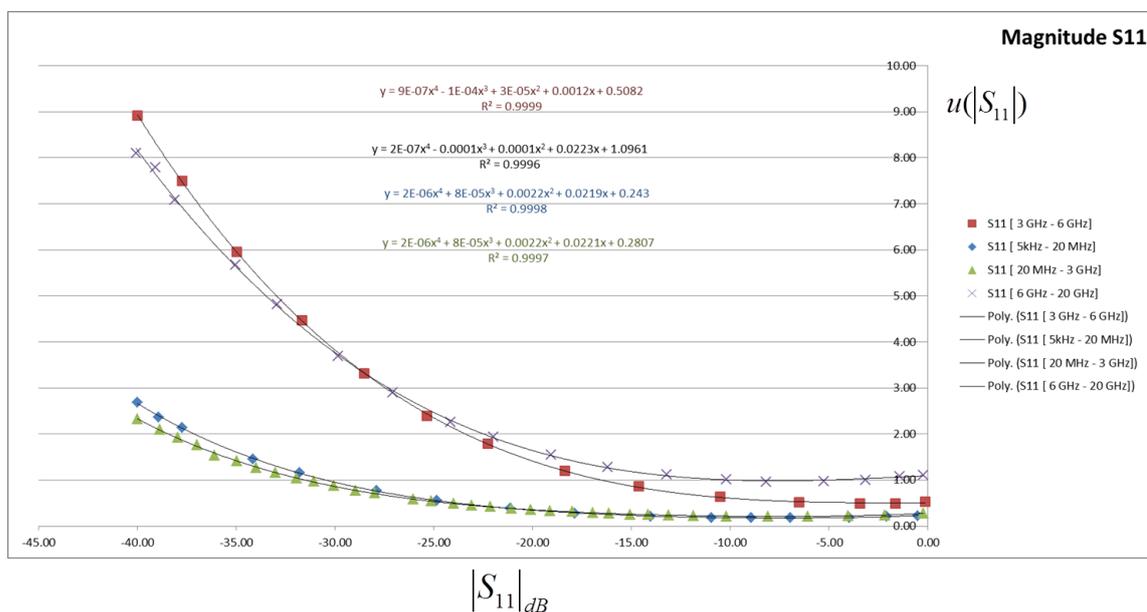


Figure 42 : Incertitude type B S11 : Magnitude

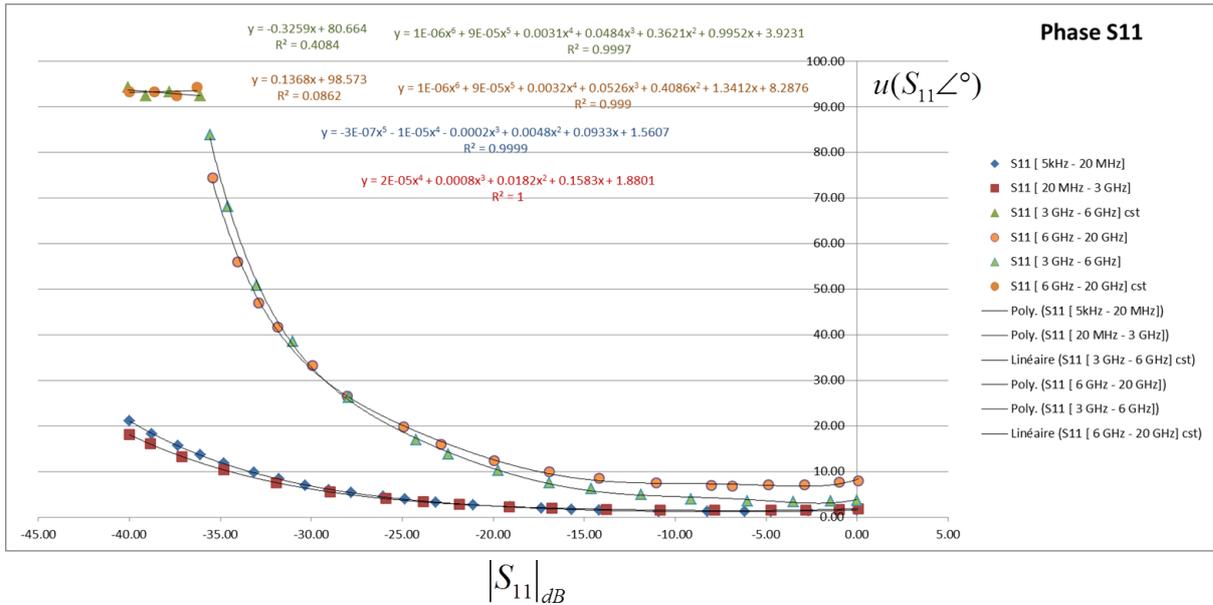


Figure 43 : Incertitude type B S11 : phase

b. NIST Microwave Uncertainty Framework

Afin d'estimer l'incertitude sur les paramètres S, nous utilisons l'outil open source « *NIST Microwave Uncertainty Framework* » développé par le NIST.

Le principe d'estimation des incertitudes par cet outil est basé sur la méthode Monte-Carlo dont les paramètres d'entrées sont déterminés en fonction de la méthode d'étalonnage.

c. Diagramme de propagation des incertitudes

Le processus de mesure avec le VNA est composé par deux étapes essentielles qui sont l'étalonnage et le calcul. Pour déterminer l'ensemble des sources d'incertitudes qui interviennent dans le processus de mesure, nous présentons dans le diagramme de propagation ci-après (Figure 44). Le kit d'étalonnage mécanique qui correspond à l'ensemble des étalons SOLT ou TRL ou n'importe quelles combinaisons des références peut être divisé en deux parties dont la première c'est le modèle théorique et le deuxième la mesure brute.

Différentes sources d'incertitudes interviennent à chaque partie et dont leurs effets se propage au paramètres S du DST finaux.

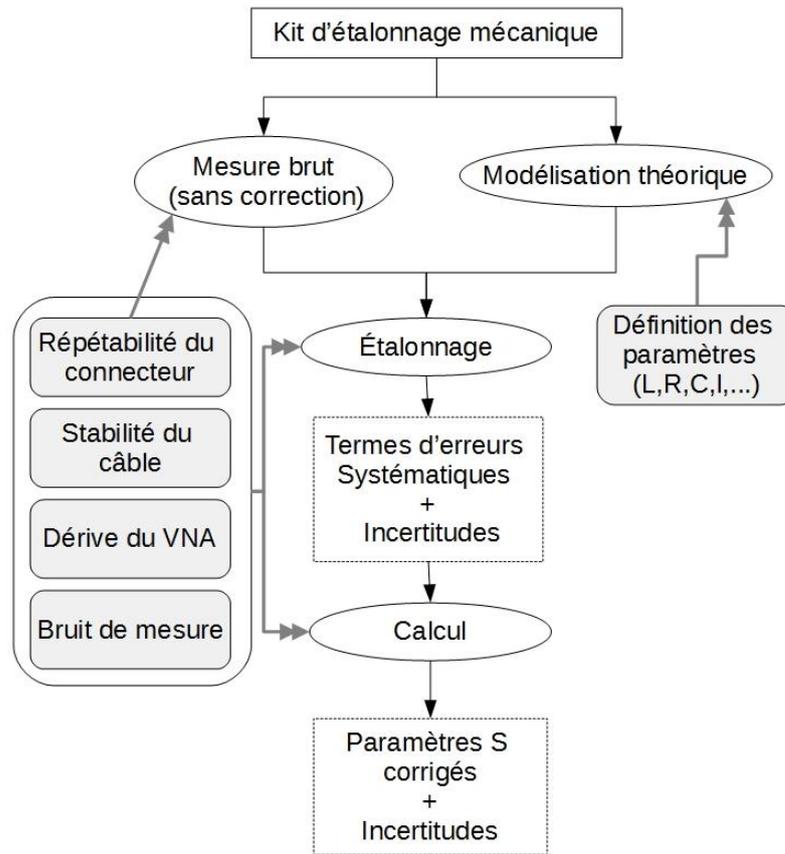


Figure 44 : Diagramme de propagation des incertitudes pour les mesures des paramètres S (les doubles flèches correspondent à l'intervention des sources des incertitudes)

d. Paramètres d'entrées et incertitudes

Afin d'évaluer l'incertitude des paramètres S, nous utilisons dans cette partie les données du constructeur qui est dans notre cas « ANRITSU ». Pour toutes les données, nous affectons des distributions rectangulaires dont la valeur moyenne est celle extraite des documents Anritsu.

Tableau 7 : Paramètres d'entrées au modèle

Nom du variable	Valeur moyenne	Incertitude	Type de la distribution
Inductance du court-circuit	4.2 nH	+/- 1 nH	Rectangulaire
Offset	7.32 mm	+/- 0.005 mm	Rectangulaire
Conductivité du métal	$6.21 \cdot 10^7$	+/- 0	Rectangulaire
Écart de profondeur de broche	13 μm	+/- 20 μm	Rectangulaire
Écart de diamètre de broche	1651 μm	+/- 50 μm	Rectangulaire
Permittivité relative	1.0006	0	--
Diamètre du conducteur interne (type N)	3040 μm	+/- 2.6 μm	Rectangulaire

Diamètre du conducteur externe (type N)	7000 μm	+/- 5.1 μm	Rectangulaire
Résistance de la charge adaptée	50 Ω	+/- 0.3 Ω	Rectangulaire
Capacité du circuit ouvert	6.5 pF	+/- 1 pF	Rectangulaire

e. Étude de sensibilité

Dans le but d'évaluer la sensibilité de mesure en réflexion, nous avons évalué quatre sources d'incertitudes qui sont la longueur d'offset, la valeur de la capacité, l'inductance du court-circuit ainsi que la valeur de l'impédance de la charge adaptée.

Dans la Figure 45, nous présentons les différentes courbes de sensibilité en fonction de la fréquence. L'étude de sensibilité dans le cas d'une charge adaptée montre que le paramètre qui correspond à la capacité correctif du circuit ouvert cause l'effet le plus important sur la valeur du coefficient de réflexion.

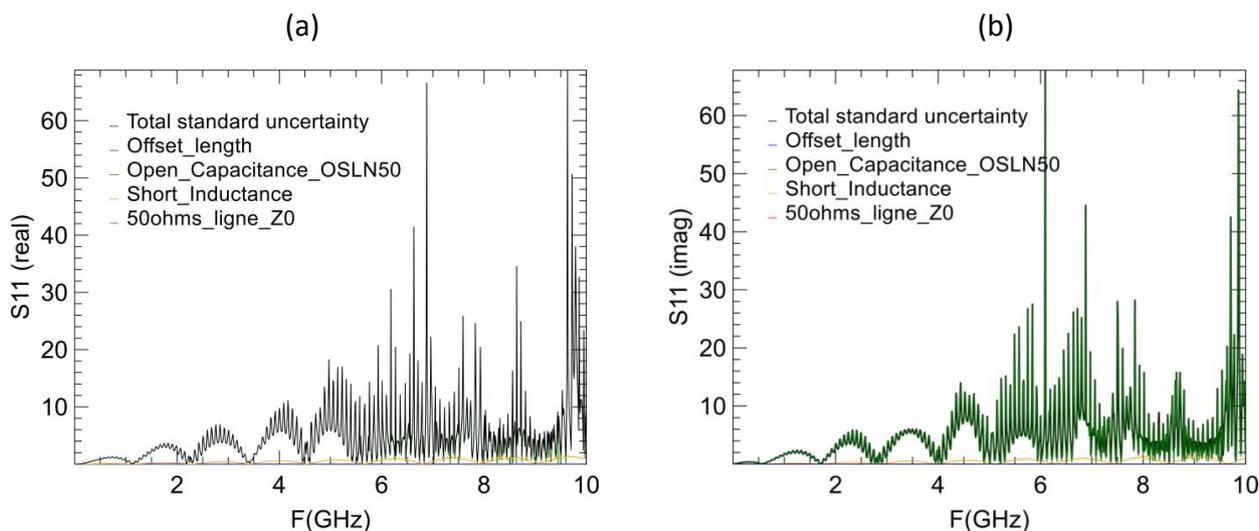


Figure 45 : Étude de sensibilité : cas d'une charge adaptée 50 Ω

f. Exemple d'incertitude de paramètre S11

Suite à l'étude de sensibilité, dans cette partie nous présentons les incertitudes sur le coefficient de réflexion qui varie en fonction de la fréquence. Pour certaines valeurs de fréquences, l'incertitude sur le paramètre S11 de la charge adaptée augmente d'une manière remarquable.

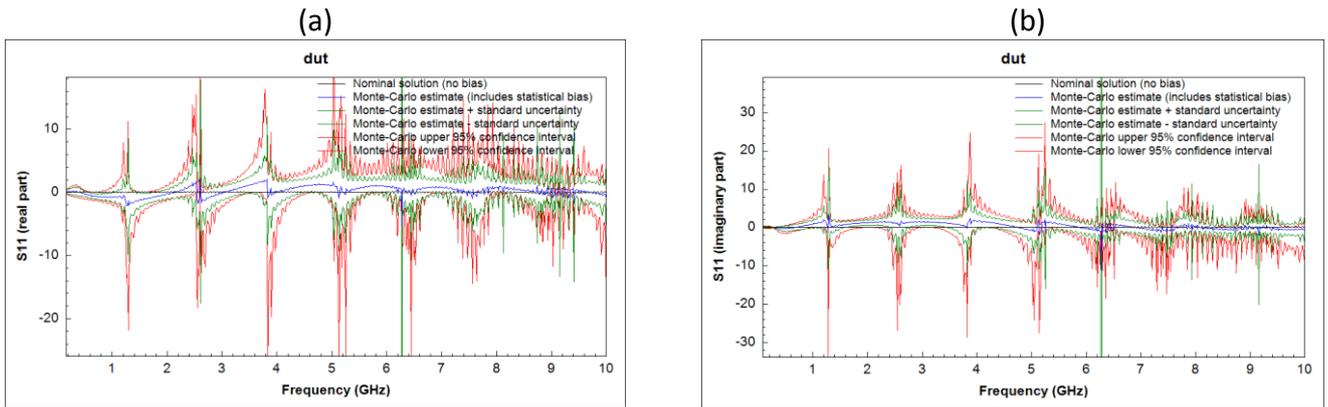


Figure 46 : Incertitude de paramètre S11

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'analyseur de réseau vectoriel (VNA) qui est l'instrument utilisé dans cette étude pour mesurer la permittivité diélectrique.

Les paramètres S mesurés avec le VNA englobent des erreurs qui sont principalement liées aux imperfections du kit d'étalonnage. Les définitions de différentes approches pour évaluer l'incertitude des nombres complexes et réels ont été réalisées dans ce chapitre.

L'exemple étudié ici correspond aux incertitudes de coefficient de réflexion S11 d'une charge adaptée.

Dans les deux chapitres suivants, nous étudierons les différentes cellules développées pour exécuter le travail de cette thèse. Ces structures seront couplées au VNA pour effectuer les travaux de mesure.

Chapitre IV. Cellule capacitive : caractérisation et estimation d'erreur

1. Introduction

Mesurer la permittivité diélectrique complexe en large bande qui regroupe les fréquences RF et Micro-ondes est difficilement réalisable avec une seule technique de mesure. C'est la raison pour laquelle nous avons développé deux cellules :

- Une cellule capacitive pour la bande de fréquences des RF
- Une cellule coaxiale pour la bande de fréquences des MO

Ce chapitre est dédié à la validation métrologique de cette cellule capacitive. Dans la première partie, nous présenterons la méthode développée ainsi que ses avantages. Ensuite, nous détaillerons la technique utilisée ainsi que les résultats de mesure avec quelques matériaux diélectriques de référence.

Une estimation des incertitudes avec cette technique de mesure est présentée à la fin de ce chapitre.

2. Choix de la méthode de mesure

a. Analyse du besoin

Le mesurande est la permittivité diélectrique complexe relative notée $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$. Comme l'objectif de cette étude c'est de mesurer ce paramètre pour des produits humides dans une large bande de fréquence, ce mesurande va correspondre à la permittivité effective $\varepsilon_{eff}^* = \varepsilon_{eff}' - j\varepsilon_{eff}''$ d'un mélange qui va contenir l'eau ainsi qu'une matrice solide.

Pour que ce paramètre soit représentatif de la teneur en eau dans les solides, la taille de l'échantillon mesurée doit être grande. En plus, l'étape de préparation des échantillons humides devra être limitée au maximum afin de garantir une fidélité de représentation de l'échantillon à la teneur en eau.

Comme nous avons expliqué dans le chapitre précédent, les méthodes de mesure de la permittivité diélectrique présentent des limites en termes de fréquence de mesure. Pour ces raisons, la première méthode doit être adaptée aux mesures en basses fréquences.

b. Méthode de capacité à plaques parallèles

La méthode de capacité à plaques parallèles est la plus utilisée pour mesurer la permittivité diélectrique en basse fréquences. La bande de fréquences couverte par cette

méthode est [10 kHz – 100 MHz]. L'échantillon à caractériser est placé entre les armatures de la capacité qui constituent la cellule de mesure (voir la Figure 47).

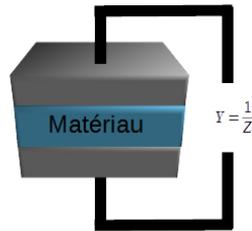


Figure 47 : Capacité à plaques parallèles

Comme expliqué plus loin au paragraphe 3, le principe de cette méthode consiste à mesurer à l'aide d'un VNA, l'admittance équivalente ou l'impédance équivalente de la cellule contenant l'échantillon, qui est donnée par la relation suivante :

$$Y = \frac{1}{Z} = j2\pi fC \quad (51)$$

À partir de la capacité complexe du condensateur contenant l'échantillon C , nous pouvons remonter à la permittivité complexe de matériau entre les armatures par l'équation ci-dessous :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r^* \frac{S}{d} \quad (52)$$

Dans ces expressions, S est l'aire des deux armatures, d est la hauteur de diélectrique, ε_0 la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8.85 * 10^{-12}$ en F/m) et ε_r^* correspond à la permittivité complexe du matériau (diélectrique).

c. Cellule capacitive développée

Les méthodes capacitatives sont communément les méthodes les plus adaptées à la mesure de la permittivité diélectrique dans les basses fréquences [38]. Dans la littérature, la gamme de fréquence d'utilisation de cette méthode varie entre 1 mhz et jusqu'aux 60 MHz [39]. Ce type de cellule a été utilisé pour évaluer l'humidité dans des grains [40] [41] ainsi que dans les bétons [42].

La structure de base de tous ces instruments est composée par une paire d'électrodes parallèles, de forme spécifique (circulaire ou rectangulaire), où l'échantillon doit être mis entre les deux. La présence et la nature de l'échantillon fait varier l'impédance mesurée. Le calcul de la permittivité diélectrique devient possible sur la base des variations relevées.

La configuration choisie est basée sur le modèle présenté dans [10]. Cette cellule est composée en plus des deux électrodes parallèles circulaires, placées dans une cavité métallique close qui joue à la fois le rôle d'une cage de Faraday et assure la liaison de masse.

Pour les besoins d'étalonnage de la cellule, deux configurations ont été développées : la première est adaptée aux solides (Figure 48) et la deuxième adaptée aux liquides (Figure 49). Leurs caractéristiques géométriques sont :

- Deux plaques circulaires de diamètres 120 mm afin d'assurer une bonne représentativité de l'échantillon humide.

- Deux porte échantillons cylindriques destinés aux liquides, fabriqués en quartz dont les dimensions sont les suivantes :
 - Diamètre 60 mm x hauteur 15 mm
 - Diamètre 80 mm x hauteur 15 mm
- Épaisseur maximale de l'échantillon est 30 mm

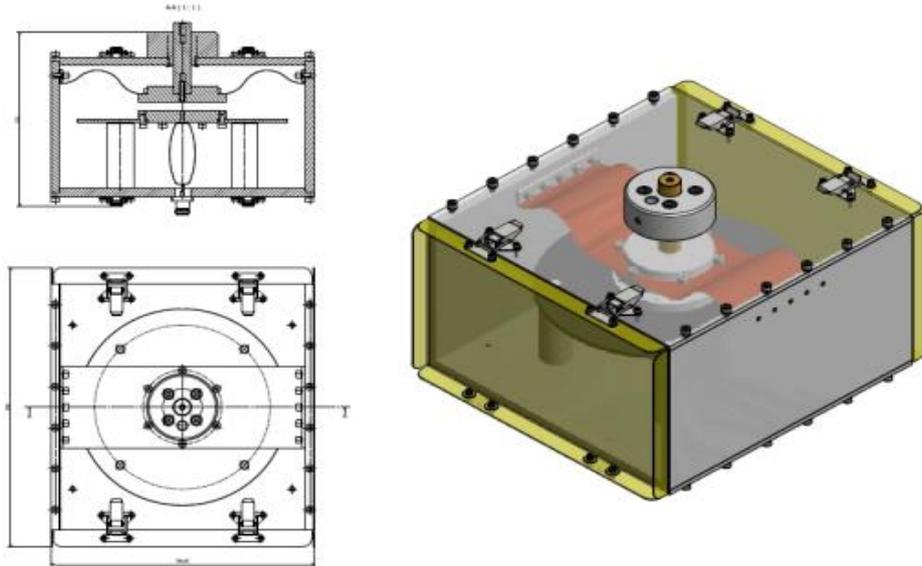


Figure 48 : Représentation de la cellule capacitive destinée à la mesure sur des solides

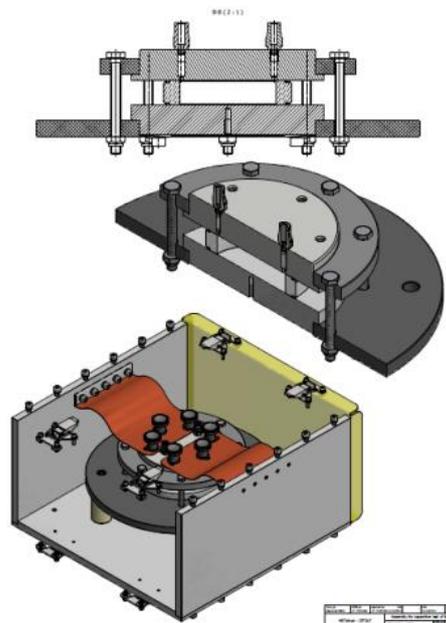


Figure 49 : Représentation de la cellule capacitive destinée à la mesure sur des liquides

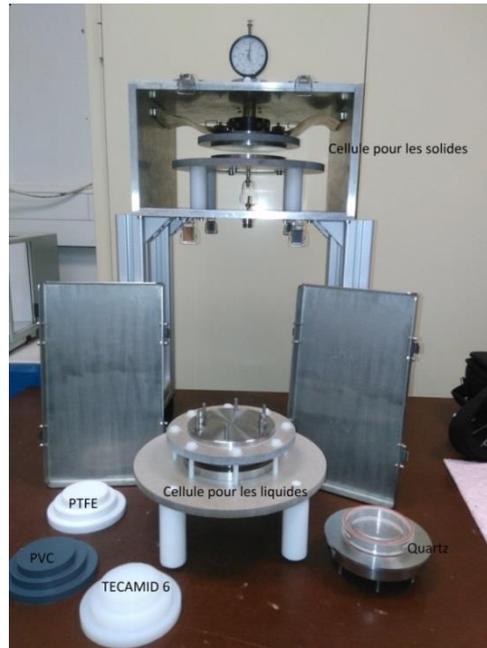


Figure 50 : Photo de la cellule capacitive

3. Principe de mesure avec la cellule capacitive

a. Modèle électrique d'un échantillon

Un échantillon de forme cylindrique et de permittivité diélectrique complexe, ϵ_r^* peut être représentée par un modèle électrique simple (Figure 51) dont les valeurs de la capacité et de la résistance dépendent respectivement de la partie réelle, ϵ_r' et de la partie imaginaire, ϵ_r'' .

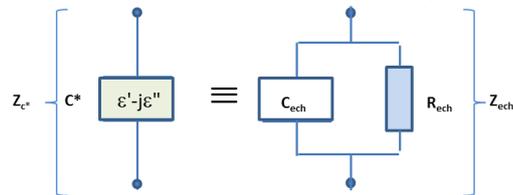


Figure 51 : Modèle électrique d'un échantillon

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (53)$$

$$C_{ech} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r' A_m}{d} \quad (54)$$

$$R_{ech} = \frac{d}{\omega \epsilon_0 \epsilon_r'' A_m} \quad (55)$$

Tels que :

- A_m : la surface de l'échantillon et d est le diamètre de l'échantillon
- ω : fréquence angulaire, $\omega = 2\pi f$ avec f la fréquence en Hz

b. Effet de bord

Plusieurs techniques ont été utilisées pour résoudre la problématique des effets du bord dont les plus connues sont :

- La mesure directe des capacités du bord en utilisant une configuration avec un anneau de garde [43].
- Utiliser des échantillons de diamètres inférieurs à celles des électrodes et considérer que les effets de bord sont constants pour une même épaisseur [10], avec deux mesures l'une à vide et l'autre en présence du matériau. La permittivité complexe peut alors être calculée.

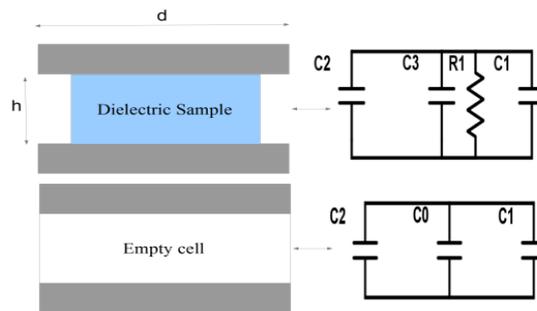


Figure 52 : Modèle électrique de la cellule vide et en charge (effet de bord)

Dans la cellule développée, nous avons choisi la deuxième technique pour sa simplicité. Comme la taille des plaques est largement supérieure à celles décrites dans la littérature, l'hypothèse qui suppose que les effets des bords sont invariables peut être appliquée sans avoir besoin d'échantillons de très petites tailles.

c. Modèle électrique complet

La cellule développée est composée :

- De deux plaques parallèles qui jouent le rôle d'électrode,
- D'un connecteur coaxial de type N male fixé sur l'une des faces de la cavité parallélépipédique.
- De la liaison conductrice assurant la connection de l'âme centrale du connecteur N à l'électrode montée sur isolant
- Du retour à la masse de l'électrode portée à ce potentiel par la surface interne conductrice de la cavité parallélépipédique (effet de peau) .

La cavité parallélépipédique joue le rôle de cage de Faraday et participe au retour des courants (effet pelliculaire).

Ces éléments de connexion, ont des effets parasites sur l'impédance mesurée, Il y a donc lieu de les prendre en considération et de les évaluer au travers d'une modélisation

électrique de l'ensemble de la cellule Les modèles de la cellule à vide et en charge sont présentés dans les figures ci-dessous (Figure 53 et Figure 54).

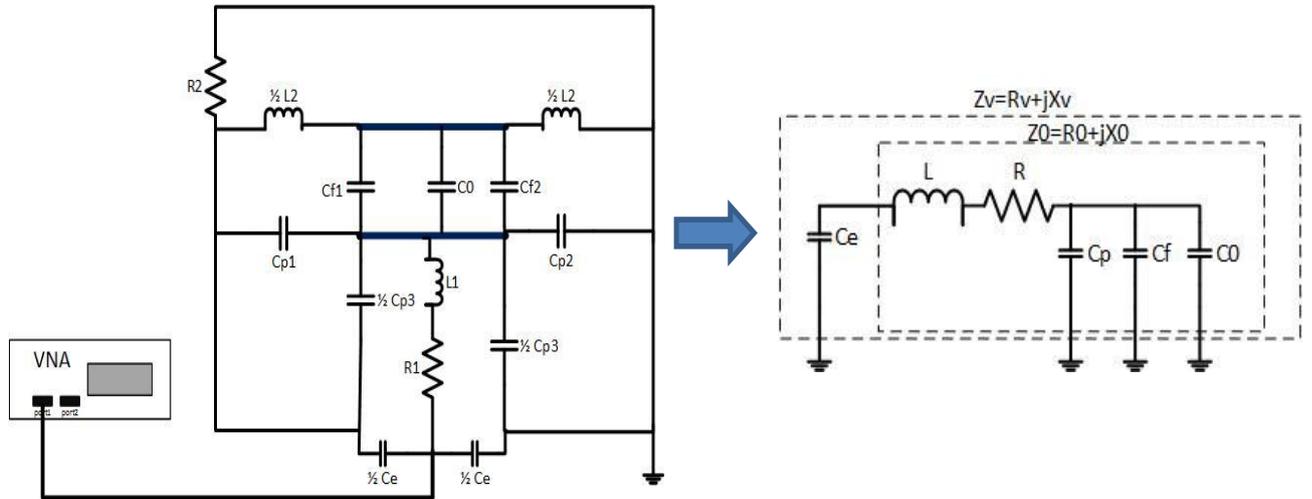


Figure 53 : Modèle électrique de la cellule à vide

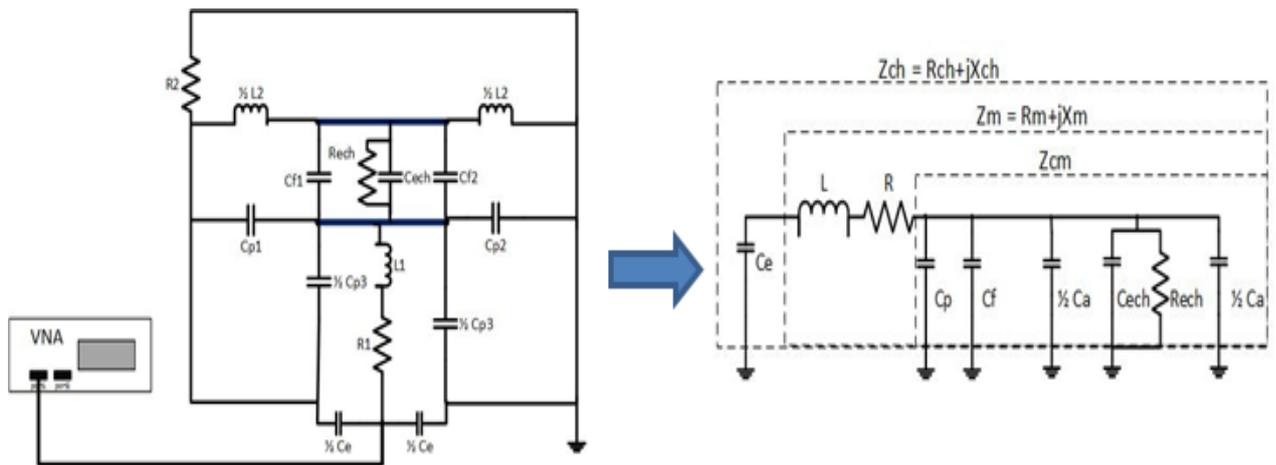


Figure 54 : Modèle électrique de la cellule chargée avec un matériau

L'expression finale de la constante diélectrique avec ces modèles est la suivante :

$$\epsilon' = -\frac{d}{\epsilon_0 A_m} \left(\frac{D}{(C^2 + D^2)\omega} + B \right) \quad (56)$$

$$\epsilon'' = \frac{Cd}{(C^2 + D^2)\omega \epsilon_0 A_m} \quad (57)$$

Avec :

$$B = \frac{1}{\omega(L\omega - X_0)} - \frac{\epsilon_0 \epsilon'_a A_m}{d} \quad (58)$$

$$C = R_m - R \quad (59)$$

$$D = X_m - L\omega \quad (60)$$

$L = L_1 + L_2$: Inductance parasite globale(H)
 $R = R_1 + R_2$: Résistance parasite globale (Ω)
 A_m : Surface de l'échantillon (m^2)
 d : l'épaisseur de l'échantillon (m).

$Z_0 = R_0 + jX_0$ et $Z_m = R_m + jX_m$ sont deux impédances déduites de celles mesurées à vide $Z_v = R_v + jX_v$ et en charge $Z_{ch} = R_{ch} + jX_{ch}$ en utilisant les relations ci-dessous :

$$R_0 = \frac{R_v}{(X_v C_e \omega + 1)^2 + (C_e \omega R_v)^2} \quad (61)$$

$$X_0 = \frac{(X_v C_e \omega + 1)X_v + R_v(C_e \omega R_v)}{(X_v C_e \omega + 1)^2 + (C_e \omega R_v)^2} \quad (62)$$

$$R_m = \frac{R_{ch}}{(X_{ch} \cdot C_e \cdot \omega + 1)^2 + (C_e \cdot \omega \cdot R_{ch})^2} \quad (63)$$

$$X_m = \frac{(X_{ch} \cdot C_e \cdot \omega + 1)X_{ch} + R_{ch}(C_e \cdot \omega \cdot R_{ch})}{(X_{ch} \cdot C_e \cdot \omega + 1)^2 + (C_e \cdot \omega \cdot R_{ch})^2} \quad (64)$$

Tels que :

- C_e : capacité parasite qui correspond à celle que présente le connecteur coaxial (N) d'entrée de la cellule (F).

d. Protocole expérimental

Le calcul de la permittivité diélectrique complexe en utilisant ce modèle électrique, nécessite uniquement l'évaluation des valeurs des deux paramètres parasites qui sont : l'inductance L et la capacitance C_e car tous les autres paramètres sont simplifiés dans le calcul.

Pour déterminer ces paramètres parasites, nous avons eu recours à plusieurs mesures conduites sur des liquides de références dont la valeurs de la permittivité diélectrique complexe existent dans la littérature [44].

Dans les deux étapes, étalonnage et calcul, le même modèle électrique est utilisé et dans chaque étape deux mesures, à vide et en présence de matériau, sont réalisées.

La figure ci-après (Figure 55) décrit schématiquement ces deux étapes d'étalonnage et de calcul.

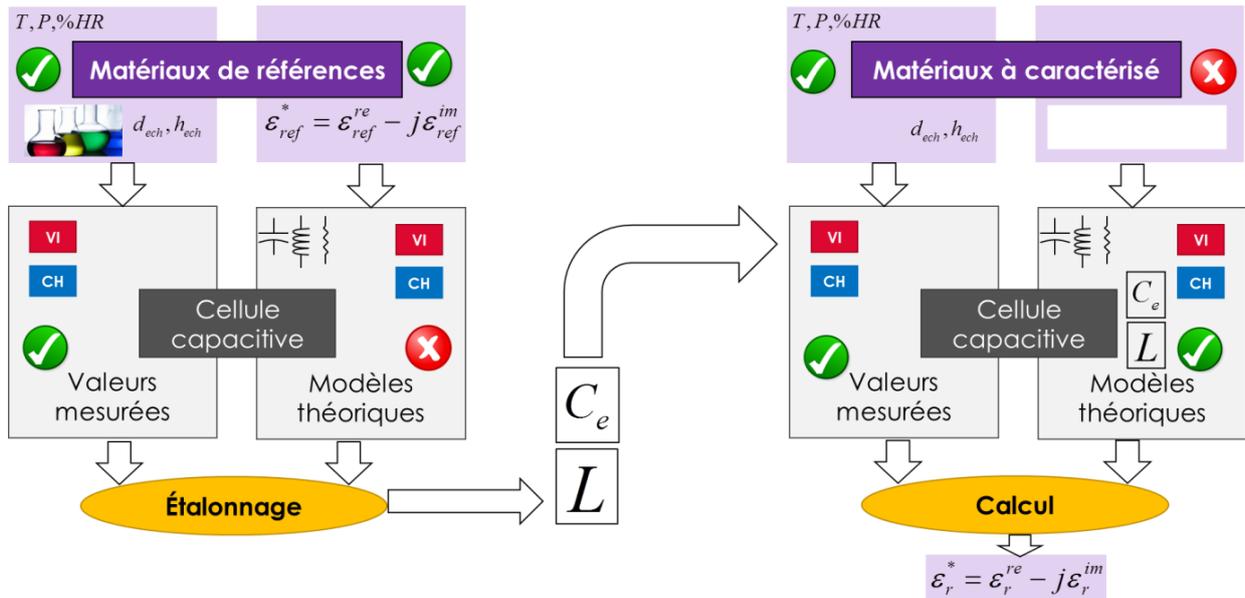


Figure 55 : Protocole expérimentale de mesure avec la cellule capacitive

4. Étalonnage de la cellule capacitive

a. Contrôle et mesure de la température

i. Enceinte climatique

Pour contrôler la température du produit mesuré, on utilise une enceinte climatique qui permet de fixer à la fois la température et l'humidité.

Cette enceinte (voir figure ci-après) peut être utilisée dans la plage de température de -20°C jusqu'au 180°C .



Figure 56 : Enceinte climatique

ii. Capteur en fibre optique

Dans le but de mesurer la température du liquide, on a utilisé un capteur en fibre optique qui permet de mesurer la température dans la plage $[-40^{\circ}\text{C}, 300^{\circ}\text{C}]$.

Pour avoir une meilleure précision sur la valeur mesurée, nous introduisons deux capteurs (diamètre $50\ \mu\text{m}$) dans le liquide à travers les deux trous extérieurs. Ce type de mesure présente une incertitude de l'ordre de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

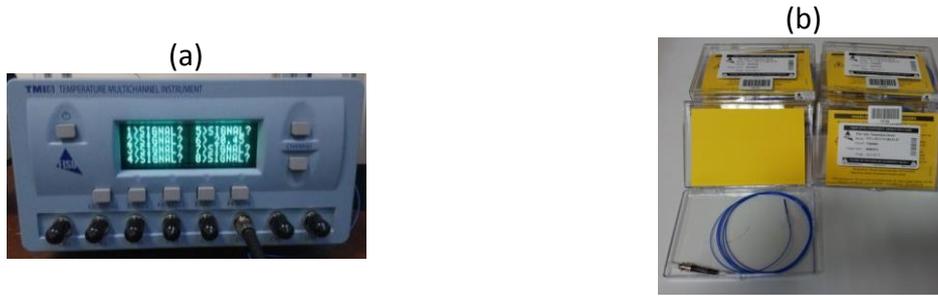


Figure 57 : (a) TMI-8 Conditionneur de signaux multivoies à fibre optique, (b) Capteurs en fibre optique de diamètre 50 μm

b. Calcul des paramètres parasites

Pour améliorer les résultats de mesure et calculer les paramètres parasites, il est indispensable de passer par une étape d'optimisation avec des matériaux purs dont la valeur de permittivité est bien connue dans la littérature [44], [45] et ceci dans la plage de fonctionnement de notre cellule.

Également dans les tableaux publiés par le Bureau National of Standards (NBS [44]), nous trouvons les paramètres de dispersion du modèle Cole-Cole pour quelques alcools purs.

En effet, dans le cas du Cyclohexanol pur, la permittivité diélectrique complexe suit le modèle de Cole-Cole. Mais, il a été montré dans [44] que la dispersion diélectrique fréquentielle de cet alcool présente deux relaxations successives dont la première est située dans la bande des Radiofréquences (RF) et la seconde se trouve dans la bande des micro-ondes (MO).

Par conséquent, la permittivité complexe dans la gamme de fréquences de ces deux relaxations peut être modélisée comme suit (avec les indices 1 et 2 correspondant respectivement à la relaxation à basse et à haute fréquence) :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon^*_2 + \varepsilon^*_1 - \varepsilon'_{1\infty} \quad (65)$$

$$\varepsilon^*_1 = \varepsilon'_{1\infty} + \frac{\varepsilon'_{10} - \varepsilon'_{1\infty}}{1 + j^f / f_{relax1}} \quad (66)$$

$$\varepsilon^*_2 = \varepsilon'_{2\infty} + \frac{\varepsilon'_{20} - \varepsilon'_{2\infty}}{1 + j^f / f_{relax2}} \quad (67)$$

Avec :

$\varepsilon'_{i\infty}$: Partie réelle de la permittivité de la relaxation i à une fréquence très élevée,

ε'_{i0} : Partie réelle de la permittivité de la relaxation i à une fréquence très faible,

$f_{relax i}$: La fréquence de relaxation numéro i (Hz),

f : La fréquence (Hz).

Pour déterminer les paramètres parasites (L et Ce), la méthode utilisée est la minimisation de la somme des carrés de la différence entre les valeurs mesurées et de

références de la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité diélectrique (fonction objectif voir l'équation 49).

Pour chaque fréquence, les valeurs de référence sont calculées à l'aide des paramètres de dispersion de Cole-Cole.

$$\min_{Ce,L} \left(\sum_{k=1}^n |\varepsilon'_{mes}(f_k, L, Ce) - \varepsilon'_{ref}(f_k)|^2 + |\varepsilon''_{mes}(f_k, L, Ce) - \varepsilon''_{ref}(f_k)|^2 \right)^{1/2} \quad (68)$$

Tableau 8 : Valeurs de dispersion du modèle Cole-Cole pour le Cyclohexanol [44]

Alcools	Relaxation	f_{relax}	ε'_0	ε'_∞
Cyclohexanol (25 °C)	1	65.45 MHz	16.8	4.3
	2	999.3 MHz	4.3	3.5

Les paramètres parasites L et Ce sont recherchés avec la méthode de la dichotomie dont les intervalles initiaux sont choisis après quelques essais manuels et en utilisant le cyclohexanol pur à 99% (CAS numéro 108-93-0).

Comme décrit dans le chapitre précédent, la variation de la température dans le cas des liquides a un effet important dans la mesure de la constante diélectrique. Pour cela, toutes les mesures sont faites dans une enceinte climatique et nous avons vérifié la température des liquides à l'aide des capteurs fibre optique. La Figure 58 montre le montage expérimental pour la mesure de liquides.



Figure 58 : Montage expérimental de mesure des liquides

Les valeurs des paramètres parasites optimisées en utilisant le Cyclohexanol à 25 ° C sont :

$$Ce = 4.3669 \text{ pF} \quad (69)$$

$$L = 0.62336 \text{ } \mu\text{H} \quad (70)$$

Les résultats de mesure de la permittivité diélectrique complexe du Cyclohexanol à 25 °C dans la bande [1 MHz -200 MHz] sont présentés dans les courbes ci-dessous en comparaison avec les valeurs utilisées comme des référence.

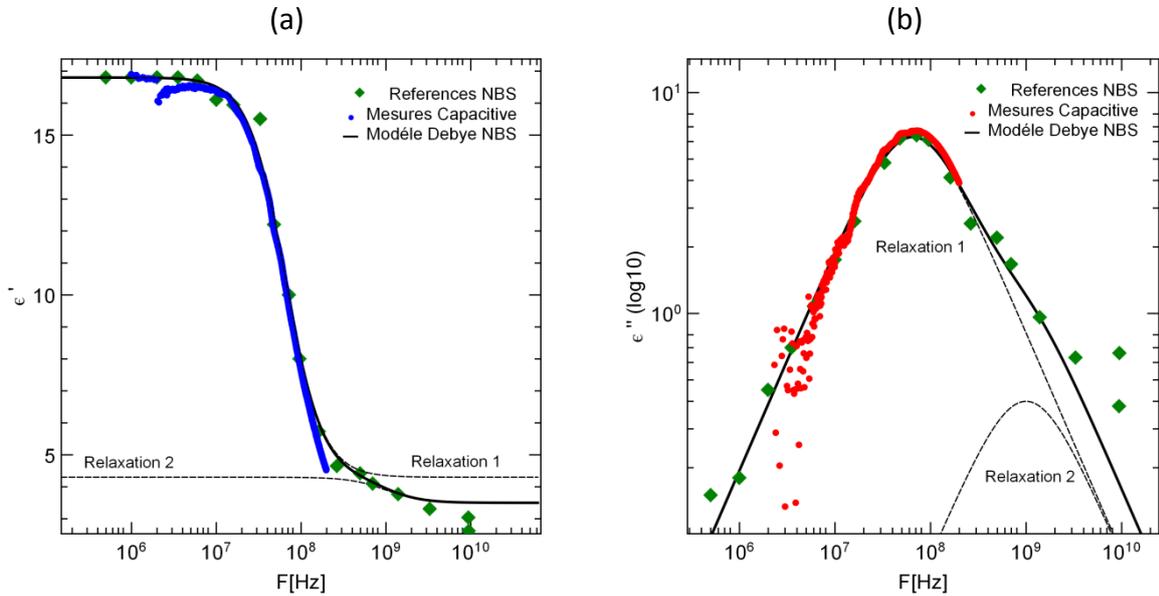


Figure 59 : Résultats de mesure du Cyclohexanol à 25 °C

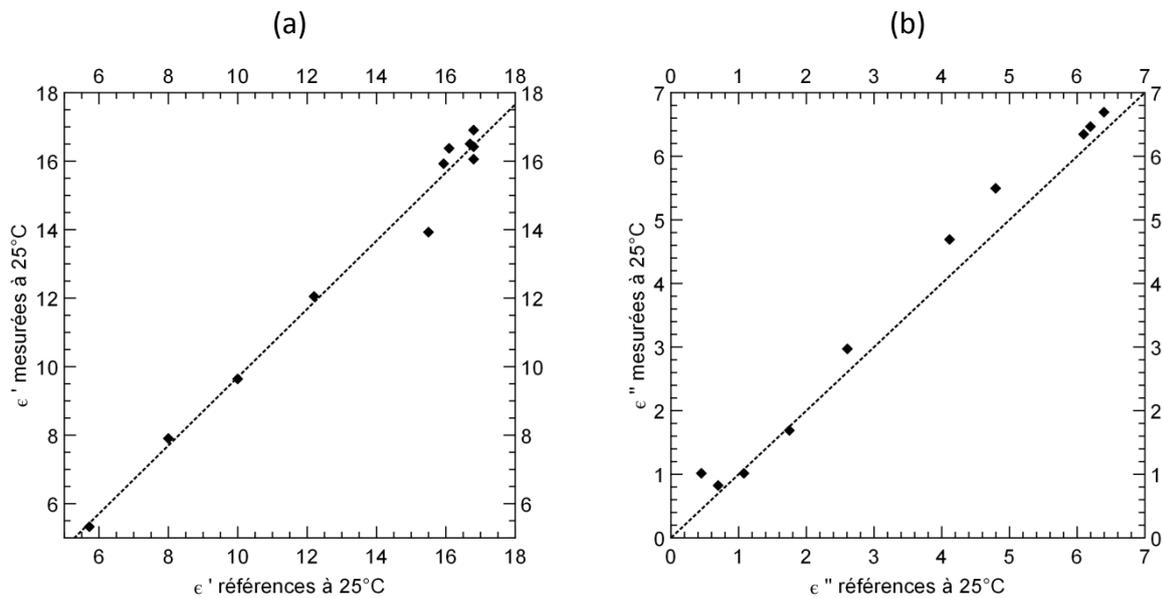


Figure 60 : Comparaison à 25 °C

Dans [1 MHz - 200 MHz], ϵ' mesuré est en bon accord avec les valeurs de référence et ceci avec une erreur absolue inférieure à 0,5. De plus, ces résultats coïncident avec le modèle Cole-Cole pour les fréquences inférieures à 100 MHz.

En ce qui concerne la partie imaginaire, on note que les résultats de mesure dans les basses fréquences (inférieures à 5 MHz) sont bruyants. Si l'on compare les valeurs de

référence à celles du modèle Cole-Cole, les erreurs sont importantes. Pour les autres fréquences, l'erreur absolue est inférieure à 1.

5. Validation de la méthode à partir les liquides

a. Héptan-1-ol à 20°C

Pour valider la méthode de calcul proposée, nous avons testé un deuxième alcool qui est l'heptanol pur à 99% (numéro du CAS 111-70-6 [46]).

Les mesures réalisées avec cet alcool ont été faites à température 20°C pour une meilleure comparaison avec les données de référence [44] ainsi qu'avec le modèle Cole-Cole dont les paramètres sont regroupés dans le Tableau 9. Les résultats de mesures, obtenus avec les paramètres optimisés sur le Cyclohexanol à 25 °C, sont illustrés dans les figures ci-après.

Tableau 9 : Valeurs de dispersion du modèle Cole-Cole pour l'Heptanol [44]

Alcools	Relaxation	f_{relax}	ϵ'_0	ϵ'_∞
Heptanol (20 °C)	1	110.21 MHz	11.7	3.1
	2	6.97 GHz	3.1	2.35

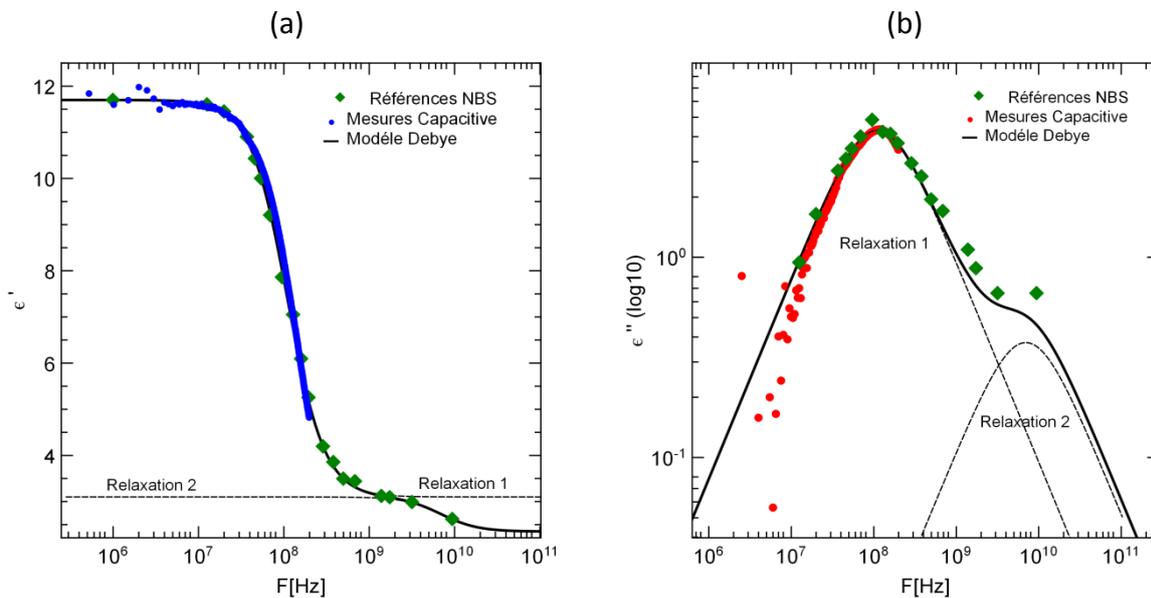


Figure 61 : Résultats de mesure de l'Heptanol à 20 °C

Les résultats de mesures avec l'Heptanol à 20 °C montrent que les valeurs mesurées sont très proches aux valeurs de références sur toute la bande des fréquences allant de 15 MHz à 200 MHz. La fréquence de relaxation déduite des mesures coïncide avec celle du modèle Cole-Cole et est égale à 110.21 MHz. Cependant, les valeurs mesurées en dessous de 15 MHz sont bruitées et l'erreur par rapport au modèle Cole-Cole pour la partie imaginaire devient importante

b. Octanol

Le troisième alcool que nous avons utilisé pour valider la cellule de mesure est l'Octanol. Les résultats sont présentés dans la Figure 62.

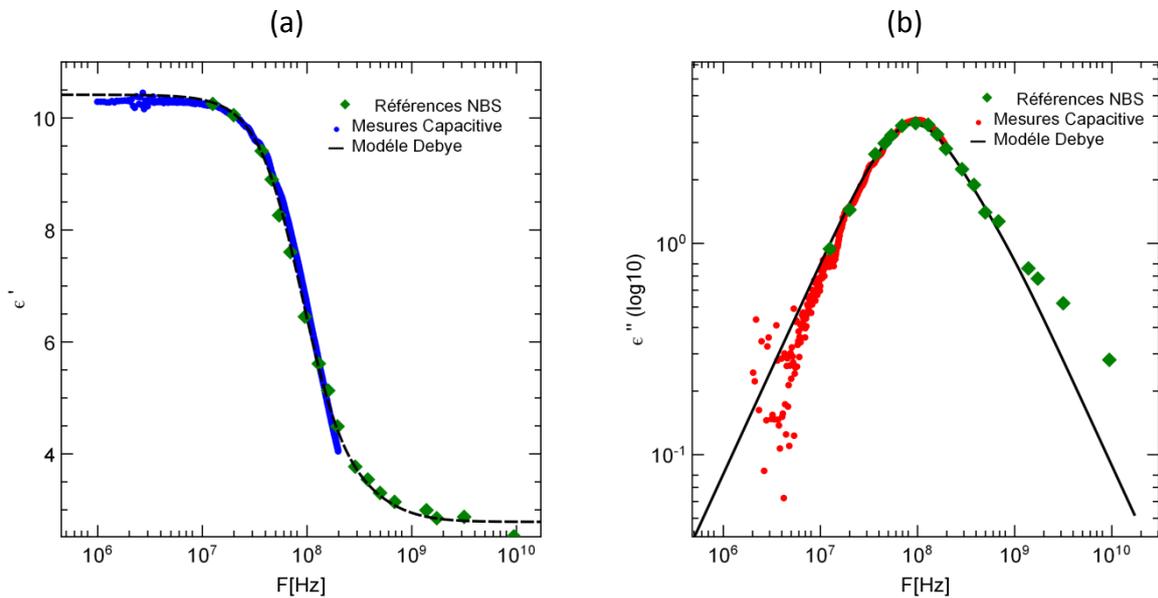


Figure 62 : Résultats de mesure de l'Octanol à 20 °C

Dans le cas de la partie réelle, les résultats de mesure confirment bien que la cellule peut être utilisée à partir d'une fréquence égale à 1 MHz. Le modèle de Debye ainsi que les résultats de références sont très proches des valeurs de la permittivité mesurées.

c. Limite en fréquence

Pour chercher la limite fréquentielle, nous avons utilisé le Décanol à 20 °C et nous avons augmenté la bande de mesure jusqu'aux 500 MHz.

Les figures ci-après (Figure 63(a) et (b)) illustrent les résultats de mesure ainsi les valeurs de référence :

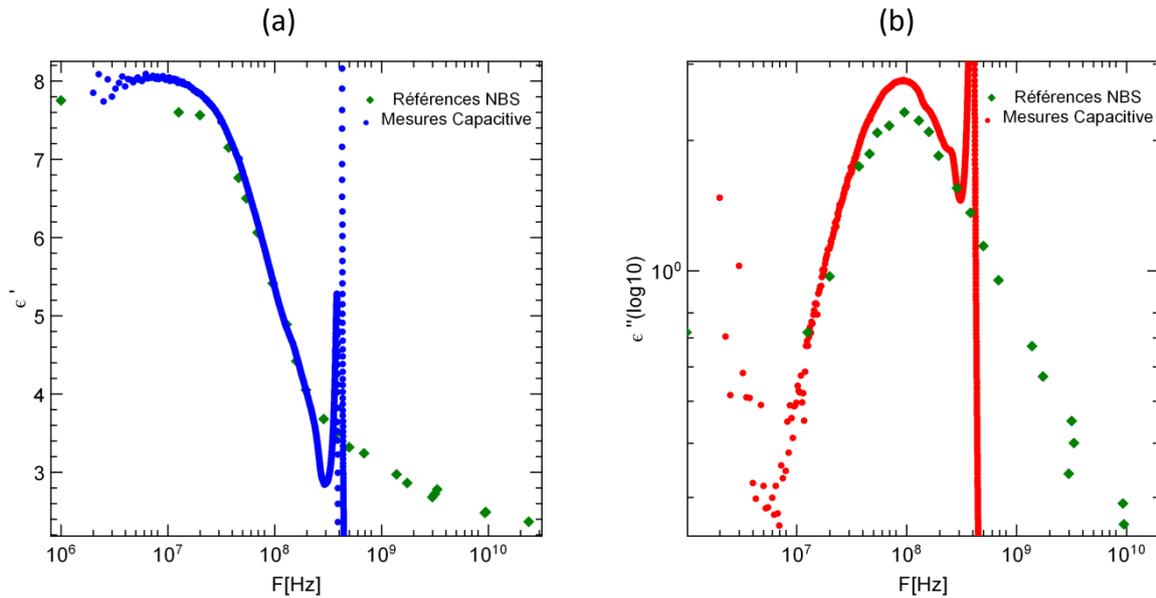


Figure 63 : Limite en fréquence de mesure : cas de Décanol à 20°C

Les résultats de mesures dans la bande [1 MHz – 500 MHz] montrent l'apparition d'une résonance vers les 300 MHz dans le cas de décanol.

Cette valeur de résonance est en effet liée au matériau mesuré aussi bien qu'au volume de matériau, d'où la nécessité d'étudier la limite en fréquence pour chaque type de matériau séparément. Dans le cas des alcools, nous pouvons fixer la bande de fréquence [1 MHz – 200 MHz] comme une bande de mesure idéale pour ce type de fluide.

d. Effet de la température

Afin d'étudier l'effet de la variation de la température sur la mesure, nous avons travaillé sur deux alcools : l'heptanol et le cyclohexanol.

Les acquisitions des données de mesure sont réalisées après une période de stabilisation thermique du fluide contrôlé avec deux capteurs de température fibre optique.

La Figure 64 (a) ci-après présente les résultats de mesure à cinq températures différentes 20, 25, 30, 32 et 40°C pour les parties réelles et imaginaires.

la Figure 64 (b) regroupe les résultats de mesure à trois températures différentes 25, 30 et 35°C pour les parties réelles et imaginaires

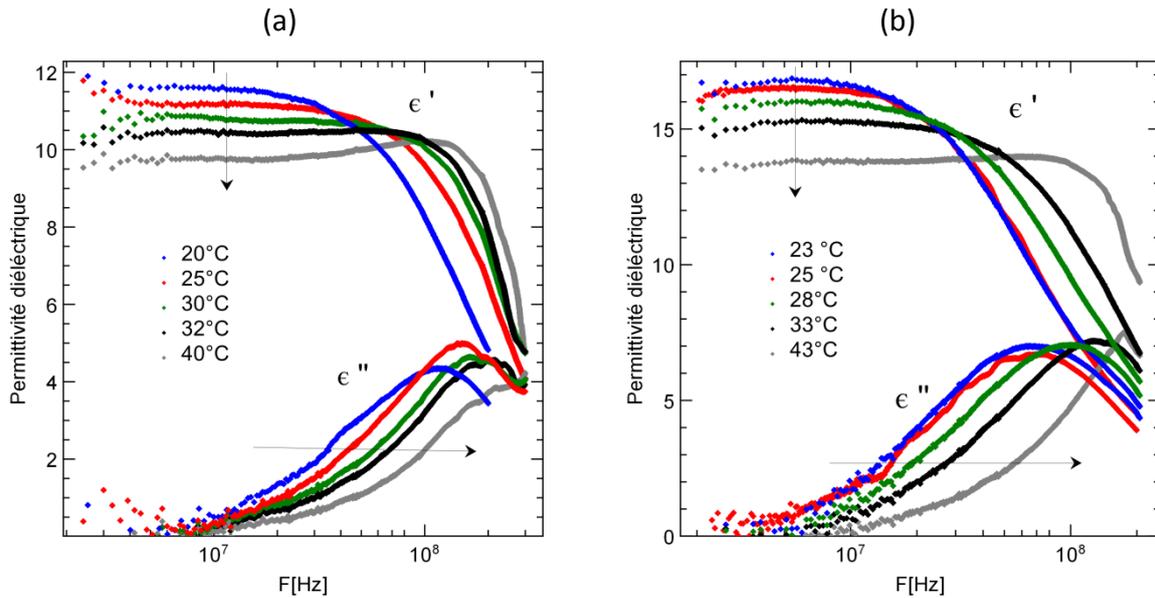


Figure 64 : Effet de la température : (a) cas de l'heptanol, (b) cas de cyclohexanol

Les résultats des mesures aux températures différentes confirment la corrélation entre la température et la constante diélectrique. Également, ces résultats montrent bien que le spectre fréquentiel pour ce type de fluide suit le même modèle de Cole-Cole dont les paramètres changent pour chaque température.

Dans le Tableau 10 les différents paramètres du modèle Cole-Cole, déduits des résultats de mesure dans la bande [5 MHz – 200 MHz], sont classés par température :

Tableau 10 : Valeurs de dispersion du modèle Cole-Cole pour le Cyclohexanol à différentes températures

Température	f_{relax}	ϵ'_0	ϵ'_∞
25 °C	65.45 MHz	16.8	4.3
30 °C	100.01 MHz	15.73	4.27
35 °C	124.62 MHz	15.03	4.12

6. Validation de la méthode avec les solides

Bien qu'il soit assez difficile de trouver des valeurs de référence dans la littérature de la permittivité diélectrique pour des matériaux solides, il y en a quelques-uns qui sont couramment utilisés pour valider les instruments de mesure comme par exemple : le Téflon, le PVC sans plastifiant.

a. Polytétrafluoroéthylène (PTFE)

i. Effet du diamètre de l'échantillon

Pour étudier la technique capacitive avec les solides, nous avons commencé par tester un solide de très faible perte, qui est le Téflon. Dans la littérature [47], la permittivité

diélectrique du Téflon, à la température ambiante, peut être considérée comme constante avec pour la partie réelle une valeur égale à 2 et pour la partie imaginaire une valeur de l'ordre de 10^{-4} .

Nous avons testé trois échantillons de Téflon de même épaisseur (10 mm), provenant du même lot de fabrication, ayant des diamètres différents : 100 mm, 80 mm et 60 mm

La Figure 65 montre l'image des échantillons PTFE utilisés dans cette étude :

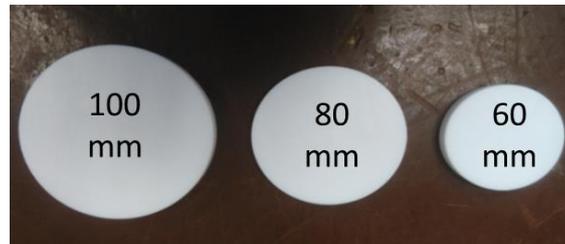


Figure 65 : Échantillons capacitifs en PTFE de différents diamètres

Les mesures obtenues sur ces trois échantillons de Téflon de la même épaisseur (10 mm) sont présentées dans la figure ci-après (Figure 66) :

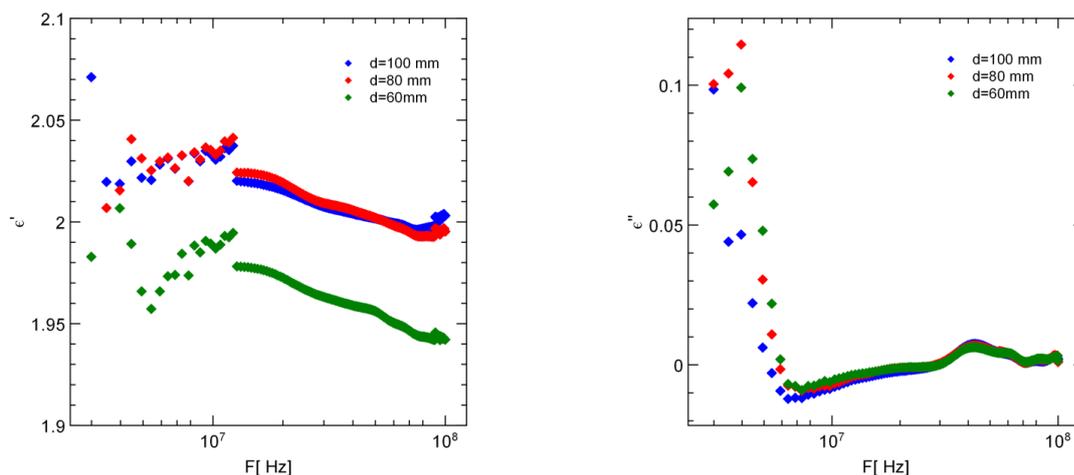


Figure 66 : PTFE : Effet du diamètre

Les résultats de mesures de Téflon à 20 °C montrent que le diamètre de l'échantillon a un effet très important pour les mesures, ce qui n'est pas le cas avec les produits liquides.

En effet, dans le cas de la partie réelle, nous pouvons remarquer que le diamètre le plus élevé 100 mm donne les résultats les moins bruités et les plus proches des résultats de référence présentés dans [47]. Néanmoins, pour les mesures dans les fréquences inférieures à 10 MHz l'erreur de mesure reste très élevée.

Pour la partie imaginaire, les résultats de mesures donnent un minimum d'erreur dans le cas d'un diamètre de l'ordre de 80mm. Cela indique qu'il est nécessaire de choisir le diamètre de l'échantillon selon les besoins de la mesure (soit une erreur minimale pour la partie réelle ou pour la partie imaginaire).

Les mesures pour les fréquences inférieures à 5 MHz montrent une dispersion très importante surtout dans le cas de la partie imaginaire. Cette erreur peut être expliquée par la limite fréquentielle du VNA. En effet les notes techniques précisent que pour la mesure du coefficient de réflexion à des fréquences inférieures à 2 MHz l'erreur est importante.

b. Polychlorure de vinyle (PVC)

i. Effet du diamètre de l'échantillon

Pour valider la technique dans le cas des matériaux de perte moyenne, deux produits ont été utilisés :

- Le PVC dont la permittivité complexe existante dans la littérature [48] est égale à : $\varepsilon^* = 2.9 - j0.02$
- Le TECAMID 6 dont la permittivité publiée par le fournisseur [49] est : $\varepsilon^* = 3.6 - j0.02$

Les résultats de la mesure de la partie réelle et de la partie imaginaire sont présentés dans les deux figures ci-dessous (Figure 67).

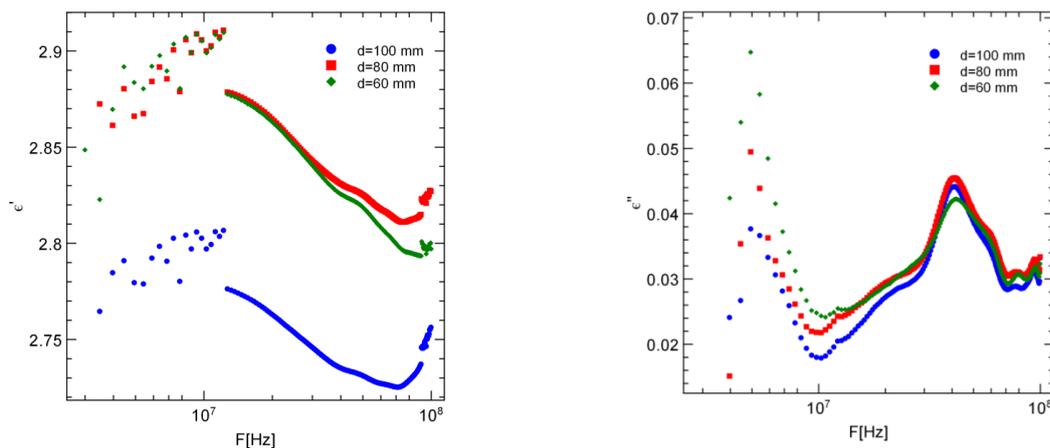


Figure 67 : PVC : Effet du diamètre

Les résultats de mesure avec les deux matériaux à pertes moyennes confirment les résultats trouvés dans la littérature. En effet, la partie imaginaire de la permittivité diélectrique complexe mesurée est la même pour les deux matériaux. Néanmoins, cette valeur présente une variation importante est ceci peut être expliqué par le caractère absorbant de l'humidité de ses deux plastiques.

7. Bilan d'incertitudes de mesure de la permittivité diélectrique complexe avec la cellule capacitive

a. Analyse de la procédure de mesure

La mesure de la permittivité diélectrique complexe en utilisant la cellule capacitive a été conduite en deux grandes étapes comme nous l'avons expliqué dans la Figure 55. Une première étape qui correspond à l'étalonnage de la cellule, cette étape permet de calculer les paramètres parasites qui seront utilisés dans la deuxième étape qui est le calcul.

En plus de ces deux étapes, une étape de base qui est l'étalonnage du VNA précède chaque mesure. La Figure 68 présente les trois étapes principales qui décrivent la procédure de mesure de la permittivité diélectrique.

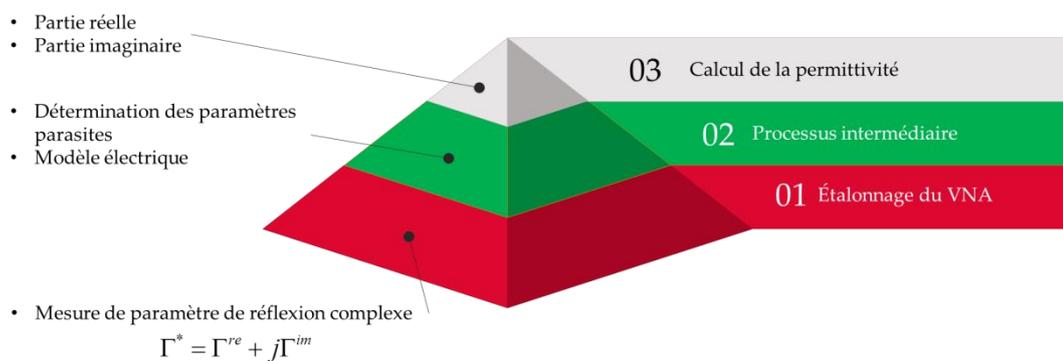


Figure 68 : étapes de mesure de la permittivité diélectrique

b. Diagramme d'Ishikawa (5M)

Afin d'identifier les différentes sources d'incertitudes, nous utilisons la méthode des 5M expliquée dans le chapitre précédent.

Dans la Figure 69, nous représentons le diagramme d'Ishikawa à partir des trois étapes de mesure de la permittivité diélectrique présentées dans le paragraphe précédent. Pour chaque groupe, la liste des sources d'incertitude est présentée dans les branches.

Dans le cas de la mesure de la permittivité diélectrique avec la cellule capacitive, les 5M sont :

- Matériel :
 - VNA : c'est l'instrument utilisé pour mesurer le coefficient de réflexion de la cellule à vide et en charge.
 - Pied à coulisse : nous l'utilisons afin de déterminer le diamètre ainsi que l'épaisseur de l'échantillon à mesurer.
 - Étalons (alcools) : ce sont les alcools utilisés pour étalonner la cellule et pour déterminer les paramètres parasites.

- Milieu :
 - Température : dans notre cas les mesures sont réalisées dans un laboratoire réglé à une température égale à 20 °C.
 - L'humidité : selon la période de l'année, ce facteur peut être négligé ou non (selon l'environnement extérieur au laboratoire).
 - Bruit : C'est le bruit externe qui peut perturber le bon fonctionnement du VNA.
- Matière : dans ce cas c'est l'échantillon solide à caractérisé
 - Épaisseur : c'est l'épaisseur de l'échantillon qui ne doit pas dépasser 30 mm
 - Diamètre : la mesure de la valeur du diamètre est parfois délicate à cause de la non homogénéité du celui-ci.
 - Surface : dans le cas des produits hétérogènes, l'échantillon peut présenter une surface non plate et donc nécessite une légère modification dans le modèle électrique (ajouter des capacités).
- Main d'œuvre :
 - Répétabilité
 - Reproductibilité
- Méthode :
 - Mesure à vide : c'est l'incertitude sur l'impédance mesurée à vide qui est cherché dans cette branche.
 - Mesure en charge : d'une même manière que la précédente, c'est l'incertitude sur l'impédance en charge (avec le produit).
 - Calcul des paramètres parasites : dans cette étape, les paramètres parasites calculés peuvent avoir une incertitude importante.

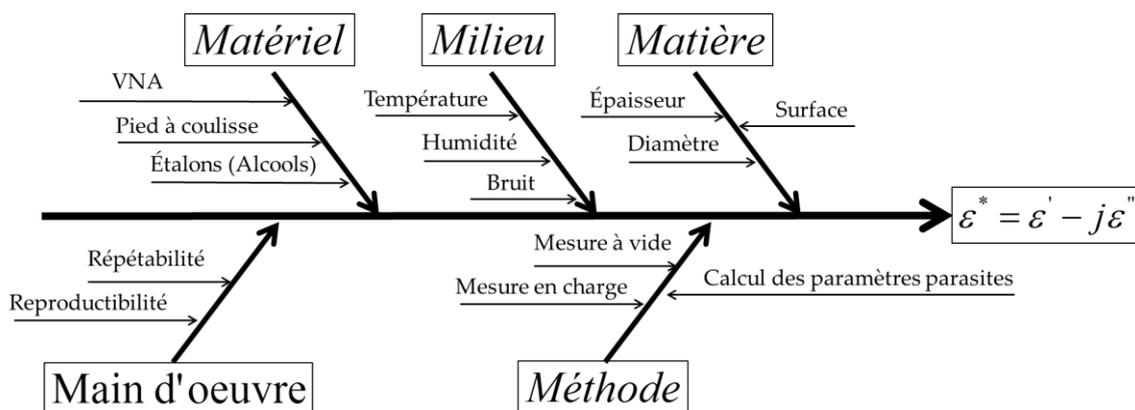


Figure 69 : Diagramme d'Ishikawa (5M) : méthode capacitive

i. Répétabilité des mesures

Dans le but d'évaluer la répétabilité des mesures, nous avons reconduit à plusieurs reprises la même procédure sur un seul liquide de référence.

Les étapes d'un cycle complet de mesure sont les suivantes :

1. Calibrer le VNA dans la bande de mesure [1 MHz – 300 MHz] ;
2. Enregistrer les valeurs de l'impédance de la cellule vide ;
3. Remplir la cellule avec le liquide ;
4. Thermalisation dans l'enceinte climatique ;
5. Enregistrer les valeurs de l'impédance de la cellule chargée lorsque la température du liquide atteint 20 °C ;
6. Démontage de la cellule ;
7. Vidange, nettoyage et séchage de la cellule.

Les mesures ont été effectuées dans une cellule de 60 mm de diamètre, à 20 °C, avec du décanol pur à 99% (CAS 112-30-1). Les résultats sont donnés dans les figures 71a et 71b ci-après.

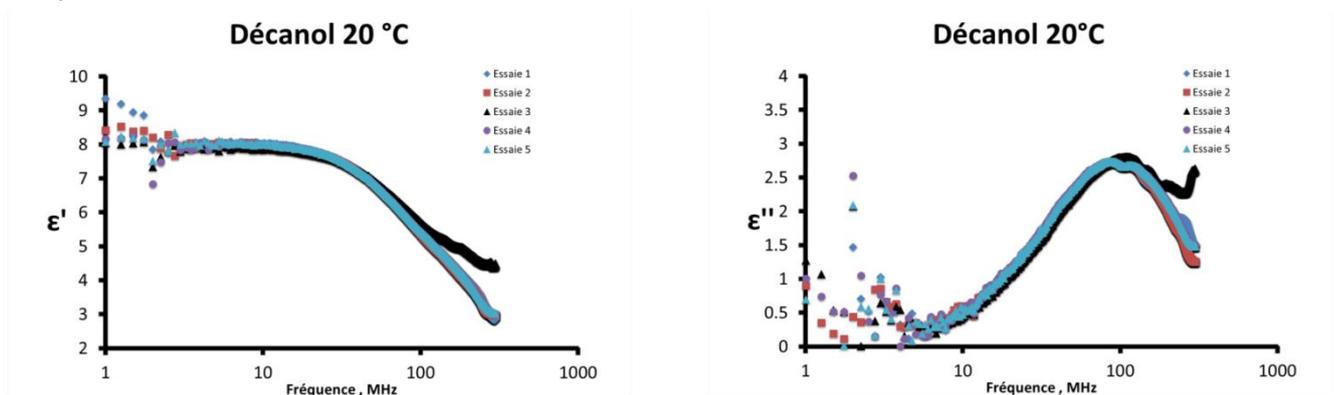


Figure 70 : Répétabilité de mesure avec le décanol à 20 °C

La comparaison des résultats entre chaque essai et les valeurs de référence à des fréquences données sont indiquée dans la Tableau 11:

Tableau 11 : Comparaison entre les différents essais et les valeurs de références

Freq	12.6 MHz		95.78 MHz		195.9 MHz		288.3 MHz	
	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
Ref.[44]	7,6	0,72	5,41	2,32	4,05	1,84	3,68	1,55
#1	7,97	0,69	5,47	2,74	4,06	2,11	2,86	1,56
#2	7,95	0,72	5,49	2,74	3,93	2,05	2,99	1,27
#3	7,93	0,65	5,5	2,71	3,99	2,16	3,02	1,51
#4	7,98	0,69	5,52	2,71	4,00	2,17	3,04	1,49
#5	8,02	0,75	5,43	2,72	3,97	2,14	2,99	1,41

Écart type 10^{-2}	3,5	3,7	3,3	1,7	4,7	5,1	6,9	1,5
Moyenne	7,97	0,7	5,48	2,72	3,99	2,13	2,98	1,45

Un bon accord a été trouvé entre les valeurs de référence et les valeurs moyennes, Néanmoins l'erreur est plus importante pour les fréquences les plus élevées et pour les fréquences inférieures à 8 MHz.

ii. Effet du diamètre

Pour étudier la sensibilité de mesure par rapport au diamètre de l'échantillon, on compare dans cette partie les mesures réalisées avec deux diamètres de portes échantillons liquides. Le produit utilisé est le cyclohexanol à une température de 25°C.

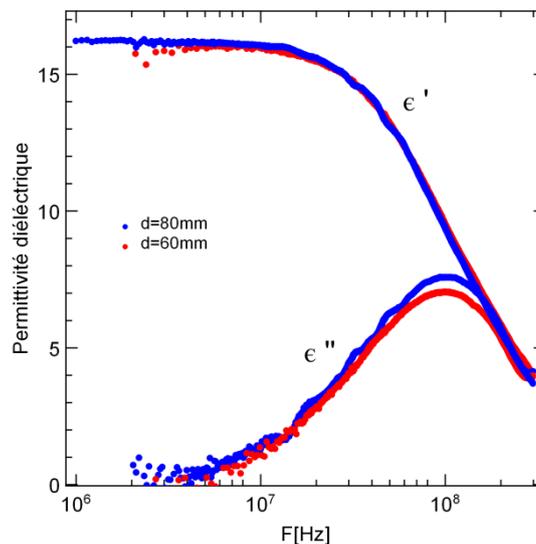


Figure 71 : Effet du diamètre: cas de cyclohexanol à 25°C

La différence entre les deux mesures (d=60mm et d=80mm) est négligeable pour la partie réelle, par contre la différence pour la partie imaginaire est importante surtout pour les hautes fréquences.

iii. Sensibilité de mesure au montage/ démontage

Pour étudier la sensibilité de mesure, plusieurs essais avec l'Heptanol à 20 °C sont réalisés avec des montages incomplets de la cellule de mesure. Par exemple dans les figures ci-après (Figure 72), cinq montages ont été testés :

- Montage complet ;
- Montage sans la porte en face de la cavité ;
- Montage sans les deux portes de la cavité rectangulaire ;
- Montage sans les vis ;
- Montage sans les vis et sans les portes.

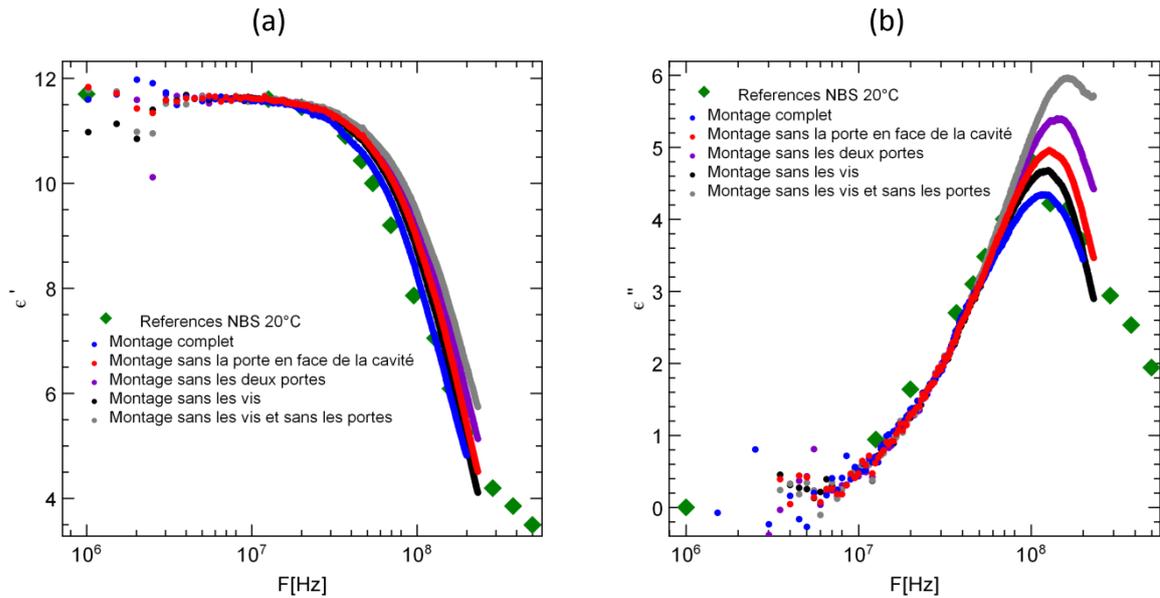


Figure 72 : Sensibilité de la mesure au montage (Heptanol à 20°C) : (a) partie réelle, (b) partie imaginaire

À partir des mesures réalisées avec différents montages, nous pouvons remarquer que pour la partie réelle ainsi que pour la partie imaginaire, les résultats dans la bande [8 MHz – 80 MHz] montrent que les erreurs de montage qui peuvent toucher la cavité rectangulaire de la cellule, n’ont aucun effet sur les résultats. Par contre, dans les fréquences inférieures à 8 MHz et également supérieures à 80 MHz, l’erreur devient importante et les mesures deviennent très sensibles aux erreurs du montage.

En effet, ceci est expliqué par le fait que les paramètres parasites ont été calculés en utilisant la cavité rectangulaire fermée. Toute modification du montage implique des changements nécessaires des paramètres parasites dont l’inductance L va intervenir pour corriger les erreurs dans les fréquences supérieures à 80 MHz et la capacité C_e va corriger les erreurs dans les faibles fréquences (inférieurs à 8 MHz).

8. Exemple de l’estimation des incertitudes

Dans cet exemple, nous utilisons l’approche Monte Carlo à l’aide de l’outil BOOST développé par le CETIAT. Le produit d’application est le décanol à une fréquence de mesure égale à 12 MHz dont les essais de répétabilité montrent une dispersion négligeable.

Dans la Figure 73, les différentes sources d’incertitudes sont indiquées. D’une manière similaire au kit d’étalonnage, la cellule capacitive peut être divisée en deux parties dont la première regroupe les modèles théoriques et la deuxième regroupe les mesures réalisées avec le VNA.

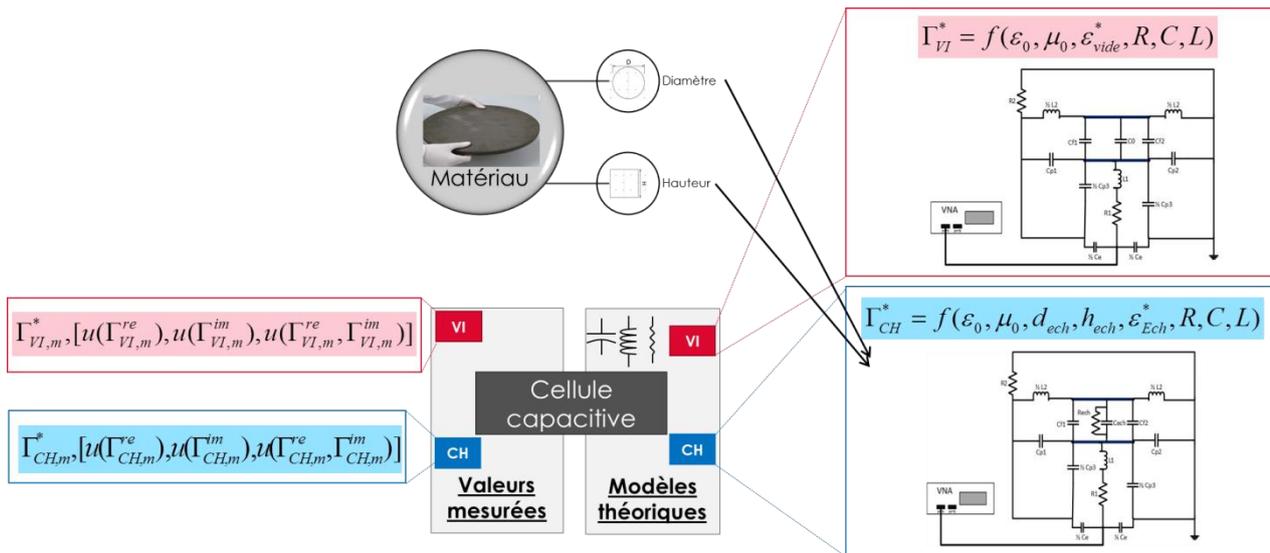


Figure 73 : Étape de calcul de la permittivité diélectrique et paramètres d'incertitudes (VI : indique « à vide » et CH : indique « en charge »)

Le processus de mesure avec la cellule capacitive regroupe les deux étapes d'étalonnage et du calcul. Au niveau du logiciel BOOST, chaque étape est modélisée par un module et dont les paramètres parasites sont les sorties du premier bloc.

Nous choisissons les distributions de probabilité ainsi que l'intervalle pour chaque paramètre selon les informations données par le constructeur. Dans le cas des grandeurs mesurables, nous prenons la moyenne de cinq mesures et nous considérons que le variable suit une loi rectangulaire.

L'ensemble des paramètres d'entrée ainsi que les sorties sont représentés dans la Figure 74 et le Tableau 12 :

Tableau 12 : Paramètres d'entrée du Meta Module « cellule capacitive »

Code	Nom	A	B	Distribution
C _e	Capacité parasite	-	-	Constante
L	Inductance parasite	-	-	Constante
D	Diamètre du quartz	0.06	5 10 ⁻³	Normale
h	Épaisseur quartz	0.015	5 10 ⁻³	Normale
R _v	Partie réelle de l'impédance à vide	-0.5	0	Rectangulaire
X _v	Partie imaginaire de l'impédance à vide	-543	-541	Rectangulaire
R _{ech}	Partie réelle de l'impédance en charge	19.5	21	Rectangulaire
X _{ech}	Partie imaginaire de l'impédance en charge	-260	-258	Rectangulaire
D _{electrode}	Diamètre de l'électrode	0.11	0.13	Rectangulaire

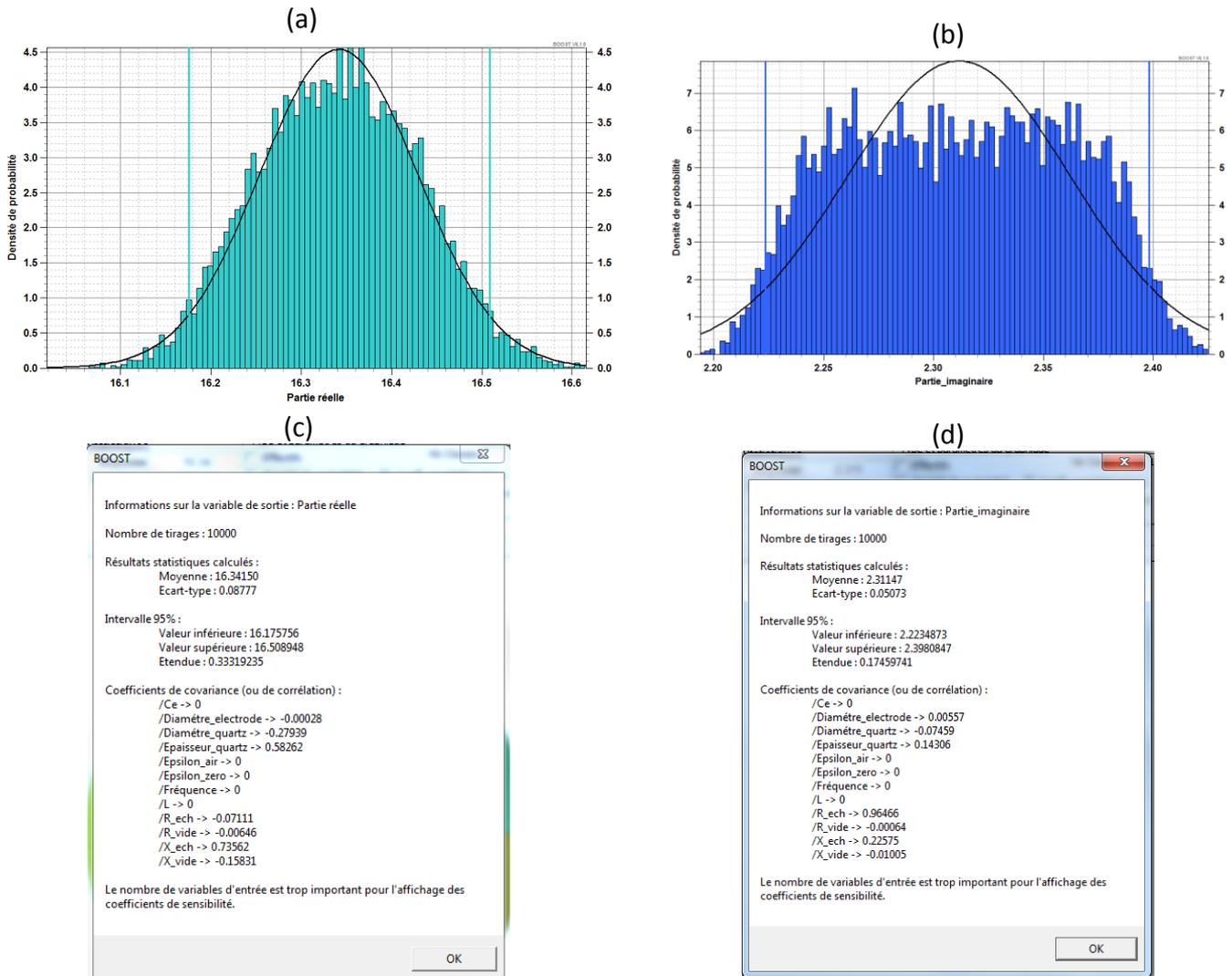


Figure 74 : (a) Résultat de calcul Monte Carlo pour la partie réelle à 12 MHz, (b) Partie imaginaire, (c) Les résultats statistiques calculés pour 1000 tirages pour la partie réelle et (d) pour la partie imaginaire.

À partir de l'exemple précédent, nous pouvons remarquer que l'incertitude de mesure de la partie imaginaire est très large et ne peut pas être modélisée par une distribution normale. D'autre part, la dispersion de la partie réelle montre qu'une variation selon une loi normale est représentative des résultats de 1000 tirages avec la méthode Monte-Carlo.

9. Conclusion

C'est grâce à la prise en compte des éléments parasites du montage que la méthode de mesure avec la cellule capacitive développée présente, à notre connaissance, une innovation la plage de mesure fréquentielle est supérieure à celles des mesures réalisées avec les mêmes types de cellules décrites dans la littérature.

La cellule a été validée pour être utilisée pour les liquides ainsi que pour les solides. Une approche d'estimation des incertitudes de mesure a été réalisée en se basant sur la méthode Monte-Carlo.

Les résultats d'estimation d'incertitude prouvent l'efficacité de la cellule développée et que l'erreur de mesure est inférieure à 5% dans le cas de la partie réelle mais il est important pour la partie imaginaire.

Dans le chapitre suivant, nous détaillerons la deuxième cellule développée au CETIAT. C'est une cellule coaxiale qui sera utilisée pour les mesures à plus hautes fréquences.

Chapitre V. Cellule coaxiale : caractérisation et estimation d'erreur

1. Introduction

La méthode de mesure présentée dans ce chapitre est basée sur la mesure des caractéristiques électromagnétique en utilisant les lignes de propagation coaxiales.

Une cellule coaxiale circulaire de dimensions standard 1 "5/8 a été développée et validée pour être utiliser avec les solides et les liquides avec quatre configurations différentes.

Dans le cadre de cette thèse, une seule procédure de mesure a été utilisée et améliorée. C'est la procédure de mesure en transmission car elle permet de mesurer la permittivité en temps réel.

Afin de valider les résultats de mesure avec cette cellule, nous utilisons le kit de mesure commerciale *EpsiMu*[®] qui permet de mesurer les caractéristiques électromagnétiques de tout type de matériaux. En plus, une comparaison avec les résultats de mesure en basse fréquence avec la cellule capacitive validée précédemment a été réalisée.

Dans ce chapitre, nous présentons la cellule développée ainsi que la procédure de mesure utilisée, la validation de la méthode de mesure avec les matériaux solides et liquides de référence ainsi que le bilan des incertitudes pour la technique adoptée.

2. États de l'art des méthodes de mesure

a. Méthode de la cavité résonante

La méthode de mesure de la permittivité électrique avec la cavité résonante [50] est basée sur une théorie dite « des faibles perturbations ». Cette méthode consiste à placer le matériau à caractériser dans la cavité et de remonter à la permittivité à partir de la variation du facteur de qualité et des écarts de fréquences de résonance, à vide et en présence de l'échantillon de matériau.

En effet, La présence du matériau dans la cavité engendre la modification de la fréquence de résonance et du facteur de qualité de la cavité. Le décalage en fréquence permet de mesurer la constante diélectrique (la partie réelle) et la variation du facteur de qualité donne les pertes diélectriques (partie imaginaire).

Bien que cette méthode soit la plus précise, elle ne permet de déterminer la permittivité qu'uniquement pour les fréquences proches de la fréquence de résonance. Il est à noter que La fréquence de résonance dépend essentiellement des dimensions géométriques de la cavité.

b. Méthode de mesure en espace libre

La technique de mesure en espace libre est une technique basée sur la mesure des coefficients de réflexion et de transmission et présente plusieurs avantages :

- Elle a une large bande
- Elle est non destructive
- Elle ne nécessite pas un contact entre l'échantillon et l'outil de mesure
- Cependant pour les basses fréquences la dimension des échantillons doit être importante

Le banc de mesure doit contenir deux antennes et nous devons bien choisir l'emplacement du matériau entre les deux antennes (théorie d'onde plane) puis à partir des puissances incidentes, réfléchies et transmises nous procédons à l'extraction des paramètres du matériau.

c. Méthode de mesure basée sur les lignes de transmission

Les méthodes utilisant des lignes de transmission sont basées sur la détermination des paramètres de propagation (Z et γ) d'une ligne en présence de matériau à caractériser.

Pour extraire ces paramètres de propagation, nous utilisons : soit les paramètres S en réflexion/transmission, soit uniquement en réflexion (S_{11} ou S_{22}) dans deux configurations différentes, à savoir, la ligne en court-circuit et la ligne en circuit ouvert.

Il existe plusieurs structures des lignes de transmission, ces structures peuvent être utilisées comme des cellules de mesure pour déterminer les caractéristiques électromagnétiques des matériaux de manière générale. Le choix de la structure dépend des objectifs qui doivent être fixés au départ : rapidité de la méthode, facilité de celle-ci et précision sur l'un des paramètres à caractériser.

Parmi les structures avec les lignes de transmission qui existe dans les littératures nous citons :

- Cellule en ligne coaxiale ou rectangulaire (guide d'onde)
- Cellule en ligne coplanaires
- Cellule en ligne microruban.

i. Cellule en ligne coaxiale

La cellule en ligne coaxiale [51] est un outil de mesure de permittivité complexe et de perméabilité magnétique complexe dans une large bande fréquentielle [de 50MHz jusqu'aux 18GHz] suivant la forme et les dimensions de la ligne de propagation. Dans ce cas d'utilisation l'échantillon à mesurer est placé localement dans la structure. La figure ci-dessous montre le schéma de principe de cette méthode et une image de deux cellules existantes dans la littérature.



Figure 75 : Deux cellules de mesures de permittivité

Le principe de cette technique repose en premier lieu sur la détermination des paramètres S de la cellule en présence du matériau à tester puis l'application de l'algorithme de Nicolson & Ross , d'où les expressions de la permittivité et de perméabilité complexes sont les suivantes [50], [52]:

$$\varepsilon = j \frac{c}{2\pi f L} \left(\frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \right)^{-1} [-\ln(T) - (j\theta(T) + 2\pi n)] \quad (71)$$

$$\mu = j \frac{c}{2\pi f L} \left(\frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma} \right) [-\ln(T) - (j\theta(T) + 2\pi n)] \quad (72)$$

Cette méthode est très efficace et applicable pour une bande très large. En plus elle peut être appliquée pour plusieurs types des matériaux (gels, liquide, matériaux granulaires, poudres...) suivant la structure de propagation guidée utilisée.

ii. Cellule en ligne micro ruban

Cette méthode de mesure [50] est similaire à la méthode précédente qui utilise les lignes coaxiales. La seule différence est au niveau des équations d'extraction de la permittivité. Cette méthode de mesure permet de couvrir une bande de fréquence similaire à la bande de la méthode basée sur les lignes coaxiales. Mais, Cette méthode montre une erreur importante pour la mesure de l'angle de perte à cause des pertes conductrices dans le cas où le conducteur supérieur a une grande largeur.

3. Choix de la méthode de mesure

a. Analyse du besoin

L'objectif principal du travail de cette thèse est de mesurer la permittivité diélectrique des produits humides sur une large bande de fréquence. Comme nous l'avons explicité plus haut la technique capacitive présente une limite supérieure en termes de fréquence de mesure qui situe au voisinage de 100 MHz. Pour étendre la gamme de mesure en fréquence, nous avons choisi la ligne coaxiale. En effet, d'une part, les méthodes de mesure en ligne coaxiales peuvent couvrir une très large bande de fréquence qui peut atteindre 18 GHz ,d'autre part, les dimensions des lignes coaxiales peuvent être choisies pour répondre à la contrainte de la taille de l'échantillon.

b. Cellule développée au CETIAT

La cellule coaxiale développée au CETIAT, présente les dimensions géométriques du standard 1 "5/8 sont :

- Le rayon interne $a = 8,41$ mm
- Le rayon extérieur $b = 19,4$ mm

Des transitions de type N à 1 "5/8 de la marque Spinner avec une impédance caractéristique 50Ω (voir Figure 76) ont été utilisés.

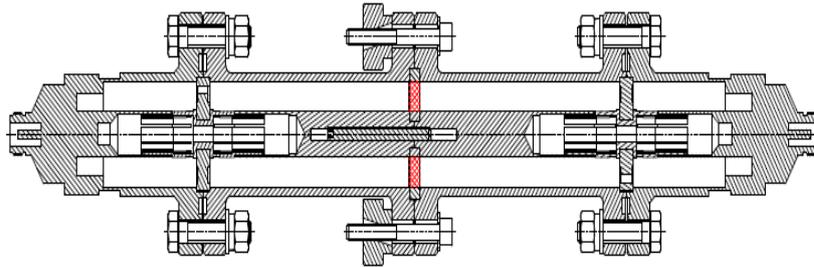


Figure 76 : Schéma technique de la cellule coaxiale

Pour compléter le montage, un court-circuit coaxial coulissant a été développé. Ce dernier a servi à la fois pour valider les caractéristiques de la cellule et pour le processus de mesure de la permittivité (voir Figure 77).

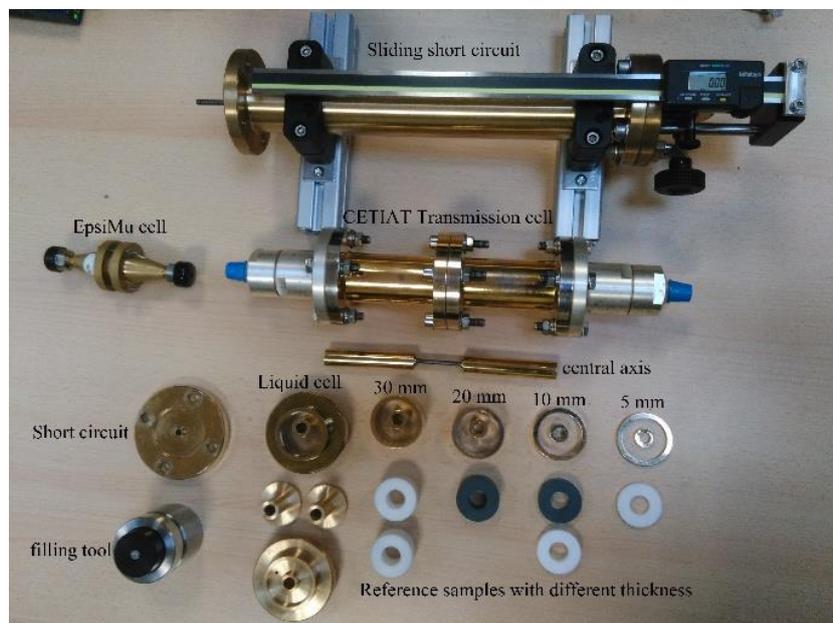


Figure 77 : Photo de la cellule développée au CETIAT ainsi que quelques échantillons de référence et de la cellule EpsiMu pour comparaison dimensionnelle

La définition de la plage fréquentielle d'utilisation de la cellule développée est une étape importante.

En effet, les méthodes de mesure de la permittivité diélectrique avec les lignes coaxiales sont limitées par la fréquence de coupure du mode Transverse Électrique Magnétique (TEM) [53], qui peut être exprimée par l'équation (73) en fonction de la permittivité diélectrique et des dimensions des cellules pour les matériaux non-magnétiques.

La variation de cette fréquence de coupure en fonction de la permittivité est présentée dans la figure ci-dessous (Figure 78).

$$f_c = \frac{c}{\pi(a + b)\sqrt{\epsilon'}} \quad (73)$$

Tels que :

$c = 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ Est la vitesse de la lumière dans le vide.

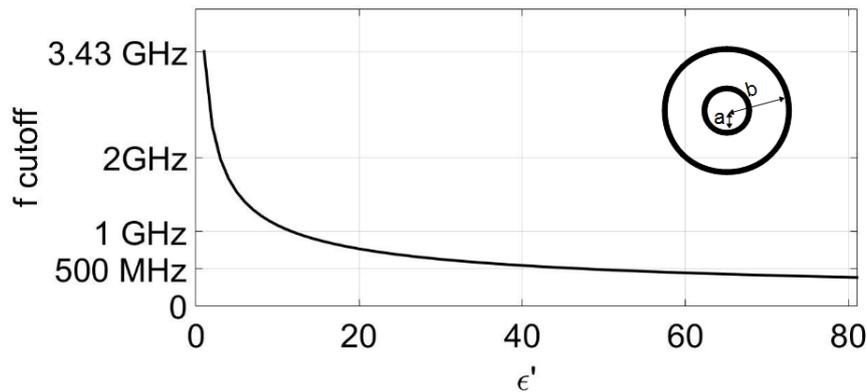


Figure 78 : La variation de la fréquence de coupure en fonction de la permittivité. À partir de la figure ci-dessus, nous pouvons déduire que la fréquence la plus élevée de notre cellule CETIAT qui correspond à la fréquence de coupure de la cellule vide est égale à 3,43 GHz.

4. Principe de mesure avec la cellule coaxiale

a. Méthode EpsiMu®

EpsiMu® est une cellule conique coaxiale, développée à l'Institut Fresnel de Marseille, dans le but de déterminer avec précision la permittivité complexe $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ et la perméabilité complexe $\mu^* = \mu' - j\mu''$ de matériaux.

Cette cellule repose sur le fait qu'elle intègre un porte-échantillon amovible et étanche à l'air de longueur variable, permettant la mesure de presque tous les types de matériaux [51].



Figure 79 : L'outil EpsiMu®

Les paramètres S de l'échantillon, sont déterminés par un processus de de-embedding à partir des paramètres S mesurés de la cellule entière contenant l'échantillon avec un échantillon à l'intérieur.

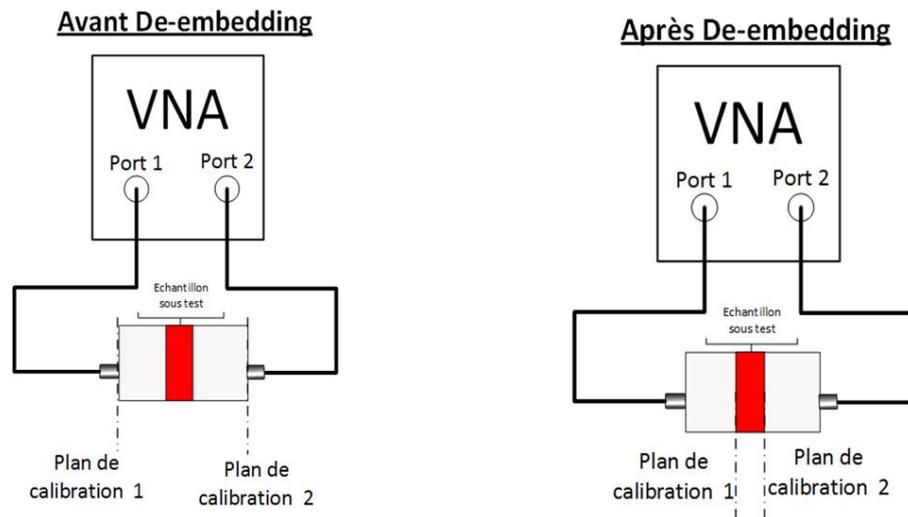


Figure 80 : Processus de De-embedding

L'algorithme de Nicholson-Ross-Weir [52] permet de corréler les paramètres S de l'échantillon avec le coefficient de Transmission (T) et de Réflexion (Γ), et par conséquent avec la permittivité complexe et la perméabilité complexe, les équations ci-après décrivent le processus de NRW :

$$\Gamma = \frac{1 + S_{11}^2 - S_{21}^2}{2S_{11}} \pm \sqrt{\left(\frac{1 + S_{11}^2 - S_{21}^2}{2S_{11}}\right)^2 - 1} \quad (74)$$

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma} \quad (75)$$

$$z_r = \left(\frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma}\right) \quad (76)$$

Avec :

- z_r l'impédance réduite du système.
- La magnitude du coefficient de réflexion doit vérifier la contrainte suivante : $|\Gamma| \leq 1$ et la partie réelle de z_r doit être positive pour que la solution soit physiquement correcte.

D'où l'équation finale de calcul de la permittivité diélectrique complexe qui est la suivante :

$$\epsilon_r^* = j \frac{c}{2\pi f L} \left(\frac{1 - \Gamma}{1 + \Gamma} \right) \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (77)$$

Les propriétés électromagnétiques des matériaux sont déterminées en temps réel avec une précision significative, dans une gamme de fréquence allant de 10 MHz à environ 10 GHz, en raison des dimensions de la cellule EpsiMu (diamètre externe 13 mm).

b. Méthode SOLT pour mesurer la permittivité diélectrique

Le processus de mesure de la permittivité complexe du matériau avec la cellule coaxiale 1''5/8 consiste à utiliser la cellule dans quatre configurations différentes (Figure 81) :

- Court-circuit (S : Short)
- Circuit ouvert (O : Open)
- Charge adaptée (L : Load)
- Transmission (T : Thru)

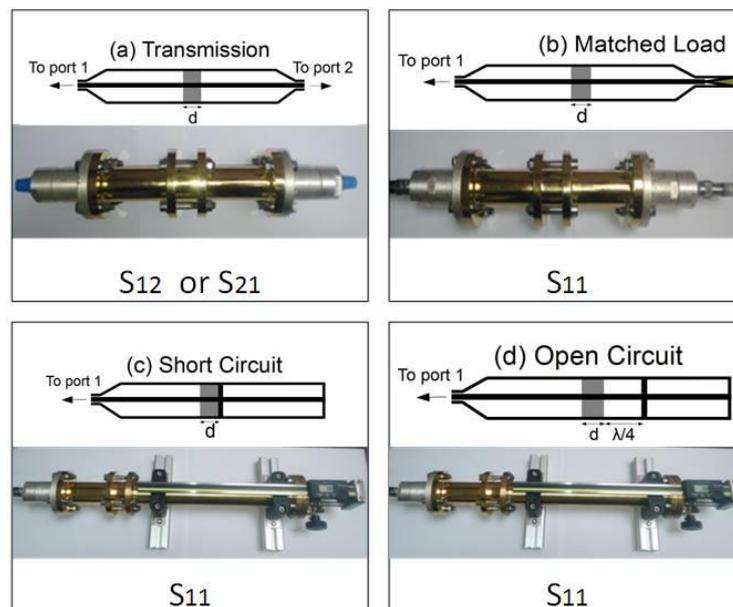


Figure 81: Cellule coaxiale dans ces différentes configurations : (a) Transmission, (b) Charge adaptée, (c) Court-circuit et (d) Circuit ouvert

i. Court circuit

Dans cette configuration, le plan de court-circuit est mis dans le plan de sortie de l'échantillon comme il est illustré dans la Figure 82.

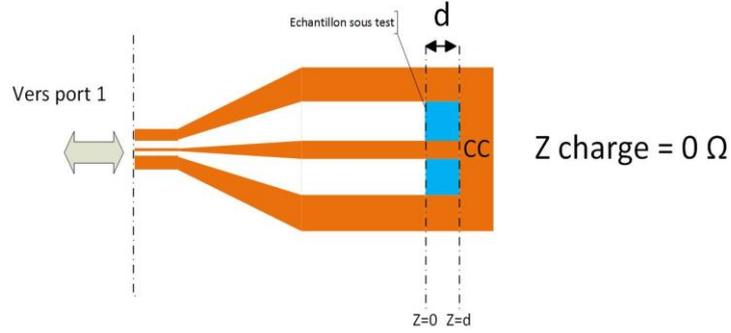


Figure 82 : Configuration en court-circuit

La mesure de l'impédance complexe du court-circuit Z_{cc}^* et du coefficient de réflexion $(S_{11}^*)^{cc}$ à l'aide d'un VNA (Vector Network Analyzer) permet de donner une première relation entre ces deux paramètres mesurés et la permittivité diélectrique complexe.

$$(S_{11}^*)^{cc} = \frac{Z_1^* t^* - Z_0^*}{Z_1^* t^* + Z_0^*} \quad (78)$$

$$Z_{cc}^* = Z_1^* t^* \quad (79)$$

Avec :

- $t^* = \tanh(\gamma_1^* d)$: Le coefficient de transmission.
- $\gamma_1^* = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\mu^* \varepsilon^*}$: La constante de propagation complexe dans le matériau.
- λ : La longueur d'onde.
- $Z_1^* = Z_0^* \sqrt{\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}}$: L'impédance caractéristique de la ligne coaxiale remplie avec le matériau.
- $Z_0^* = 50 + j0$ est l'impédance caractéristique de la ligne à vide.

ii. Circuit ouvert

Lorsque le plan de court-circuit est placé à une distance $\lambda /4$, nous obtenons un vrai circuit ouvert à la fréquence qui correspond à cette longueur d'onde.

D'une manière similaire au court-circuit, l'impédance complexe et le coefficient de réflexion nous donnent un deuxième système d'équations qui relie.

$$(S_{11}^*)^{oc} = \frac{Z_1^* - Z_0^* t^*}{Z_1^* + Z_0^* t^*} \quad (80)$$

$$Z_{oc}^* = \frac{Z_1^*}{t^*} \quad (81)$$

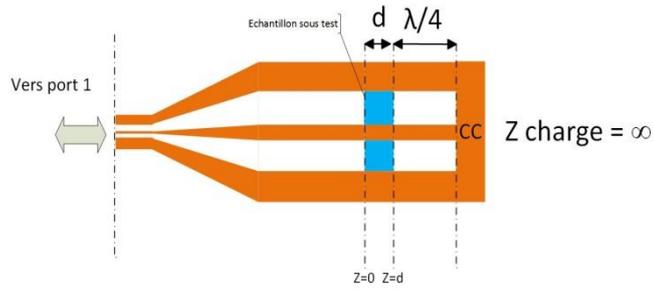


Figure 83 : Configuration en circuit ouvert

iii. Transmission

Avec cette configuration, les deux coefficients de transmissions S_{21}^* ou /et S_{12}^* peuvent être utilisés pour être reliés à la permittivité diélectrique complexe :

$$S_{21}^* = \frac{2Z_1^* Z_0^*}{(Z_1^{*2} - Z_0^{*2}) \sinh(\gamma_1^* d) + 2Z_1^* Z_0^* \cosh(\gamma_1^* d)} \quad (82)$$

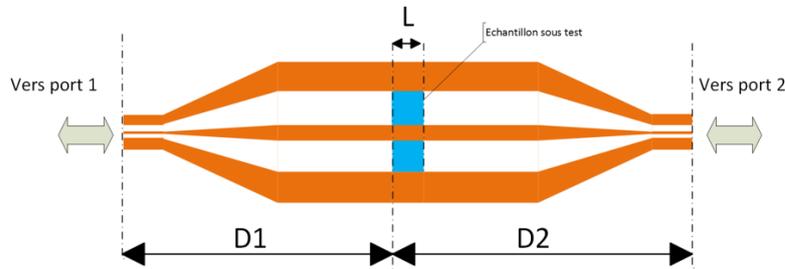


Figure 84 : Configuration en transmission

iv. Charge adaptée

La même configuration (transmission) est utilisée mais au niveau du port 2, nous branchons une charge adaptée 50Ω (Figure 85).

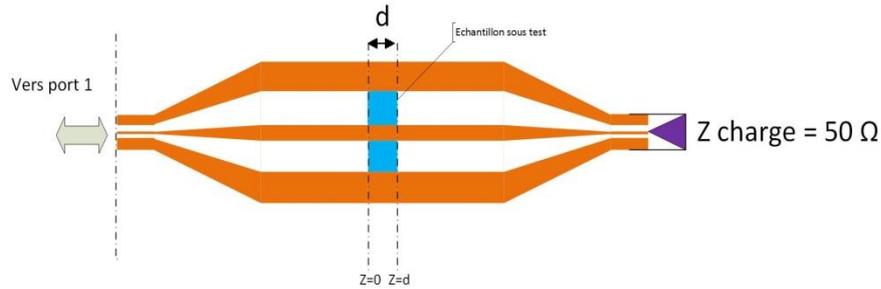


Figure 85 : Configuration en charge adaptée

Le coefficient de réflexion $(S_{11}^*)^{ml}$ peut être relié à la permittivité complexe selon cette équation :

$$(S_{11}^*)^{ml} = \frac{(Z_1^{*2} - Z_0^{*2})t^{*2}}{2Z_1^* Z_0^* + Z_0^{*2}t^{*2} + Z_1^{*2}t^{*2}} \quad (83)$$

Comme montré ci-dessus, les équations (59, 60, 61 et 62) permettent d'extraire la permittivité diélectrique ($\mu = 1$).

En effet, chaque configuration donne un couple de solutions, mais en utilisant les valeurs d'impédance mesurées avec le court-circuit et la configuration en circuit ouvert, nous pouvons déduire la valeur de la permittivité diélectrique.

Cette méthode rapide, sert principalement à apprécier la cohérence entre tous les résultats obtenus :

$$\epsilon^* = \frac{Z_0^*}{Z_{cc}^* Z_{oc}^*} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (84)$$

Cette équation (63) est uniquement utilisée pour obtenir une valeur approximative de permittivité complexe avec laquelle un processus d'optimisation est lancé pour trouver la valeur correcte à partir des équations qui peuvent être le mieux adapté.

5. Étalonnage de la cellule coaxiale

Comme il été expliqué dans le paragraphe précédent, notre critère de cohérence des résultats de mesure est basé sur les valeurs données par la mesure en court-circuit et en circuit ouvert. Afin de valider que nous avons une bonne qualité des contacts du court-circuit, nous devons vérifier que le coefficient de réflexion a un module proche de 1 pour toutes les positions du piston qui assurent le court-circuit lorsque la cellule est vide.

Par exemple, les résultats donnés ci-dessous (Figure 86 et Figure 87) montrent que pour la fréquence 2,4 GHz et pour des positions différentes, les résultats de $S_{11} = |S_{11}|e^{j \arg(S_{11})}$ sont cohérents avec les valeurs théoriques.

S11 at 2.4 GHz for differents positions of the piston

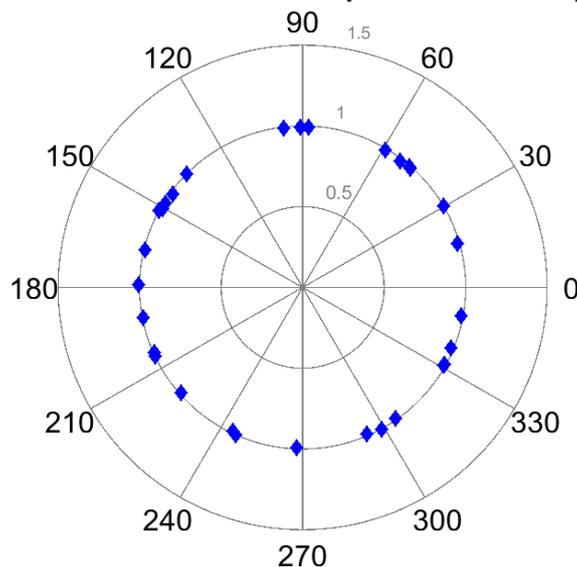


Figure 86 : Coefficient de réflexion S11 à 2,4 GHz : (a) présentation polaire

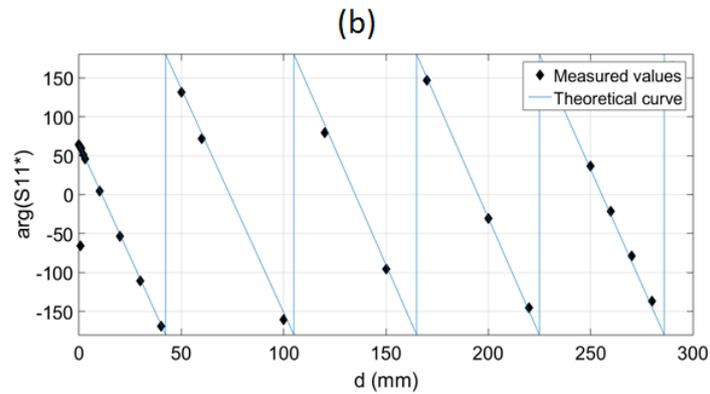


Figure 87 : Coefficient de réflexion S11 à 2,4 GHz : (a) phase

Nous pouvons déduire que pour toutes les fréquences de la bande de mesure [260 MHz - 3,4 GHz] le critère « coefficient de module très proche de 1 » est toujours vérifié.

En conséquence on peut affirmer que la qualité de réalisation du court-circuit est correcte

6. Validation de la méthode avec les liquides

Afin de valider la technique de mesure utilisée en utilisant la cellule coaxiale développée, nous avons réalisé des portes échantillons adaptés pour la mesure sur des liquides.

L'étanchéité de la cellule porte échantillon est assurée par deux cloisons en quartz qui ont été collées des deux côtés de cette dernière (voir la Figure 88).



Figure 88 : Porte échantillon liquide

Pour valider le fonctionnement de la cellule coaxiale, nous avons alors réalisé les mesures sur un échantillon de décanol avec d'une part la cellule capacitive et d'autre part la cellule coaxiale. Le remplissage des deux cellules a été réalisé en même temps. Les mesures ont été réalisées en utilisant le même VNA qui est étalonné dans la bande de fréquence qui englobe la plage des deux cellules [1 MHz – 2 GHz] (voir la Figure 89).

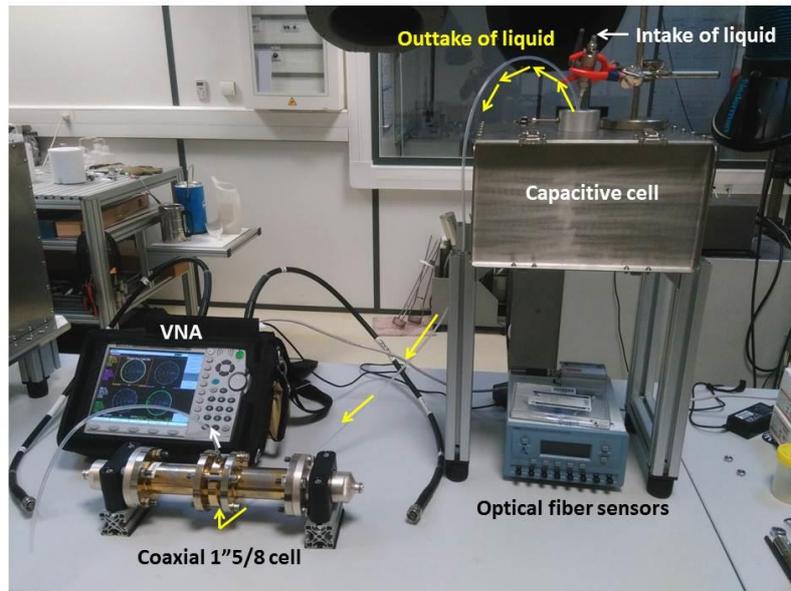


Figure 89 : Banc de mesure expérimentale de deux cellules capacitive et coaxiale

Nous avons effectué cette mesure sur le même échantillon de décanol avec la cellule EpsiMu[®] et ceci dans les conditions d'environnement du laboratoire de l'Institut Fresnel qui sont similaires à celles appliquées au CETIAT (23°C et 40% HR).

Les résultats de ces mesures sont présentés dans la Figure 90. Les bandes de fréquences pour les mesures sont les suivantes :

- Cellule capacitive : [1 MHz – 100 MHz]
- Cellule coaxiale 1 1/8 : [50 MHz – 2 GHz]
- EpsiMu[®] : [50 MHz – 6 GHz]

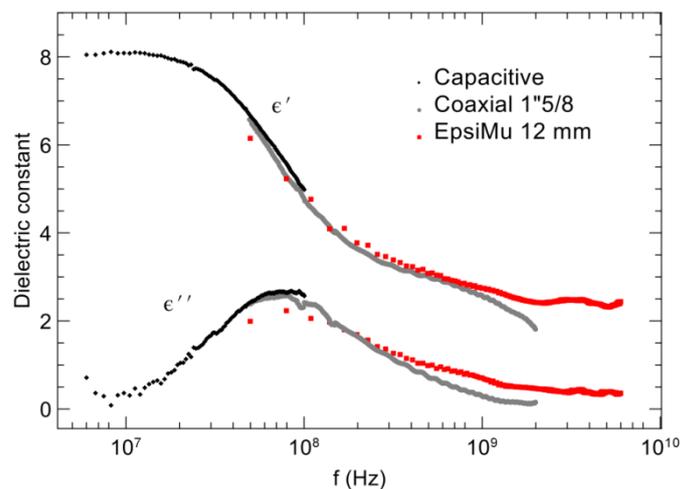


Figure 90 : Résultats de mesure de Décanol à 20°C

La comparaison entre les différents résultats de mesure, montrent une coïncidence entre les mesures réalisées avec la cellule capacitive et avec la cellule coaxiale 1"5/8 sur la bande de fréquence 50 MHz /100 MHz.

En comparant les résultats de mesure avec ceux obtenus sur les cellules coaxiales, nous pouvons remarquer qu'il y a une légère variation liée vraisemblablement à la légère différence de température entre les échantillons. Pour les hautes fréquences (au-delà de 500 MHz) les résultats avec EpsiMu sont plus proches des valeurs de la référence.

7. Validation de la méthode avec les solides

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de mesure effectuées sur le PTFE et le PVC avec les différentes cellules (capacitive, coaxiale 1"5/8 et *EpsiMu*®) de mesure. La Figure 91 représente les échantillons qui ont été réalisés pour la cellule 1"5/8.



Figure 91 : Échantillons coaxiales du PTFE

Les figures ci-après (Figure 92 et Figure 93) regroupent les différents résultats de mesure pour le PTFE et pour le PVC.

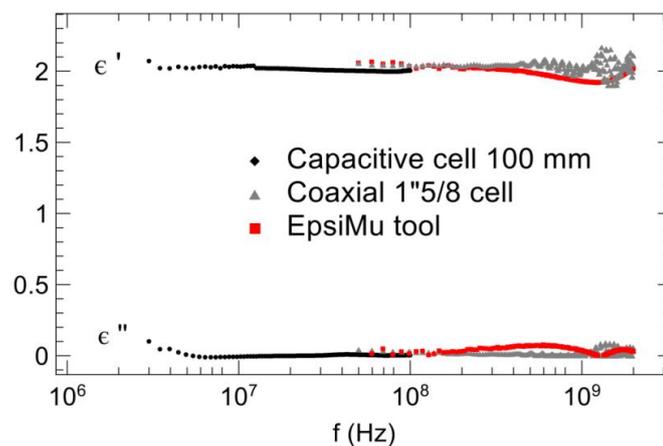


Figure 92 : Résultat de mesure de téflon

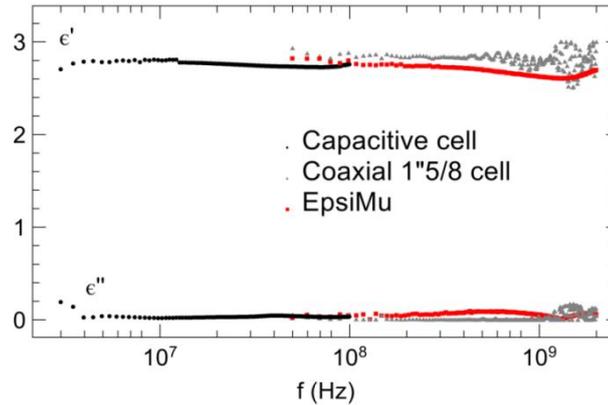


Figure 93 : Résultat de mesure de PVC

Le tableau ci-après, donne les principaux résultats des mesures effectuées sur du Téflon et du PVC. Ils démontrent la cohérence de mesure entre les différentes cellules et confortent ceux obtenus sur les liquides.

Tableau 13 : Sélection des résultats de mesure avec les différentes cellules

Matériau	Fréquence	ϵ'_r	ϵ''_r	Méthode
PTFE	20 MHz	2.01	0.056	Capacitive
	60 MHz	2.03	0.0048	
	50 MHz	2.05	0.041	Coaxiale 1 "5/8
	508.25 MHz	2.05	0.02	
	1 GHz	2.03	0.025	
	1.06 GHz	2.04	0.003	[54]
100 MHz	2.02	0.0285	<i>EpsiMu</i> [®]	
PVC	20 MHz	2.76	0.027	Capacitive
	60 MHz	2.72	0.034	
	50 MHz	2.93	0.052	Coaxiale 1 "5/8
	508.25 MHz	2.84	0.013	
	1 GHz	2.82	0.026	
	315 MHz	2.72	0.066	<i>EpsiMu</i> [®]
	507.25 MHz	2.69	0.085	
1 GHz	2.64	0.052		

8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présentés la cellule coaxiale développée au CETIAT. La validation métrologique de cette cellule avec les liquides de référence ainsi que les solides a été réalisée. Dans le cas de la cellule coaxiale développée, nous pouvons noter qu'il y a des difficultés en termes de préparation des échantillons. En effet, dans le cas des échantillons liquides, les bulles d'air ainsi qu'une légère fuite du liquide rendent les mesures diélectriques plus délicates.

Partie 3 : Liaisons de l'eau : Application de l'étude sur les produits humides

Chapitre VI. Étude expérimentale de l'argile kaolinite	114
1. Introduction	114
2. Caractéristiques de l'argile kaolinite	114
3. Étude préliminaire des matériaux de référence en humidité	115
a. Description des matériaux de référence	115
b. Alpha-D-lactose monohydrate	115
c. Calcium Oxalate monohydrate	117
4. Étude de la teneur en eau	119
a. Liaisons chimiques et analyse thermo-coulométrique	119
5. Étude des propriétés diélectriques avec la cellule capacitive	122
a. Préparation des échantillons	122
b. Processus expérimentale et contrôle de la teneur en eau	123
c. Résultats des mesures	124
6. Étude des propriétés diélectriques avec les cellules coaxiales	127
a. Préparation des échantillons	127
b. Étude de l'effet du compactage sur la permittivité diélectrique	127
c. Processus expérimentaux et contrôle de la teneur en eau	129
d. Résultats de mesures	129
7. Discussion	138
8. Conclusion	138
Chapitre VII. Évaluation expérimentale de la teneur en eau dans le carton	139
1. Introduction	139
2. Caractéristiques du carton	139
3. Étude de la teneur en eau	139
a. Homogénéité de répartition de l'humidité	139
b. Évolution du séchage et de l'absorption en fonction du temps	140
c. Liaisons chimiques et analyse thermo-coulométrique	142
4. Étude des propriétés diélectriques avec les cellules coaxiales	145
a. Préparation des échantillons	145
b. Processus expérimentaux et contrôle de la teneur en eau	145
c. Résultats de mesures	146
5. Conclusion	149

Chapitre VI. Étude expérimentale de l'argile kaolinite

1. Introduction

Les argiles sont des matériaux présents partout à la surface de la terre. Leurs caractéristiques ont été étudiées depuis longtemps. Ce sont des matériaux présentant un intérêt très important surtout dans le secteur pétroliers notamment en ce qui concerne les études des sols. La kaolinite, est une des argiles les plus connues et la plus utilisée. Par exemple, la kaolinite est utilisée comme barrière artificielle pour les déchets nucléaires « stockage géologique ». Elles sont utilisées en raison de ses caractéristiques électriques et diélectriques. Dans le cas d'une forte humidité, la permittivité diélectrique de ces barrières change et par conséquent sa influe sur leurs efficacités.

Dans ce chapitre, nous étudions les caractéristiques diélectriques de la kaolinite et ses interactions avec l'eau en analysant les différentes liaisons chimiques ou physiques entre les deux composants.

Dans le cadre de cette étude, deux kaolinites d'origines différentes ont été étudiées. La première, pâteuse, a été préparée et fournie par le laboratoire CTMNC (Centre Technique de Matériaux Naturels de Construction). Sa composition est très bien connue grâce aux analyses réalisées par ce centre technique.

La deuxième se présente sous forme de poudre pure, commercialisée sous la marque « *Fluka Analytical, Réf : 03584, Lot : 0001345754* ». L'utilisation de ce deuxième type vient de la nécessité de préparer des échantillons avec une densité et une teneur en eau qui doivent être maîtrisées. L'autre problématique qui nous a amené à utiliser ce deuxième type d'argile est lié au fait qu'il présente un retrait limité lors de l'opération de séchage (variation du diamètre et de l'épaisseur des échantillons).

2. Caractéristiques de l'argile kaolinite

Les argiles sont parmi les matériaux les plus complexes des points de vue structures et caractéristiques. La kaolinite fait partie des minéraux argileux non gonflants [11, p. 16].

Les argiles minérales font référence aux phyllosilicates hydratés à grains fins qui pourront apporter de la plasticité lorsqu'une grande quantité d'eau est ajoutée et de la dureté lorsqu'elles sont séchées [55]. Elles sont caractérisées par une structure composée par un empilement des « feuillets » qui sont structurés, elles-mêmes par des couches tétraédriques et octaédriques.

En effet, la kaolinite, de formule chimique $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, possède une structure en feuillets d'épaisseur égale à 0.7 nm, composée d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O) comme illustré dans la Figure 94 [56].

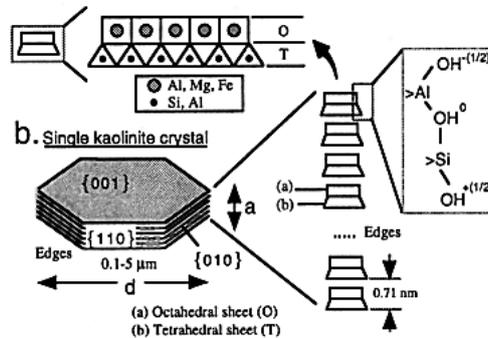


Figure 94 : Structure d'une cristallite de kaolinite et d'un grain de kaolinite [56].

3. Étude préliminaire des matériaux de référence en humidité

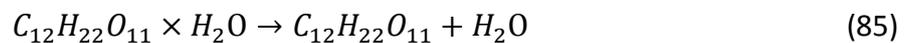
Afin de commencer l'étude sur l'argile humide, dans cette partie, nous étudierons des matériaux dont la teneur en eau est stable.

Ce sont le Alpha-D-lactose monohydrate de formule chimique $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ (numéro du CAS: 5989-81-1) et l'Oxalate de Calcium monohydrate de formule chimique $C_2H_2O_4 \cdot H_2O$ (numéro CAS est 5794-28-5). Tous les deux proviennent du même fabricant qui est « ACROS Organics ». Ces matériaux ont été utilisés par les partenaires du projet MetfNet et une légère variation de la teneur en eau a été remarquée.

a. Description des matériaux de référence

Le premier matériau, le Alpha-D-lactose monohydrate, est souvent utilisé dans le domaine pharmaceutique et dans de nombreux mélanges alimentaires secs.

La particularité de l'Alpha-D-lactose monohydrate est la teneur en eau faible stable, environ 4,9% (base humide). Cela correspond à l'eau de « cristallisation » ou bien « l'eau liée chimiquement » et est fortement liée à la matrice solide (voir la réaction (85)). Par conséquent, cette eau ne peut pas être libérée sans chauffer le produit [57]–[59].



b. Alpha-D-lactose monohydrate

Dans cette partie, nous étudions la teneur en eau dans le Alpha-D-lactose monohydrate (ADL). La Figure 95 présente les résultats d'analyse thermo-coulométrique. À partir de ces résultats, nous pouvons conclure que l'ADL est composé par 5% d'eau par rapport à la masse humide. Cette valeur a été validée par les différents participants du projet Metfnet en utilisant différentes technique de mesure comme le KF et la thermogravimétrie.

Des essais de reproductibilité et de répétabilité de mesure de l'humidité dans l'ADL en utilisant le thermo-coulomètre ont été réalisés et ils ont montrés la stabilité de cette valeur.

L'eau reliée avec les molécules d'ADL présente une force de liaison difficilement libérée et nécessite une température élevée (de l'ordre de 143 °C).

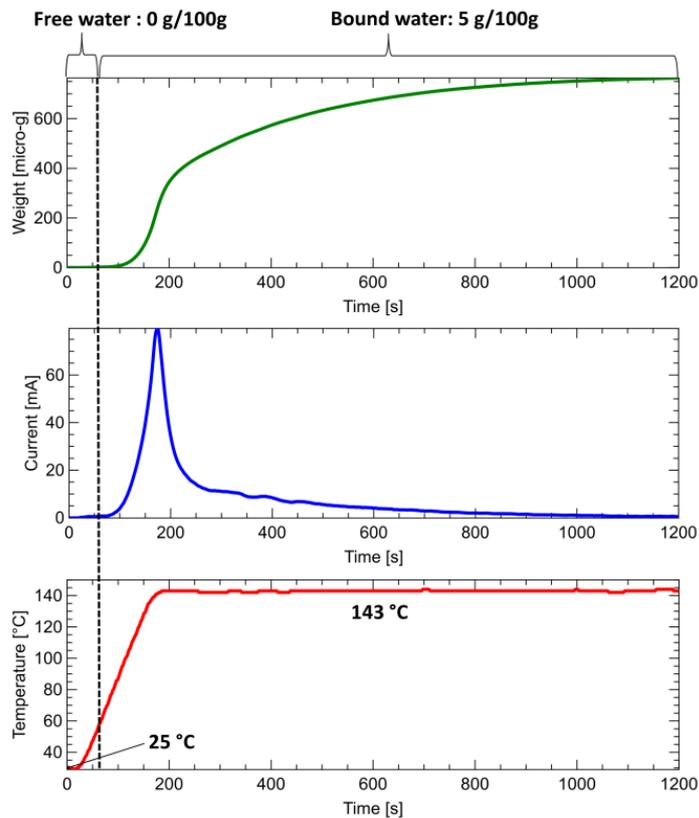


Figure 95 : Le Alpha-D-lactose monohydrate : évolution du l'eau en fonction de la température

En parallèle avec l'analyse thermo-coulométrique, nous avons réalisé une mesure diélectrique en utilisant la cellule coaxiale. Les résultats de mesure de la permittivité diélectrique complexe (Figure 96) montrent la présence d'une relaxation diélectrique centrée sur une fréquence égale à 6.72 MHz.

Le spectre diélectrique de l'ADL peut être modélisé avec le modèle de HN dont les paramètres sont présentés dans le

Tableau 14.

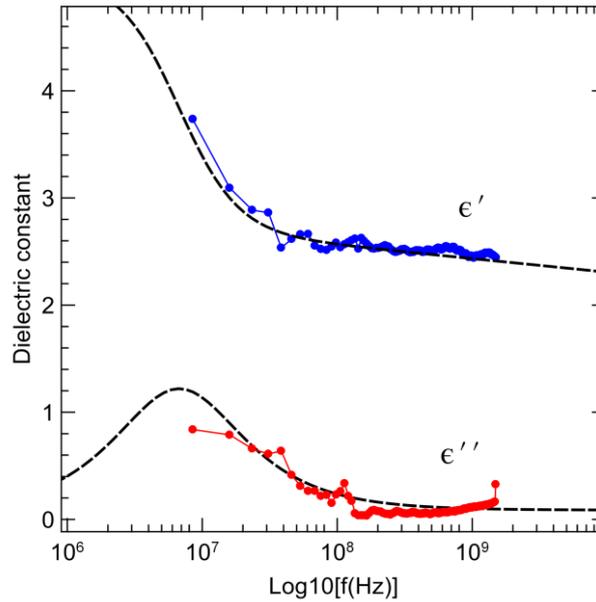


Figure 96 : Le Alpha-D-lactose monohydrate : le modèle est représenté en ligne en pointillés

Tableau 14 : Paramètres du modèle pour le Alpha-D-lactose monohydrate

$f_{HN}(MHz)$	$\Delta\epsilon$	a	b	ϵ'_{∞}
6.72	2.286	0.134	0.431	1

c. Calcium Oxalate monohydrate

Le deuxième monohydrate, le Calcium Oxalate monohydrate, a une teneur en eau plus élevée que l'Alpha-D-lactose, environ 13% [60]. Comme ce matériau n'est pur qu'à 98%, les impuretés augmentent la probabilité d'absorber l'eau de l'environnement. Ce dernier présenterait des propriétés différentes de l'eau monohydrate « liée chimiquement » car elle n'est pas liée par les mêmes phénomènes. En effet, l'eau libérée à 50 °C (voir Figure 97) est considérée comme eau libre. Par contre le deuxième pic détecté au niveau du capteur à partir de 105 °C mis en évidence l'eau fortement liée à la matrice solide.

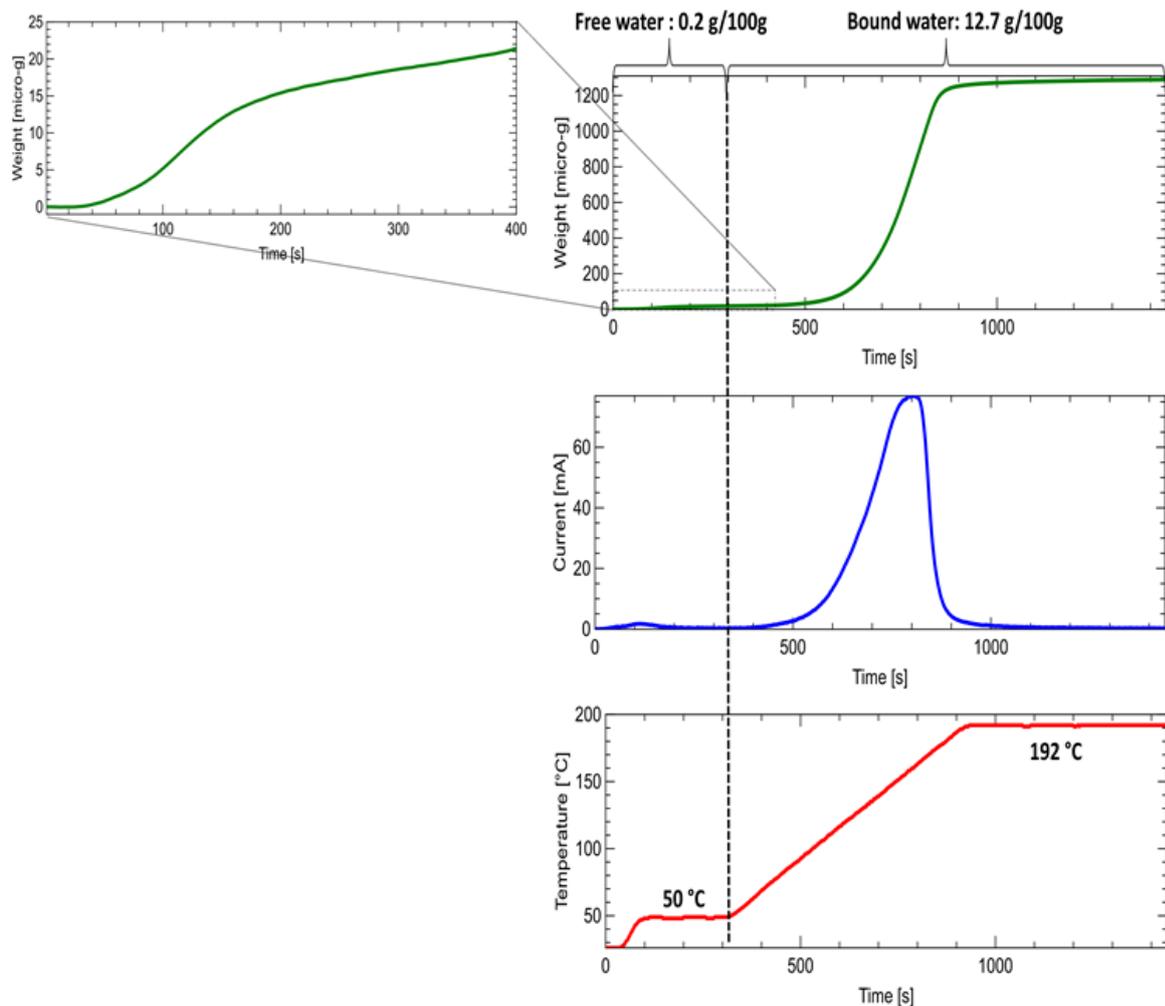


Figure 97 : Calcium Oxalate monohydrate : analyse thermo-coulométrique

Avec la même procédure que nous avons réalisée avec l'ADL, nous mesurons le Calcium Oxalate dans la cellule coaxiale parallèlement avec les mesures thermo-coulométriques. Le spectre fréquentiel de la permittivité diélectrique mesurée est modélisé en superposant trois relaxations dont deux sont centrés sur 10 MHz et la troisième qui correspond à l'eau libre est centrée sur 4.1 GHz. Les différents paramètres utilisés pour modéliser le spectre diélectrique sont présentés dans le Tableau 15.

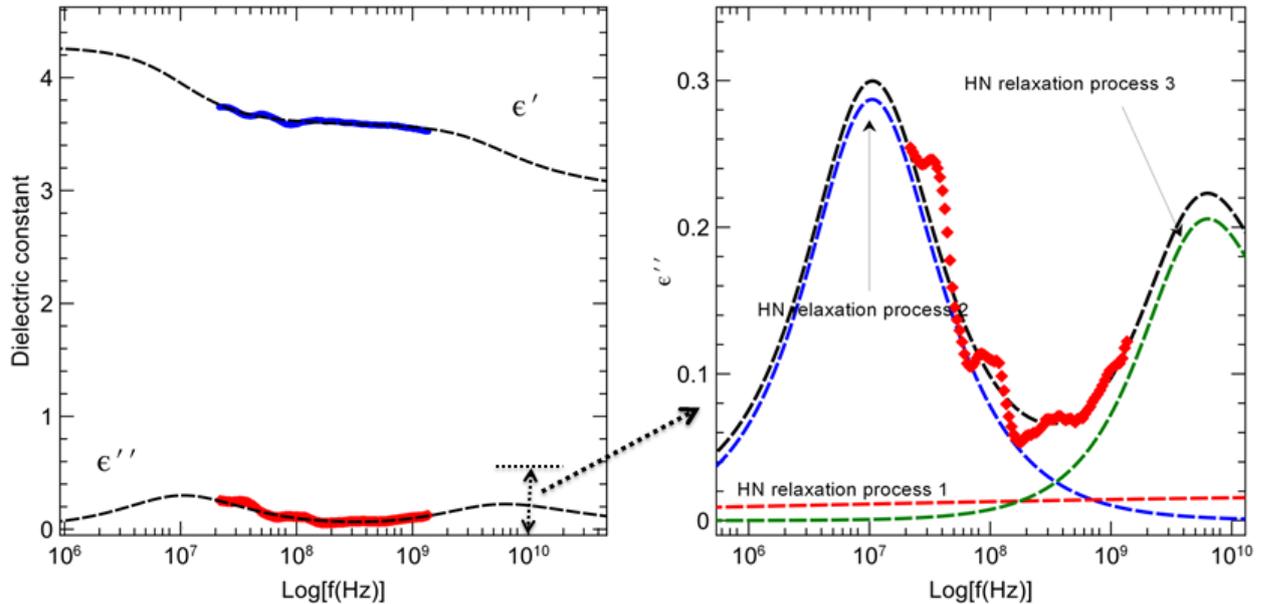


Figure 98 : Calcium Oxalate monohydrate : mesure de permittivité diélectrique

Tableau 15 : Paramètres du modèle pour le Calcium Oxalate monohydrate

N	$f_{HN}(MHz)$	$\Delta\epsilon$	a	b	ϵ'_{∞}	$\text{Log}_{10}(\sigma_{DC})$	m
1	10	0.64	0.978	0.94	1.961	-34.58	2
2	10.59	1.183	0.141	0.092			
3	4111.5	0.539	1	0.574			

4. Étude de la teneur en eau

a. Liaisons chimiques et analyse thermo-coulométrique

La structure microscopique de la kaolinite en feuillets et sa nature poudreuse la transforme en un milieu avec différents niveaux de porosité. En plus, à causes de ses caractéristiques chimiques, la kaolinite interagit avec l'eau avec plusieurs niveaux de liaisons.

En effet, le degré de compaction est un paramètre critique sur le nombre de liaisons possible entre l'eau et l'argile. Pour étudier ces liaisons, nous avons utilisé la méthode d'analyse thermo-coulométrique décrite dans le chapitre 1.

Afin d'identifier les températures d'évaporation de chaque type de liaison d'eau, nous avons procédé à des analyses en régime dynamique (température variable) jusqu'au l'apparition des pics séparés au niveau du courant du capteur.

La Figure 99 (gauche) montre l'apparition de quatre différents pics qui sont facilement identifiables pour des températures différentes dans la plage entre la température ambiante (25 °C) et 400 °C. Pour séparer les pics, une analyse à différents niveaux de températures a été réalisée (voir Figure 99 (droite)). Nous pouvons remarquer clairement l'existence de quatre liaisons d'eau pouvant être classées comme suit :

- Eau libre : qui est libérée en premier lieu sans augmentation de la température et dont la vitesse d'évaporation dépend juste de la vitesse d'air sec appliquée.
- Eau liée 1 : c'est l'eau qui est libérée à 105°C.
- Eau liée 2 : l'eau avec ce type de liaison peut être évaporée à une température 200 °C
- Eau liée 3 : c'est l'eau la plus liée avec la kaolinite, eau de structure, dont la température nécessaire pour le libérer avec le thermo-coulomètre est de l'ordre de 350 °C.

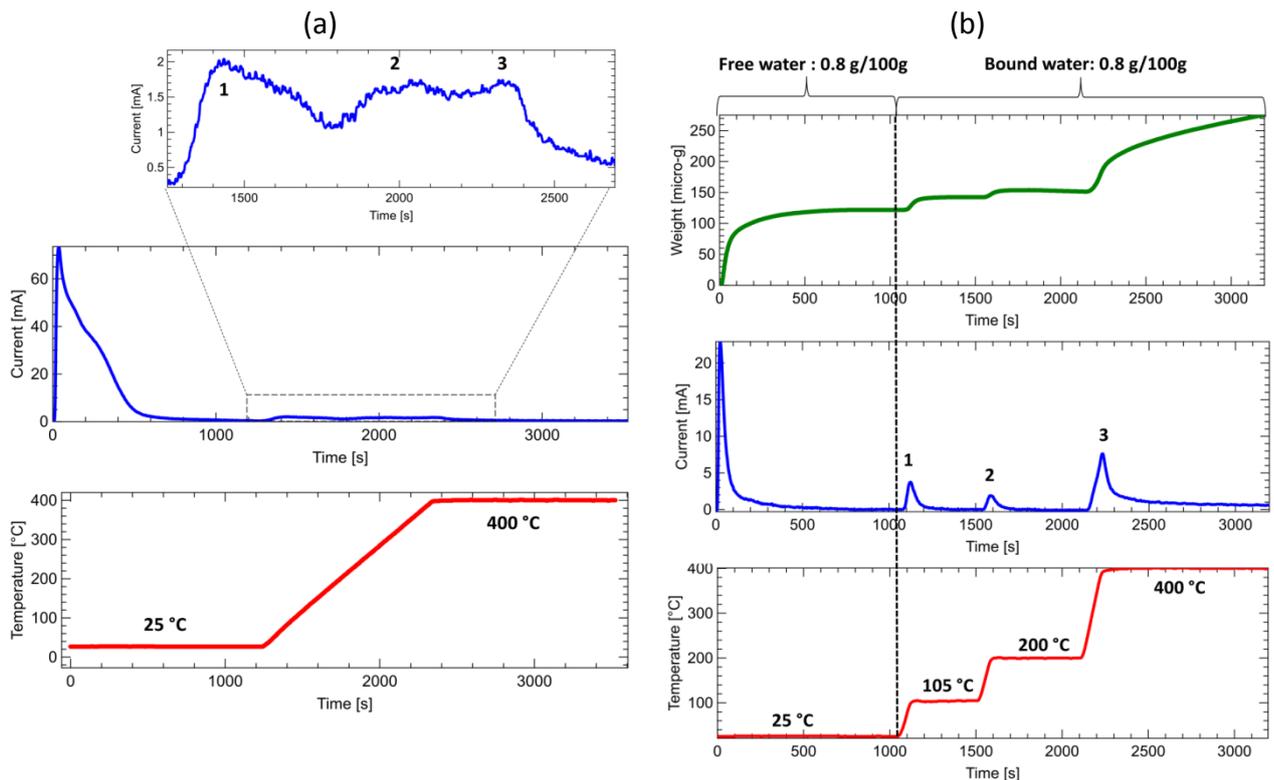


Figure 99 : Résultat d'analyse de l'argile kaolinite : (a) Analyse en régime dynamique de température, (b) Analyse en paliers de température

À partir de ces résultats d'analyse thermo-coulométrique, nous pouvons déterminer les fractions de chaque type de liaison d'eau avec la kaolinite. Pour étudier la variation de chaque fraction d'eau, nous avons réalisé plusieurs analyses sur des échantillons de kaolinite avec des teneurs d'humidité différentes.

Afin d'avoir des échantillons humides avec un teneur en eau élevée, nous préparons des mélanges le plus homogènes possible.

Dans le cas des légères teneurs en eau, nous commençons par sécher les échantillons à 105 °C puis les contaminer dans l'humidité ambiante à des temps variables.

Dans la Figure 100, nous avons regroupé les différentes fractions de chaque liaison d'eau en pourcentage par rapport à la masse d'eau total qui représente le 100%.

Les fractions d'eau peuvent être modélisées avec une seule équation de type exponentiel :

$$y = A + Be^{-\frac{WC(\%)}{C}} \quad (86)$$

Avec :

- y : représente la fraction d'eau correspondante en (%),
- A,B et C : sont des paramètres de lissage,
- WC(%) : représente la teneur en eau totale exprimé en % par rapport à la masse humide.

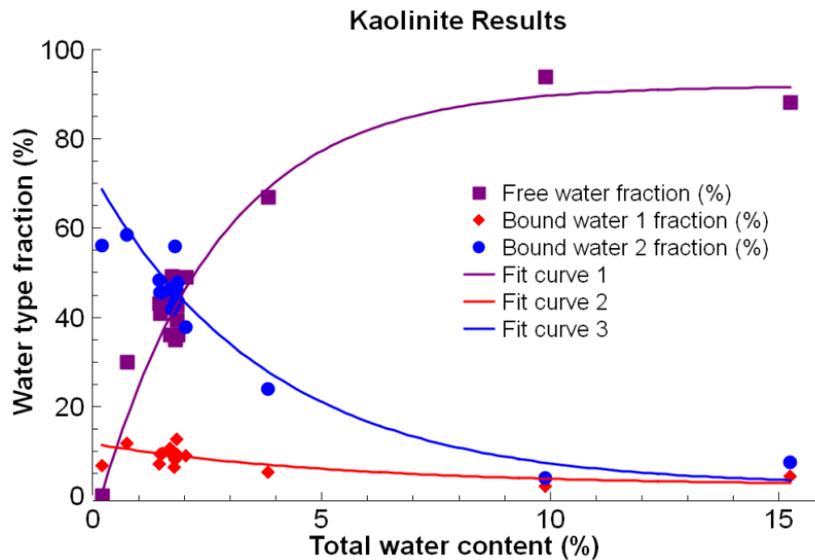


Figure 100 : Résultats thermo-coulométriques des fractions d'eau: (eau liée 1) correspondant à l'eau chimiquement liée et (eau liée 2) correspondant à l'eau physiquement liée

Tableau 16 : Paramètres de modélisation des fractions d'eau

y	A	B	C
Fraction d'eau libre (%)	91.8	-98.68	2.624
Fraction d'eau liée 1 (%)	2.164	9.38	5.51
Fraction d'eau liée 2 (%)	2.107	70.08	3.80

Cette modélisation peut être très utile dans l'étalonnage des capteurs qui permet uniquement de détecter la teneur en eau libre comme par exemple les capteurs IR ou acoustique. En effet, nous pouvons déduire une corrélation linéaire entre les fractions d'eau liée d'une part et la fraction d'eau libre facilement détectable par la majorité des capteurs ou instruments d'autre part. Dans la Figure 101, nous représentons la corrélation entre les trois fractions d'eau ainsi que la modélisation en droite linéaire :

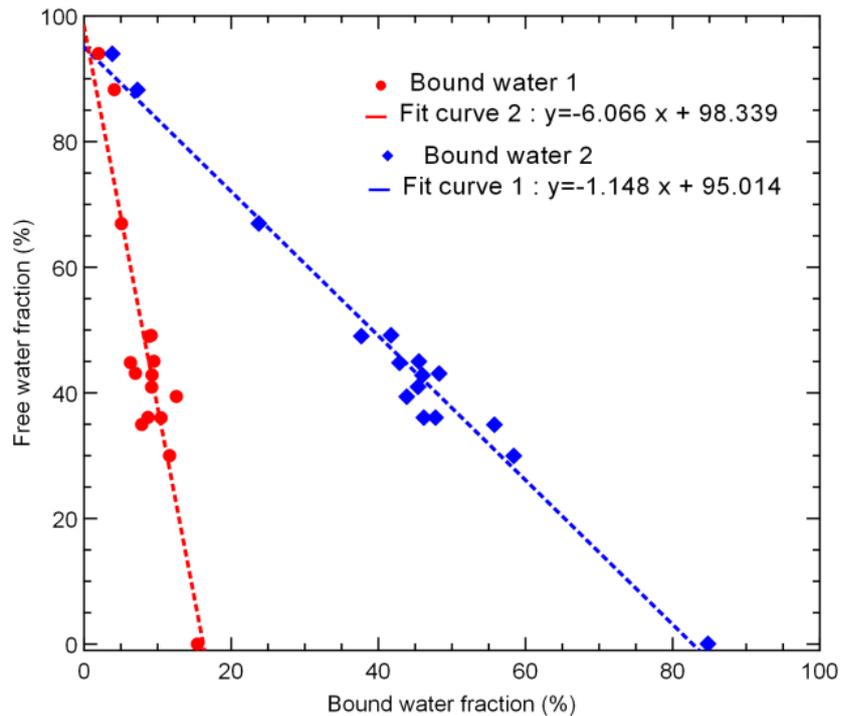


Figure 101 : Corrélation entre les fractions d'eau liées et libre dans la kaolinite

5. Étude des propriétés diélectriques avec la cellule capacitive

a. Préparation des échantillons

Pour étudier l'argile kaolinite avec la cellule capacitive, nous avons utilisé des échantillons préparés dans le laboratoire du CTMNC (Centre Technique de Matériaux Naturels de Construction). Les argiles (K1) ont été préparées sous forme des pâtes humides avec une répartition homogène conditionnées sous forme de plaques d'épaisseurs de l'ordre de 10 mm. Les données de composition minérale sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 17 : Composition minérale de la kaolinite utilisée (K1)-CTMNC

DETERMINATIONS SUR CRU EN %	K1
Perte au feu à 1050 °C	11.54
Silice totale exprimée en SiO ₂	49.9
Aluminium total exprimé Al ₂ O ₃	34.3
Fer total exprimé en Fe ₂ O ₃	1
Titane total exprimé en TiO ₂	0.14
Calcium total exprimé en CaO	0.06
Magnésium total exprimé en MgO	0.3
Potassium total exprimé en K ₂ O	2
Sodium total exprimé en Na ₂ O	0.09
Manganèse total exprimé en MnO	< 0,06

Phosphore total exprimé en P2O5	< 0,2
Baryum total exprimé en BaO	< 0,1
TOTAL	99.33
Phases minéralogiques présentes	kaolinite (majoritaire) Quartz Illite/Muscovite

Pour préparer les échantillons adaptés à la cellule capacitive, nous avons développé deux emporte-pièces pour découper les échantillons avec deux diamètres de 60 mm et de 80 mm (voir les photos ci-après dans la Figure 102) :



Figure 102 : Échantillon kaolinite adapté à la cellule capacitive: humide à gauche et sec à droite

b. Processus expérimentale et contrôle de la teneur en eau

Dans cette partie de mesure, nous commençons les mesures par une teneur en eau élevée de l'ordre de 30% par rapport à la base sèche. Nous sécherons l'échantillon dans une étuve fixée à 55°C pour faire évoluer la teneur en eau. Comme la température influe directement sur la valeur de la permittivité, nous laissons l'échantillon se refroidir avant de commencer la mesure diélectrique et pour assurer qu'il n'aura pas d'évaporation pendant le temps de mesure nous effectuons deux pesées avant et après la mesure diélectrique. Ce cycle de pesage et mesure de permittivité est répété jusqu'au avoir une faible différence de la masse de l'échantillon, à ce stade nous mettrons l'échantillon dans une enceinte climatique à 105 °C pendant 48h pour avoir un échantillon quasiment sec.

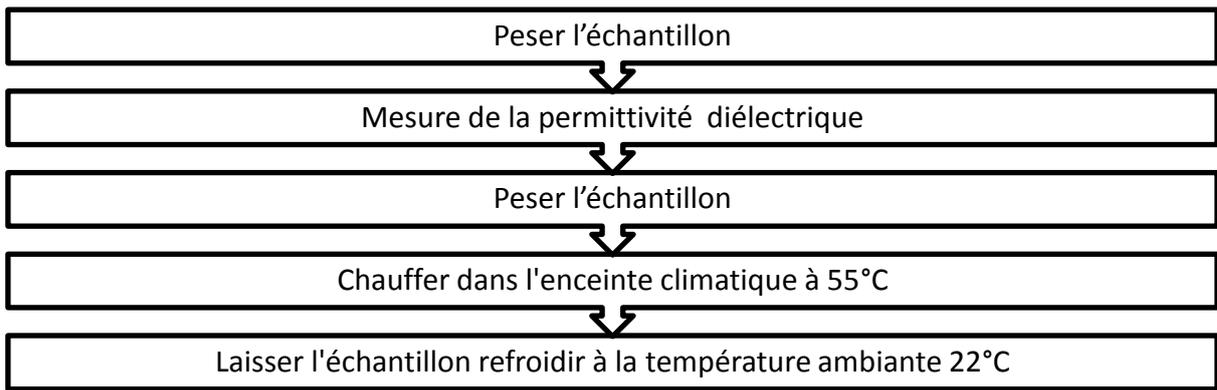


Figure 103 : Protocole expérimentale de mesure de l'argile kaolinite avec la cellule capacitive

c. Résultats des mesures

i. Spectre diélectrique et liaisons d'eau

Les mesures en basses fréquences, sont réalisées à l'aide de l'analyseur de réseau vectoriel dans la bande entre 5 kHz et 150 MHz.

Dans la Figure 104, nous représentons deux exemples de mesures de la permittivité diélectrique complexe d'un même échantillon kaolinite humide dans l'état initial dont la teneur en eau est égale à 30% par rapport à la base sèche et dans un deuxième très faible teneur en eau 1%. D'après la comparaison entre les deux résultats, nous pouvons remarquer qu'en plus des valeurs élevées de la permittivité réelle et imaginaire dans le cas de produit humide, il y'a une intersection entre les deux spectres des parties réelle et imaginaire. Cela peut être expliqué par le changement de comportement de l'échantillon qui passe d'un état « conducteur » avant le point d'intersection à un état diélectrique aux fréquence les plus élevées [53, p. 20], [61].

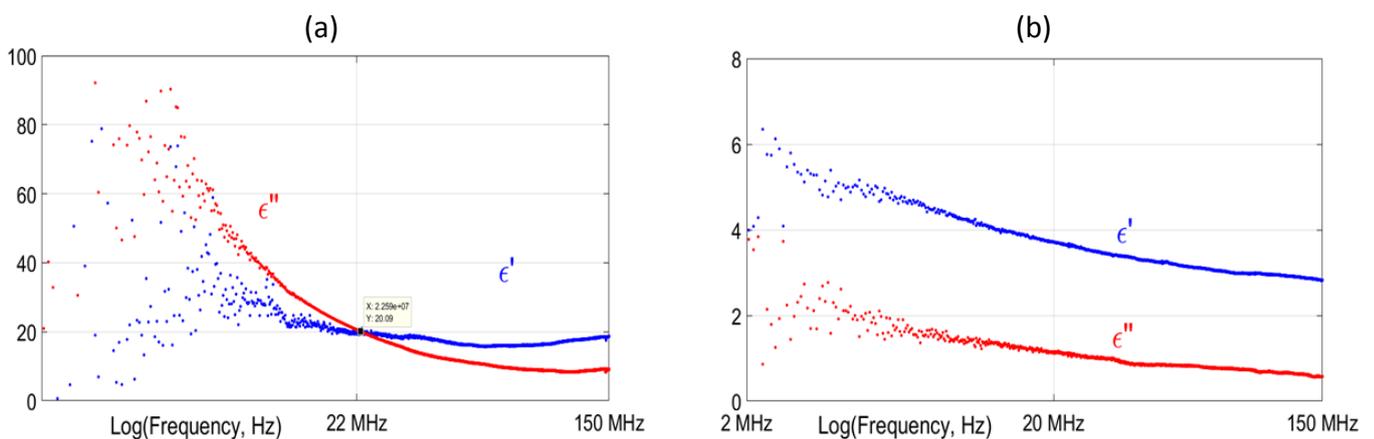


Figure 104 : (a) Permittivité d'un échantillon dans l'état humide, (b) Cas d'un échantillon avec un très faible teneur en eau

Les résultats des différentes mesures sont présentés dans les figures ci-dessous (Figure 105). Le taux d'humidité indiqué sur les figures est exprimé en base sèche:

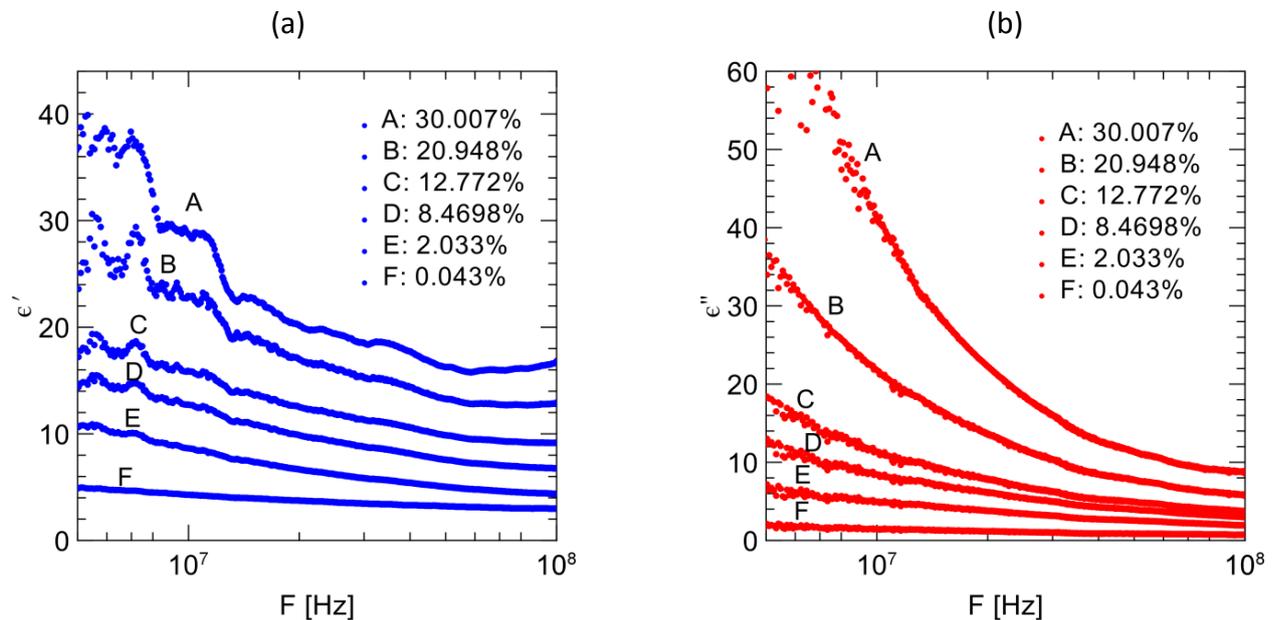


Figure 105 : Résultats de mesure de la kaolinite avec la cellule capacitive (différents teneurs en eau)

Les résultats de mesure de l'argile kaolinite pour différentes de teneurs en eau, montrent une augmentation des deux paramètres réel et imaginaire en fonction de l'humidité.

Le spectre fréquentiel dans la bande de mesure [1MHz – 100 MHz] montre que le choix de la fréquence de corrélation entre la permittivité et la teneur en eau est un élément critique pour la sensibilité de la mesure.

En effet, dans les spectres de la partie réelle de la permittivité, la décroissance de la valeur en fonction de la fréquence confirme bien l'existence de phénomènes de relaxations qui sont dû à l'interaction qui peut exister entre l'eau et la kaolinite.

Ces phénomènes de relaxations ne sont pas directement visualisés dans les spectres de la partie imaginaire (absence de pic dans les spectres). Ceci peut être expliqué par l'effet passif de l'eau dans la kaolinite qui se transforme en un électrolyte pour les ions provenant de l'argile d'une part et provenant de l'eau elle-même d'autre part. On peut supposer que la conductivité continue s'ajoute au spectre diélectrique de la partie imaginaire et masque les relaxations qui existent dans les basses fréquences.

ii. Corrélation entre permittivité et teneur en eau

À cause de cet effet de conductivité DC qui s'additionne au spectre de la partie imaginaire, la plupart des capteurs sont basés sur des modèles empiriques qui relient la partie réelle avec la teneur en eau. Parmi ces modèles, les modèles de CRIM et de Topp qui sont applicables dans le cas des argiles comme l'argile kaolinite.

Le modèle du CRIM [62] (*Complex Refractive Index Model*) comme expliqué dans le premier chapitre, décrit une relation particulière entre la permittivité de chaque composant de mélange et la permittivité effective du milieu hétérogène.

Dans notre cas, nous considérons que le milieu est composé par trois composants (voir équation 61) qui sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

$$(\epsilon'_{r,eff})^{1/2} = V_1(\epsilon'_{r,eau})^{1/2} + V_2(\epsilon'_{r,kaolinite})^{1/2} + V_3(\epsilon'_{r,air})^{1/2} \quad (87)$$

Tableau 18 : Paramètres du modèle de CRIM avec 3 composants

Composant (x)	Paramètres	$\epsilon'_{r,x}$	V_x
L'eau libre		80.3	Θ
Les grains d'argile kaolinite			1-n
L'air		1.0006	n- θ

Le deuxième modèle, qui a été utilisé pour relier la permittivité effective et la teneur en eau volumique θ pour les argiles minérales, est le modèle de Topp [22] que nous avons décrit dans le chapitre 2.

La relation empirique polynomiale entre les deux paramètres est la suivante. Les paramètres sont présentés dans le Tableau 4 :

$$\epsilon'_{r,eff} = A + B\theta + C\theta^2 - D\theta^3 \quad (88)$$

A la Figure 106, nous présentons les résultats de mesures de la kaolinite à 100 MHz en fonction de la teneur en eau volumique θ . Les deux modèles Topp et CRIM ont été appliqués pour modéliser la variation entre $\epsilon'_{r,eff}$ et θ :

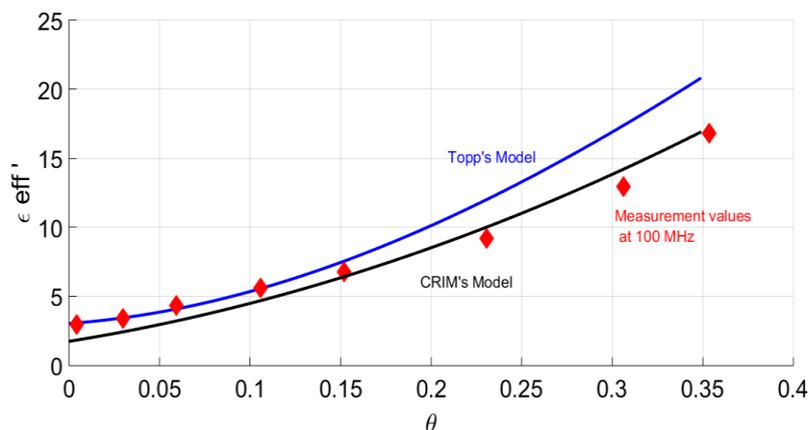


Figure 106 : Modélisation des propriétés diélectriques en RF

La modélisation des résultats de mesure à 100 MHz en utilisant les deux modèles du Topp et CRIM, montrent la limite de chaque modèle dont le modèle du Topp peut être appliqué pour estimer la teneur en eau pour les faibles valeurs (inférieurs à 0.2 cm/cm) par contre le modèle du CRIM est applicable pour les teneurs en eau élevées (supérieurs à 0.2 cm/cm).

6. Étude des propriétés diélectriques avec les cellules coaxiales

a. Préparation des échantillons

Les mesures ont été conduites sur l'argile kaolinite présentée sous forme de poudre. Pour obtenir des échantillons de différents teneurs en eau, nous avons mélangé la poudre de kaolinite avec la quantité d'eau déminéralisée souhaitée. Contrairement à la méthode qui consiste à sécher par étuvage le matériau tout au cours des mesures, nous avons opté pour cette méthode de préparation des échantillons afin de s'affranchir des problèmes d'apparition de lames d'air, liés aux phénomènes de retraits (variation de l'épaisseur et des diamètres extérieur et intérieur de l'échantillon). Une telle méthodologie nous aurait contraints à modifier les équations du modèle.

La poudre de kaolinite et l'eau (de conductivité mesurée égale à 10^{-5} S/m) ont donc été mélangées pour chaque mesure. Pour assurer la cohésion du produit dans le porte échantillon coaxial, nous avons procédé à une étape de compactage.

Pour étudier l'influence du compactage sur la mesure de la permittivité de la kaolinite, des essais préliminaires de compactations ont été réalisés avec la cellule *EpsiMu*[®]. D'autre part pour bien s'assurer de la constance de la teneur en eau, nous avons effectué des pesées avant et après chaque opération.

b. Étude de l'effet du compactage sur la permittivité diélectrique

Pour étudier l'effet de ce facteur sur la mesure de la permittivité diélectrique, nous avons utilisé l'outil *EpsiMu*[®]. Il est équipé d'une cellule coaxiale d'un diamètre de 13 mm. A la base la poudre de kaolinite utilisée pour ces expériences présente une faible teneur en humidité (0,53%, base humide).

Pour effectuer des mesures avec *EpsiMu*[®], le porte-échantillon est rempli avec la kaolinite. Puis en utilisant un piston, nous appliquons une force de compression ce qui permet de faire varier la densité d'un échantillon à l'autre. La densité de l'échantillon est ajustée par compactage en appliquant une force de compression par l'intermédiaire d'un piston spécialement « désigné » pour l'opération.

La cellule de mesure est fermée avec des cloisons de confinement de Téflon ce qui permet de maintenir l'échantillon en place pour les densités très faibles (voir Figure 107).

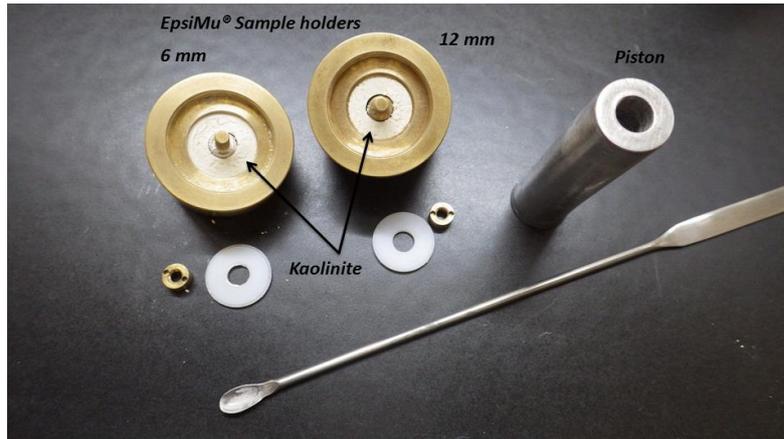


Figure 107 : Préparation des échantillons de kaolinite avec EpsiMu

Les résultats de mesures avec différentes densités de l'argile kaolinite (voir Figure 108) montrent la corrélation et la sensibilité entre la permittivité diélectrique réelle et la densité. Cette corrélation peut être modélisée avec une relation empirique :

$$\varepsilon'_{kaolinite} = a e^{bd} \quad (89)$$

Tells que:

- a et b sont deux paramètres à rechercher,
- d est la densité de l'argile kaolinite.

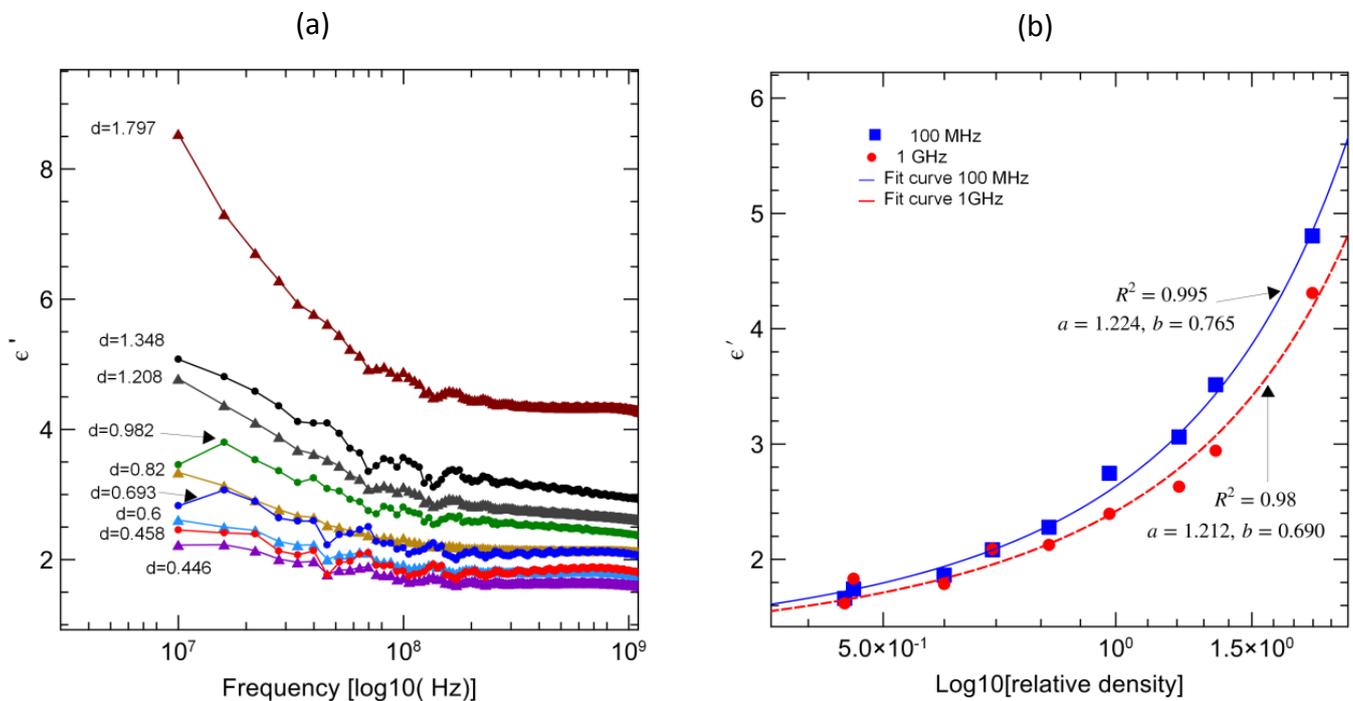


Figure 108 : (a) Effet de la densité sur la permittivité de la kaolinite, (b) Corrélation entre permittivité diélectrique et la densité

c. Processus expérimentaux et contrôle de la teneur en eau

Afin d'étudier la permittivité diélectrique de différents échantillons humides, nous utilisons dans cette partie la cellule coaxiale 1 " 5/8 dans la configuration de mesure en transmission / réflexion en deux ports (voir Figure 109). Les mesures sont réalisées dans la bande [10 MHz – 1.5 GHz].

L'échantillon de la kaolinite est compacté dans un porte-échantillon d'épaisseur 30 mm dont les diamètres externe et interne sont respectivement 38.8 mm et 16.9 mm.

Le calcul de la permittivité diélectrique complexe est réalisé en utilisant l'algorithme de Nicholson-Ross [52] et Weir [63].

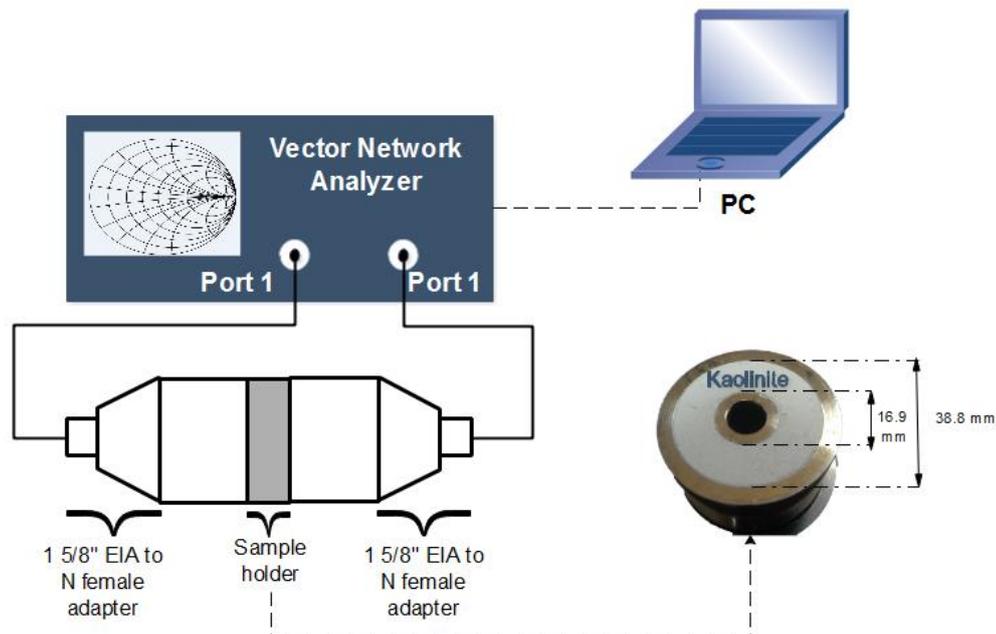


Figure 109 : Illustration schématique de mesure de l'argile kaolinite en poudre

d. Résultats de mesures

i. Spectre diélectrique et liaisons d'eau

Pour étudier la constante diélectrique de la kaolinite, nous avons effectué une série de mesures sur six échantillons différents. Comme nous avons étudié précédemment l'effet de la densité de cette argile, et considérant que le processus de remplissage des porte-échantillons nécessite un compactage, nous utilisons la teneur en eau volumique θ exprimée en cm^3/cm^{-3} .

Le spectre diélectrique de la permittivité complexe peut être modélisé par la superposition de plusieurs phénomènes de relaxations en plus de l'effet de la conductivité en courant continu (σ_{DC}). Pour les processus de relaxations, nous avons choisi de les modéliser avec le modèle de Havriliak-Negami (HN) présenté dans le chapitre 2 qui est le modèle le plus général. Il regroupe tous les autres modèles comme ceux de Debye ou de Cole-Cole.

L'effet de la conductivité ionique sur le spectre de la partie imaginaire de la permittivité peut être modélisé par une loi de puissance.

Les résultats de mesure de la kaolinite sont modélisés en utilisant l'équation ci-après et en appliquant l'algorithme de Levenberg-Marquardt.

$$\varepsilon_{r,eff}^* = \varepsilon'_\infty + \sum_{n=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_n}{[1 + (j \frac{f}{f_{HN,n}})^{a_n}]^{b_n}} - j \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0 (2\pi f)^m} \quad (90)$$

Avec :

- $f_{HN,n}$: est la fréquence de relaxation exprimée en Hz de la nième relaxation
- ε'_∞ : est la limite de la permittivité en hautes fréquence
- $\Delta\varepsilon_n$: est l'amplitude du pic de relaxation diélectrique de la nième relaxation
- σ_{DC} : est la conductivité ionique en courant continu
- $0 \leq a_n, b_n \leq 1$: les coefficients du modèle HN

Pour le cas de la kaolinite, dans le spectre [10 MHz – 1.5 GHz] la permittivité diélectrique complexe peut être modélisée en superposant deux relaxations HN, donc N=2 dans l'équation précédente ainsi que m=1 pour la variation de conductivité.

Dans les figures ci-après (Figure 110 et Figure 111), nous représentons deux cas de la modélisation des résultats de mesure pour la partie réelle ainsi que pour la partie imaginaire.

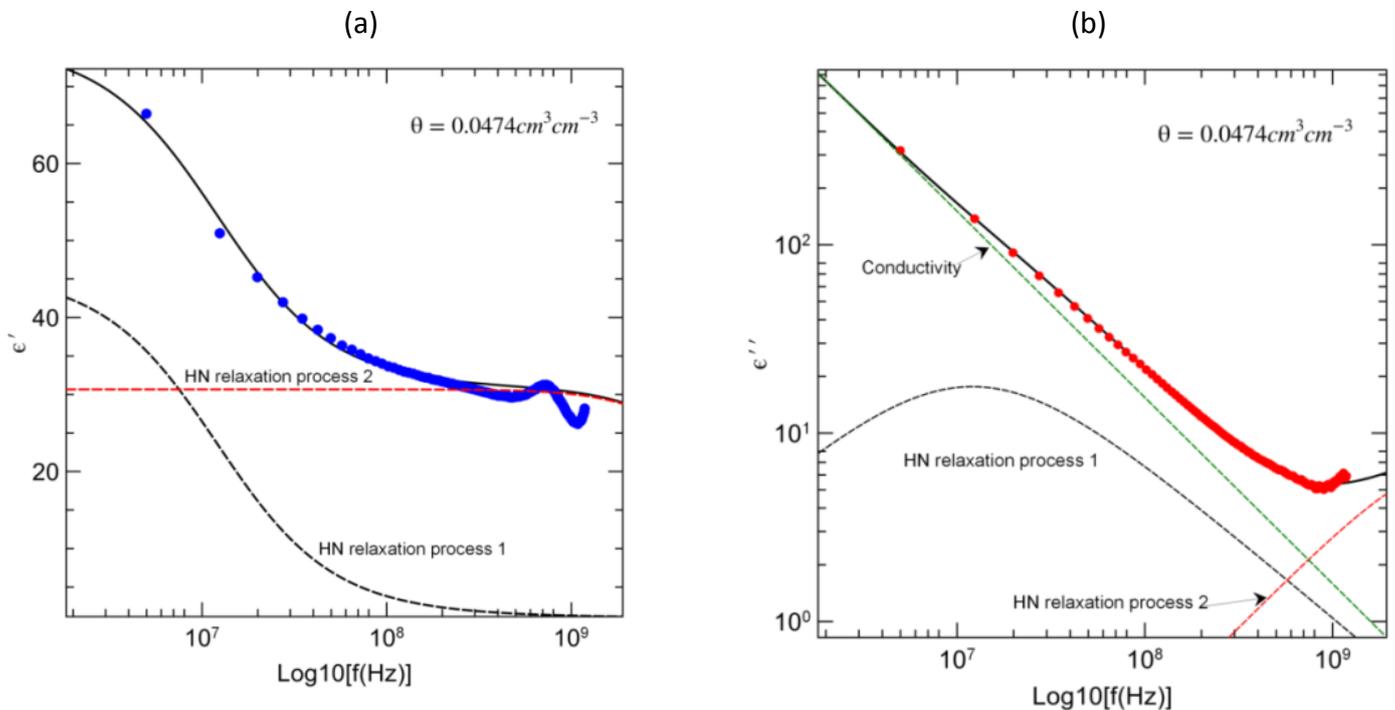


Figure 110 : Kaolinite : mesures diélectriques $\theta = 0.0474 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ (a) partie réelle, (b) partie imaginaire

Dans le cas de très faible teneur en eau, nous pouvons identifier clairement un processus de relaxation sur le spectre de la partie réelle situé à 10 MHz. Nous l'associons à l'eau liée.

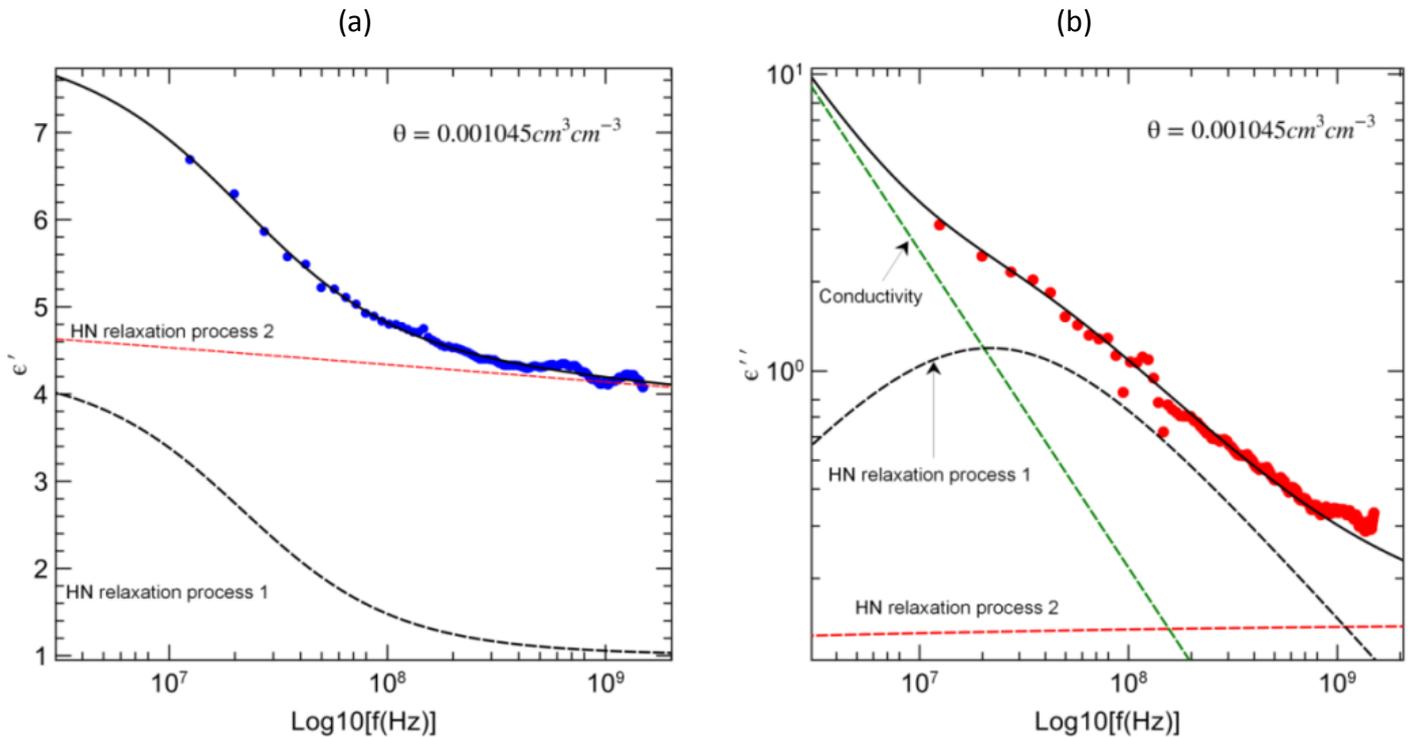


Figure 111 : Kaolinite : mesures diélectrique $\theta = 0.001045 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ (a) Partie réelle, (b) Partie imaginaire

En effet, l'association de ce phénomène de relaxation avec l'eau liée dans le cas de la kaolinite a été utilisée plusieurs fois dans la littérature en se basant sur des simulations chimiques [64], [65] et aussi sur des mesures diélectriques en utilisant la technique TDR [66]. Le tableau ci-après (Tableau 19) résume les fréquences de relaxation des types de liaisons d'eau identifiées dans les simulations réalisées par Smirnov et Bougead [64] sur la kaolinite et l'eau :

Tableau 19 : Fréquences de relaxations de différentes liaisons d'eau [64]

Espace entre les couches	Eau absorbée (confinée)		Eau liquide
	8.5 Å	10 Å	--
Fréquence de relaxation	5.45 MHz	1.19 GHz	12.24 GHz

Ces résultats de simulation, confirment d'une part, les résultats d'analyses thermocoulométrique réalisées sur la kaolinite et dans lesquels nous avons identifié quatre liaisons d'eau différentes, et d'autre part, la relaxation visualisée à 10 MHz est associée à l'eau liée. Comme le spectre de mesure est limité à une fréquence égale à 1.5 GHz, nous ne pouvons pas estimer correctement la deuxième relaxation de l'eau liée mais en se basant sur les résultats de mesures d'Ishida et al [66], nous pouvons conclure un accord dans la bande

d'intersection [10 MHz – 1.5 GHz]. En effet, la relaxation « m » dans les résultats publiés par Ishida et al (voir Figure 112) que nous voyons pour les faibles teneurs en eau.

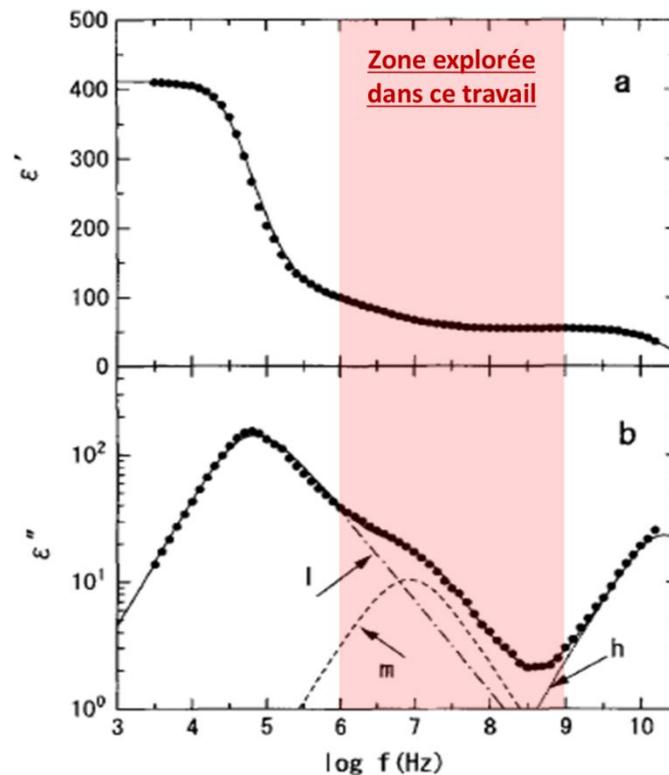


Figure 112 : Résultats de mesure de la kaolinite par Ishida et al [66] : partie imaginaire après la soustraction de la conductivité

La Figure 113 donne l'ensemble des mesures réalisées sur la kaolinite. Rappelons que pour ce travail :

- Six échantillons avec des humidités différentes ont été préparés.
- Chaque échantillon est pesé après chaque mesure diélectrique.
- Dans le même temps, un petit échantillon est pris pour réaliser une analyse thermo-coulométrique.

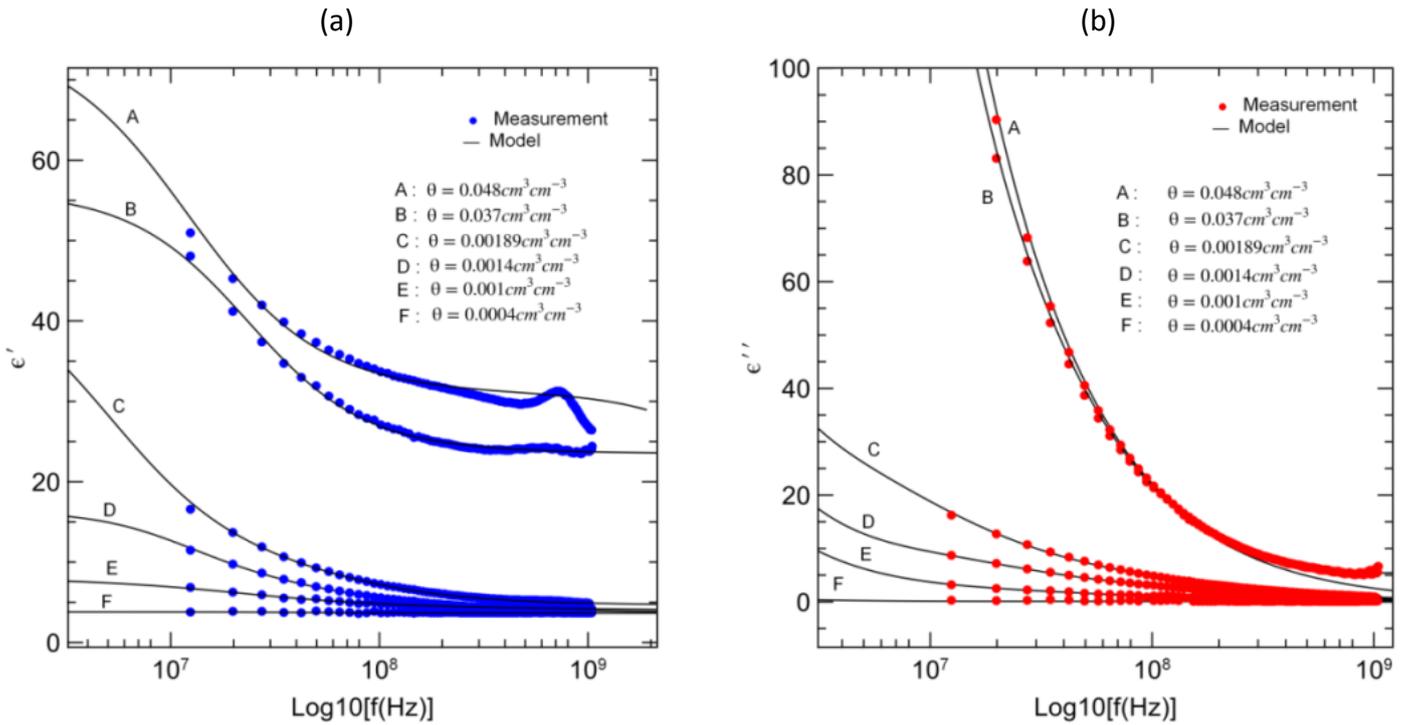


Figure 113 : Mesure de la kaolinite à différentes teneurs en eau

La variation de la permittivité diélectrique réelle et imaginaire en fonction de la teneur en eau montre clairement l'effet de la fréquence de mesure vis-à-vis la sensibilité à la teneur en eau dans la kaolinite.

En effet, dans les fréquences inférieures à 100 MHz, nous pouvons déduire qu'une variation très importante est notée par rapport à la fréquence supérieure à 100 MHz ou la distinction entre les différentes valeurs pour les faibles teneurs en eau devient difficile.

ii. Corrélation entre permittivité et teneur en eau

Pour établir une corrélation entre la permittivité diélectrique et la teneur en eau volumique, nous avons représenté à la Figure 114 la partie réelle de la permittivité à 1 GHz en fonction de la teneur en eau volumique.

La modélisation de la variation de la partie réelle de la permittivité peut être modélisée avec une équation linéaire. En effet, le modèle du CRIM présente une divergence importante dans les basses teneurs en eau.

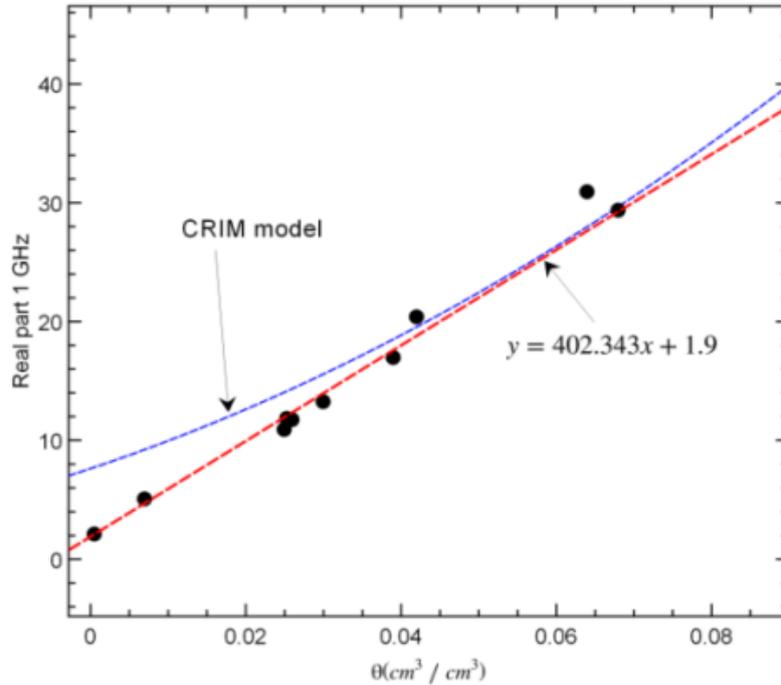


Figure 114 : Kaolinite : Corrélation Permittivité – teneur en eau volumique à 1 GHz

Parmi les paramètres de la modélisation qui sont facilement calculable, on peut indiquer la conductivité ionique continue (σ_{DC}). Car d'une part, elle intervient uniquement dans le spectre des pertes diélectriques (ϵ'') et d'autre part, elle suit une variation modélisable par une loi de puissance. Ce phénomène est visualisé à la Figure 115 qui montre la variation de la conductivité σ_{DC} , calculée en utilisant l'algorithme Levenberg-Marquardt en fonction de la variation de la teneur en eau volumique.

Nous pouvons déduire de cette présentation que cette variation peut être modélisée par une fonction en exponentielle. La remarque la plus importante c'est que la vitesse de variation de σ_{DC} en fonction de θ est quasiment nulle pour les valeurs de θ supérieures à $0.006 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$ qui est très bien corrélée avec les teneurs en eau ou l'eau liée est majoritaire.

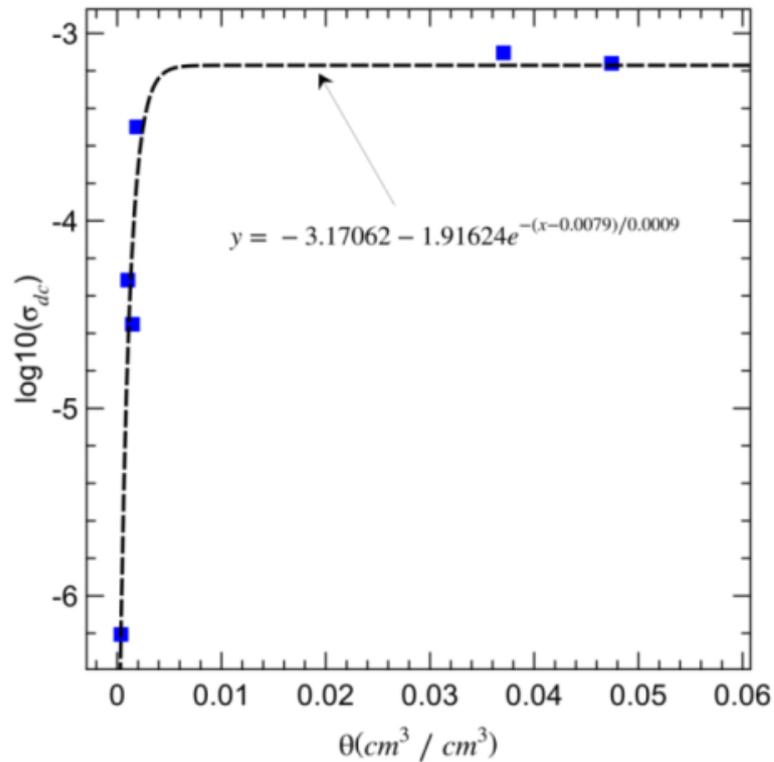


Figure 115 : Kaolinite : variation de la conductivité DC

iii. Introduction de l'inverse de la permittivité complexe (IPC)

Dans cette partie, nous utilisons la représentation du spectre diélectrique en IPC (Inverse de la Permittivité Complexe) pour évaluer les phénomènes de relaxation dans l'argile kaolinite humide.

A la Figure 116 nous représentons le cas de la mesure avec la teneur en eau la plus élevée que nous avons réalisés ($\theta = 0.0474 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$, Figure 110) ainsi que la modélisation en utilisant l'équation 64. L'inverse du résultat de la modélisation est représenté sur les mêmes graphes de ε' et ε'' .

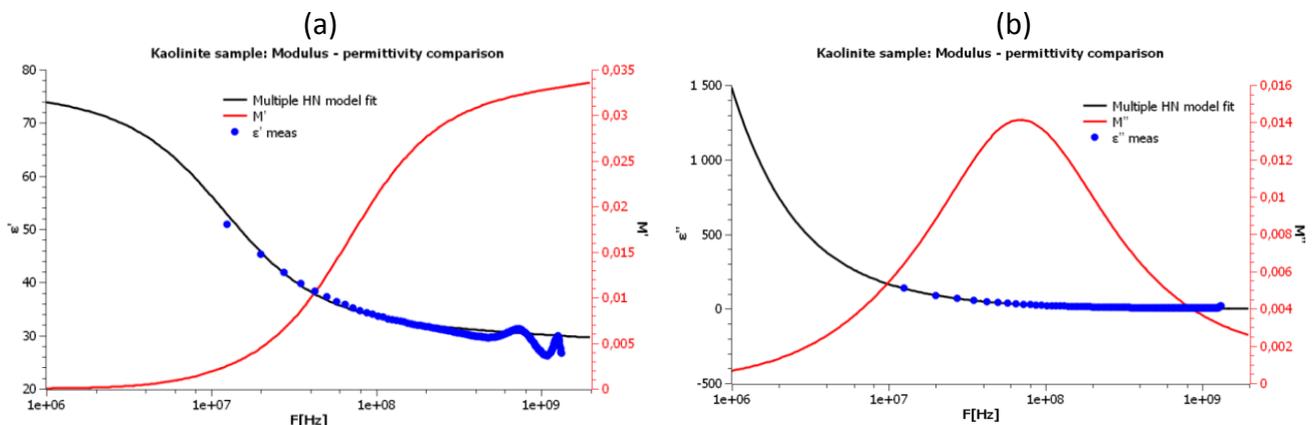


Figure 116 : IPC : kaolinite très humide $\theta = 0.0474 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3}$

La représentation en IPC montre que nous pouvons visualiser clairement la relaxation située dans la zone des RF soit sur la courbe de M' soit sur M'' . La fausse interprétation de ce pic dans M'' qui peut être dû à la conductivité ionique, est levée par l'analyse simultanée du spectre de M' qui présente un point d'inflexion à la même fréquence.

A la Figure 117, nous avons représenté les spectres de M'' en fonction de la teneur en eau d'une part et en fonction de la fréquence d'autre part. La variation de M'' montre que pour les teneurs en eau élevées les spectres présentent deux pics dont un est dû à la conductivité ionique et le deuxième à une relaxation diélectrique. Pour les faibles teneurs en eau, nous remarquons l'absence d'un pic qui correspond à la conductivité en plus à la diminution de l'amplitude du pic de relaxation.

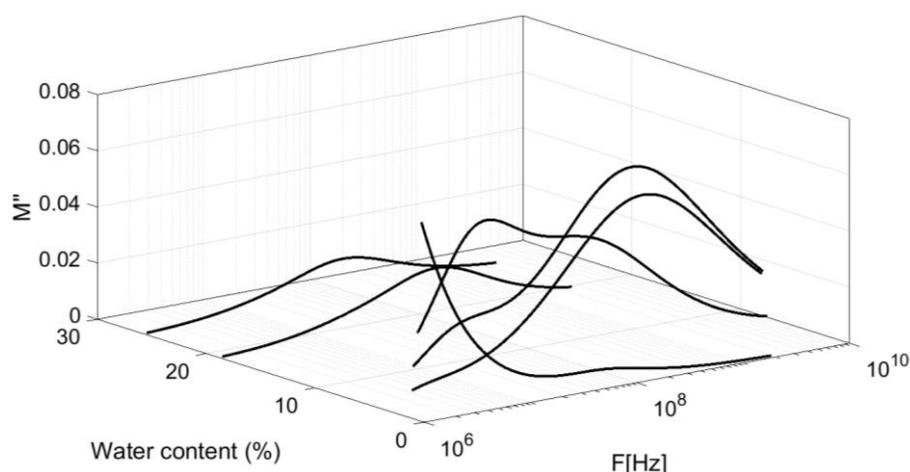


Figure 117 : Variation de spectre de M'' en fonction de la teneur en eau

D'autre part, en présentant l'amplitude du pic maximal détecté, ΔM , dans la bande de mesure, nous pouvons déduire que la variation suit la même allure que la variation de la fraction de l'eau liée (voir Figure 118).

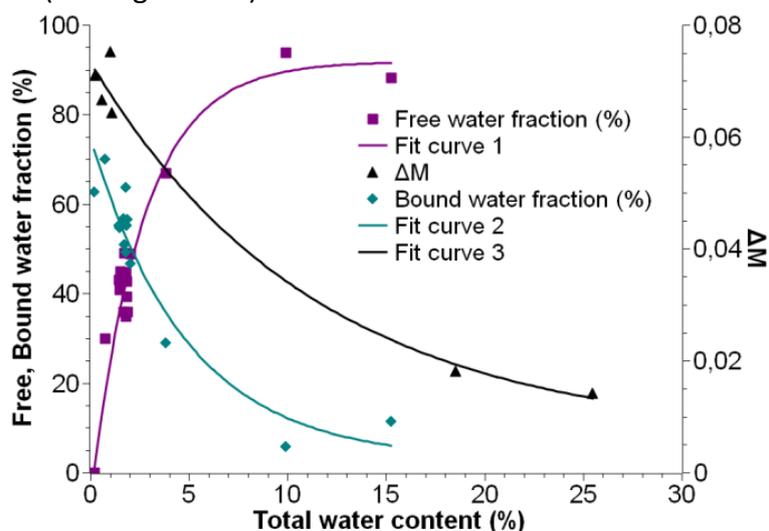


Figure 118 : Variation de ΔM en fonction de la teneur en eau total

iv. Estimation de fraction d'eau liée

Afin d'estimer la teneur en eau liée dans la kaolinite en se basant sur les mesures diélectriques, nous avons utilisé les corrélations déduites avec les analyses thermo-coulométrique pour présenter la fraction en eau liée en fonction de la teneur en eau volumique d'une part et d'autre part en utilisant la variation de l'amplitude de la relaxation correspondante à l'eau liée (voir la Figure 119).

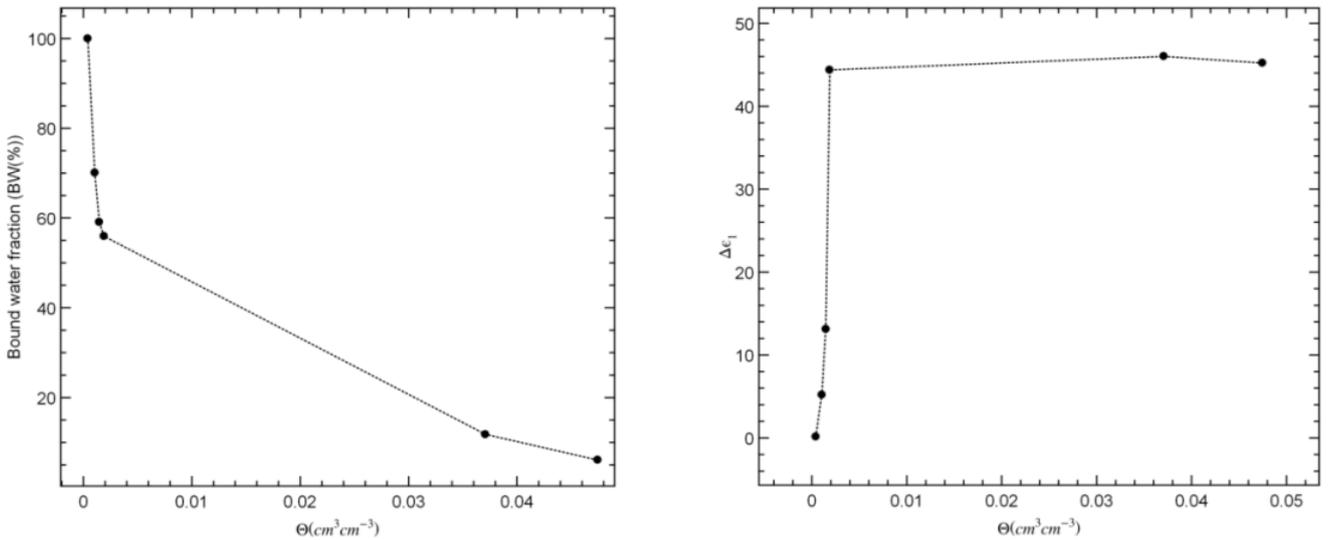


Figure 119 : Variation de la fraction en eau liée en fonction de la teneur en eau volumique

A la Figure 120, nous avons présenté la variation de l'amplitude de la première relaxation diélectrique située dans la bande des MHz. Elle est facilement identifiable en fonction de la fraction de l'eau liée dans l'argile de kaolinite mesurée au thermo-coulomètre.

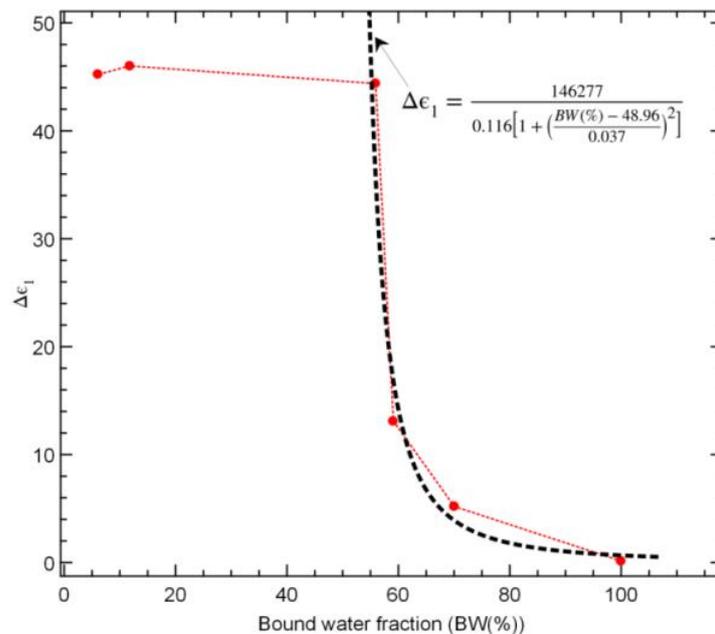


Figure 120 : Estimation de la teneur en eau liée dans la kaolinite

L'amplitude $\Delta\epsilon$ en fonction de la fraction d'eau liée montre une corrélation dans la partie où l'eau liée est la plus importante (cas des faibles teneurs en eau) et une courbe parallèle à l'axe des abscisses qui montre une indépendance dans le cas des teneurs élevées en eau où l'eau libre est la plus importante.

7. Discussion

En se basant sur les résultats donnés à la Figure 120, et en les combinant aux deux autres résultats d'estimation, (teneur en eau globale (Figure 114) et corrélation entre les fractions d'eau libre et liée (Figure 101)), nous pouvons conclure que, même dans la zone où l'eau liée est « invisible » dans le spectre diélectrique ou bien masquée par l'effet de l'eau libre, nous arrivons à estimer la valeur de sa fraction par rapport à la teneur en eau totale.

8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les liaisons d'eau dans l'argile Kaolinite. L'étude préliminaire réalisée sur les matériaux de référence à valider l'hypothèse sur la variation de la relaxation de l'eau selon sa force de liaison. Dans le cas de l'ADL, une seule liaison d'eau a été détectée. Par contre, avec le deuxième monohydrate, les deux types d'eau (libre et liée) sont présents à cause de la pureté du Calcium Oxalate monohydrate.

Dans le cas de la kaolinite, quatre liaisons d'eau ont été détectées avec la plage de température de fonctionnement du thermo-coulomètre (maximum 400 °C). À partir des mesures diélectriques, nous avons déduit la sensibilité de l'eau liée avec l'étude paramétrique du spectre diélectrique.

Chapitre VII. Évaluation expérimentale de la teneur en eau dans le carton

1. Introduction

L'utilisation du carton et du papier dans notre vie quotidienne augmente de plus en plus dans tous les secteurs de l'industrie. En particulier, dans les domaines des RF et Micro-ondes, par exemple l'utilisation de carton est très utilisable pour les applications RFID (Identification par Radio Fréquence) ou dans la fabrication des antennes et des composants électriques à base de carton comme les transformateurs.

Les propriétés chimiques et physiques du carton ou des produits cellulose varient en fonction des matières premières et les modes de production utilisés [67].

Le caractère hydrophobe de la cellulose et son interaction très élevée avec l'environnement, rend l'étude de ses caractéristiques électromagnétiques indispensable.

Dans ce chapitre, nous étudions l'humidité dans le carton ainsi que sa permittivité diélectrique complexe que nous relierons à la teneur en eau.

2. Caractéristiques du carton

Le carton est un matériau fibreux composé essentiellement par les molécules de cellulose [67] réparties d'une manière aléatoire ce qui change les caractéristiques physiques et chimiques d'un type de carton à un autre.

En particulier, les propriétés diélectriques du carton qui dépendent directement d'une part de la répartition de ces fibres et d'autre part de la teneur en eau absorbée par le carton [68].

Pour cette étude, nous utilisons un type de carton d'épaisseur 3 mm et qui est composé par une superposition de plusieurs feuillets des papiers de la marque « Les Naturals® [69]».

Dans une première partie, nous étudions la teneur en eau dans ce type de carton en utilisant la méthode thermogravimétrique ainsi que l'analyse thermo-coulométrique.

En deuxième partie, nous nous focalisons sur les caractéristiques électromagnétiques du carton et ses interactions avec l'eau.

3. Étude de la teneur en eau

a. Homogénéité de répartition de l'humidité

Pour s'assurer de l'homogénéité de répartition de l'humidité dans ce type de carton, nous avons préparé quatre échantillons identiques avec les dimensions adaptées à chaque cellule coaxiale (diamètre externe 38.8mm et 16.82mm interne) et pour cellule capacitive (diamètre

100.8mm). Nous commençons avec du carton humide (MC% = 64,22%), avec MC % est la teneur en humidité exprimée dans l'équation (69) et puis nous séchons les échantillons dans une chambre thermostatique à 70 ° C.

La teneur en humidité, base humide, en fonction du temps est présentée sur les figures ci-dessous (Figure 118):

$$\%MC = \frac{Wet\ weight - Dry\ weight}{Wet\ weight} * 100\% \quad (91)$$

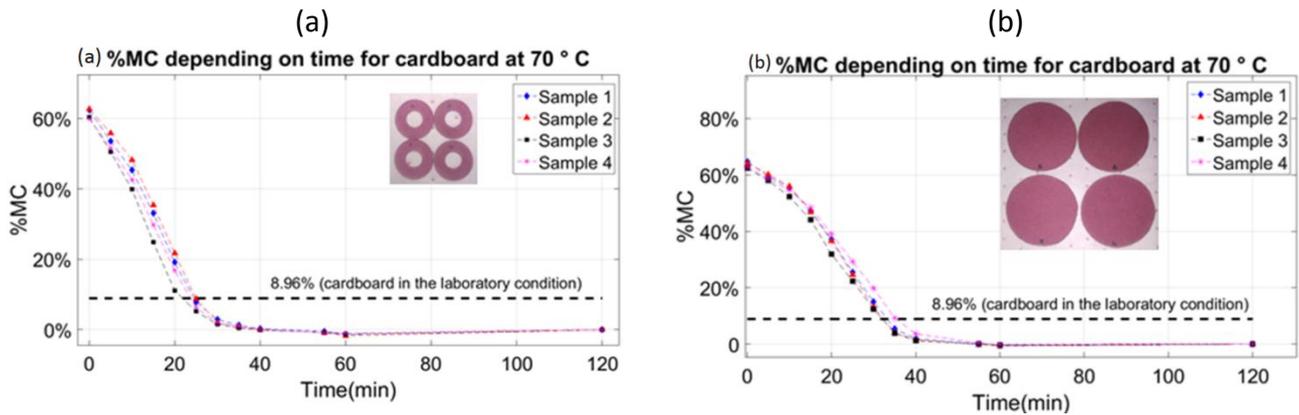


Figure 121 : Homogénéité de répartition de l'humidité dans le carton : (a) échantillons coaxiale, (b) échantillons capacitive

En analysant les résultats précédents, nous pouvons conclure que le carton utilisé présente une structure homogène qui est déduite en comparant la vitesse de variation de la teneur en humidité pour des échantillons de même taille.

Aussi, ces résultats montrent que le temps de séchage pour ce type de carton est très rapide, par exemple, les échantillons de la cellule coaxiale arrivent à la teneur en humidité du laboratoire (8,96% à 23 ° C) après environ 20 minutes.

b. Évolution du séchage et de l'absorption en fonction du temps

Afin d'étudier la teneur en eau du carton, nous avons commencé par choisir la température de séchage qui évapore uniquement l'eau.

En utilisant une thermo-balance, nous avons essayé de programmer la température sur trois valeurs de 50 °C, 105 °C et 180 °C réparties sur trois intervalles de temps différents (voir la Figure 122 (à gauche)). Le temps d'analyse est choisi jusqu'à ce que le poids soit pratiquement constant pour chaque température.

Dans la Figure 122 (à gauche), la variation de la teneur en humidité en base humide est présentée (en %) en fonction du temps en minutes comme décrit dans l'équation ci-dessous:

$$MC(temps)\% = \frac{M_{hi} - M_s(temps)}{M_{hi}} * 100\% \quad (92)$$

Tels que :

- $MC(\text{temps})\%$: représente la teneur en humidité exprimée en base humide
- M_{hi} : représente le poids de l'échantillon initiale humide
- $M_s(\text{temps})$: c'est le poids de l'échantillon à l'instant t

Dans la Figure 122 (à droite), nous présentons la vitesse d'absorption de l'eau de ce type de carton.

Le point de départ est un échantillon diélectrique coaxial complètement séché à 105 °C et il a été placé dans les conditions de laboratoire (20 °C et 35% HR).

L'augmentation de poids de l'échantillon a été mesurée pour plusieurs valeurs (équation (71)) jusqu'à atteindre la valeur d'humidité d'équilibre dans les conditions de laboratoire, qui est identifiée par une très légère augmentation de la masse.

$$\text{Masse}(\text{temps}) = \frac{M_h(\text{temps}) - M_s}{M_s} * 100\% \quad (93)$$

Tels que :

- $M_h(\text{temps})$: est le poids de l'échantillon humide qui varie en fonction de temps
- M_s : est la masse de l'échantillon séché à 105 °C initiale égale à 1.492 g.

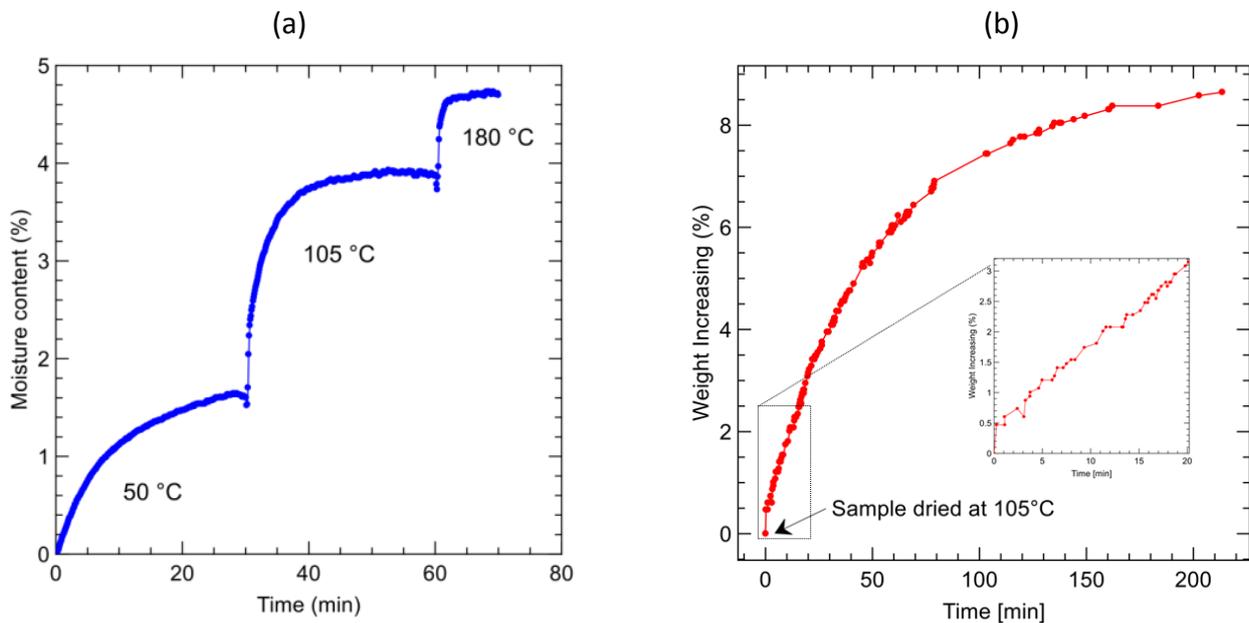


Figure 122 : Thermo-balance: (a) Variation de la teneur en humidité à 3 températures, (b) Variation du poids d'un échantillon sec dans la phase d'absorption d'eau

Nous pouvons remarquer de la Figure 122 que le choix de la température de séchage est un critère très important pour déterminer la quantité d'eau totale dans le carton.

En effet, dans le cas de matériaux cellulosiques tels que le carton, une température inférieure à 105 °C assure une stabilité de masse malgré l'existence d'eau dans le produit. Cette stabilité dans le cas du cellulose est expliquée par le faite que la pression de vapeur

d'eau à la surface peut arriver à des valeurs plus faibles que dans le cas d'un matériau inerte [2].

D'autre part, pour la température de 180 °C, nous arrivons à une teneur élevée en humidité qui peut contenir la masse des autres composants organiques.

À partir de cette courbe, nous pouvons remarquer la difficulté qui peut être rencontrée si la méthode de thermo-balance est utilisée pour déterminer la teneur en eau.

Ce type de carton absorbe environ 8% de l'eau à l'équilibre à 20°C et 35%HR. En effet, cette valeur est dans le même ordre de grandeur du papier qui peut contenir entre 4% et 8% de l'eau à l'équilibre à 20 °C et 50 %HR [67].

c. Liaisons chimiques et analyse thermo-coulométrique

Dans cette partie, nous étudions les liaisons qui existent entre le carton et l'eau. L'analyse thermo-coulométrique des échantillons de différents teneurs en eau a montré que ce type de carton présente deux types de liaisons différentes avec l'eau.

En effet, une première quantité d'eau a été libérée à 25°C sans l'application d'une énergie élevée et correspond au premier pic identifié dans les résultats de l'analyse thermo-coulométrique (Figure 120). Un deuxième état de liaison de l'eau avec le carton a été identifié en augmentant la température à 105 °C .Pour s'assurer qu'il n'y a pas d'autres types de liaisons entre le carton et l'eau, nous avons augmenté la température à 140 °C mais sans identification d'une libération d'eau.

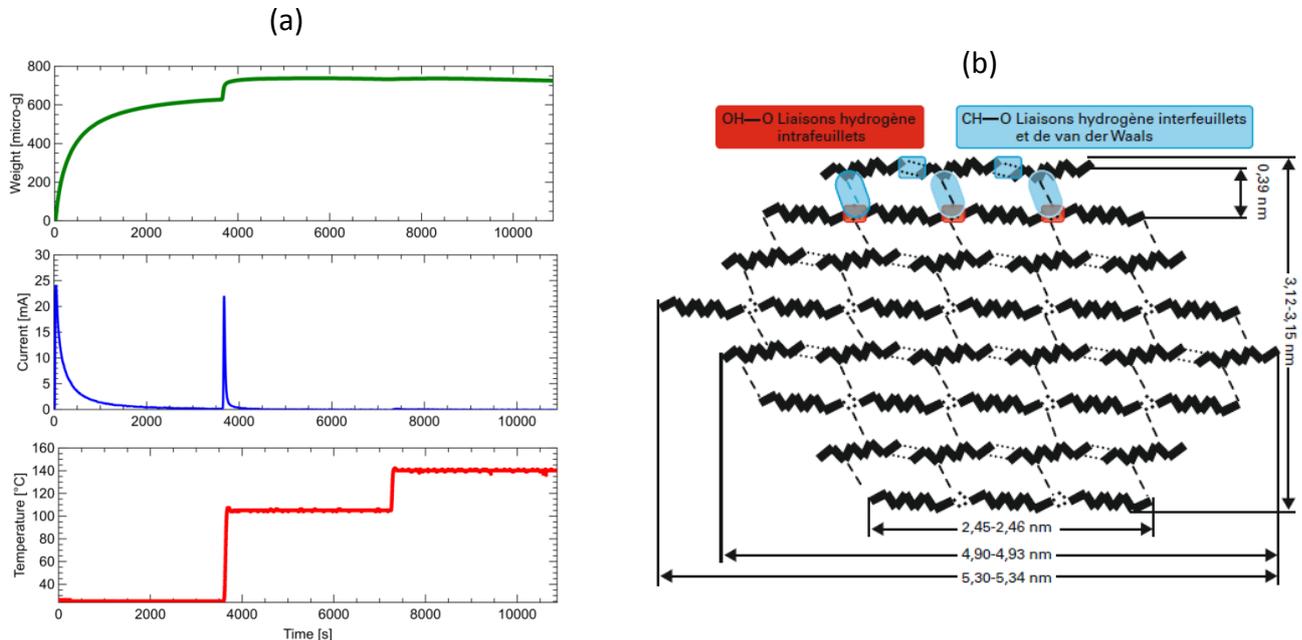


Figure 123 : (a) Résultat d'analyse thermo-coulométrique du carton, (b) Liaisons hydrogène dans les produits cellulosiques [67]

L'analyse thermo-coulométrique fournit deux informations importantes par rapport au test de thermo-balance :

- Pour la température supérieure à 105°C, ce n'est pas l'eau qui a été évaporée dans l'analyse avec la thermo-balance.
- Ce type de carton contient deux liaisons d'eau différentes et il peut être séché complètement à 105 °C.

Les deux liaisons qui sont identifiées entre le carton et l'eau peuvent être expliquées par l'existence de deux liaisons possibles entre les molécules de cellulose (voir Figure 120)[67]. Dans le cas des papiers et des produits cellulosiques, deux mécanismes d'absorption ont été identifiés en utilisant les isothermes de sorption et d'absorption [25], [70], [71].

Pour les très faibles teneurs en eau, les molécules d'eau s'intercalent entre les molécules de la cellulose en formant des liaisons d'hydrogènes [67], [72]. C'est ce type de liaison qui est libéré à la température 105°C avec le thermo-coulomètre et correspond à « l'eau liée ».

À partir d'une certaine valeur de teneur en eau, dite « Point de Saturation des Fibres (PSF) [73]», l'eau ne peut plus trouver des sites d'hydrogènes libres. Donc un deuxième processus appelé « condensation capillaire » est déclenchée et correspond à absorber l'eau dans les pores et les capillaires formés par la structure du carton. Ce type de liaison nécessite un très faible niveau d'énergie pour libérer l'eau du carton qui correspond à « l'eau libre ».

Les deux processus « humidification » et « séchage » sont illustrés dans la Figure 124 avec les différentes étapes expliquées ci-dessous.

Dans le cas du carton, les deux cycles ne sont pas superposables pour un même échantillon [67]. Ce phénomène est appelé l'hystérésis et il est expliqué par le changement des tailles des fibres et des pores à la fin de chaque cycle d'humidification ou de séchage.

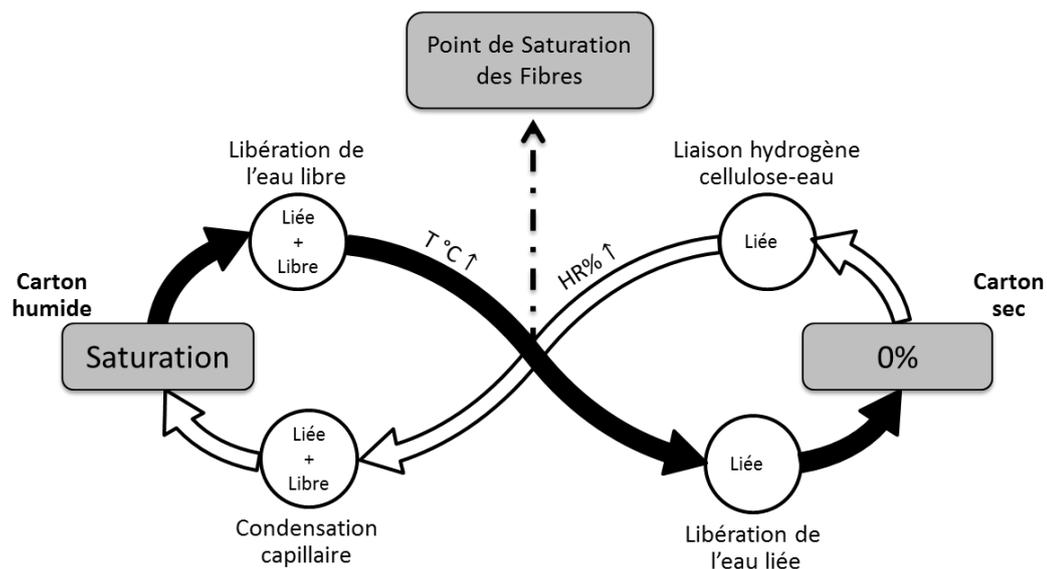


Figure 124 : Processus d'humidification et de séchage du carton

Afin d'étudier la variation des différentes fractions des liaisons d'eau dans le carton, nous avons réalisé une série des mesures de plusieurs échantillons avec différents teneurs en eau.

Pour les très faibles teneurs en eau, nous commençons par un échantillon complètement séché à 105°C puis humidifié dans les conditions du laboratoire à 20°C et 35 %HR pendant des durées différentes.

Les différents résultats d'analyses avec le thermo-coulomètre sont regroupés dans la Figure 125. D'une part, dans la Figure 125 (a), nous représentons les différentes fractions d'eau libre ($W_{Eau,libre}$ exprimée avec l'équation 77) et d'eau liée ($W_{Eau,liée}$ exprimée avec l'équation 78) en % par rapport à la masse totale d'eau ($m_{Eau,total}$) en fonction de la teneur en eau total en % exprimé en base humide par rapport à la masse de l'échantillon.

$$W_{Eau,libre} = \frac{m_{Eau,libre}}{m_{Eau,total}} * 100\% \quad (94)$$

$$W_{Eau,liée} = \frac{m_{Eau,liée}}{m_{Eau,total}} * 100\% \quad (95)$$

$$m_{Eau,liée} + m_{Eau,libre} = m_{Eau,total} \quad (96)$$

D'autre part, la Figure 125(b) représente les mêmes grandeurs mais calculées par rapport à la masse de l'échantillon (voir les équations ci-dessous) :

$$W_{Eau,libre_e} = \frac{m_{Eau,libre}}{m_{\text{échantillon,humide}}} * 100\% \quad (97)$$

$$W_{Eau,liée_e} = \frac{m_{Eau,liée}}{m_{\text{échantillon,humide}}} * 100\% \quad (98)$$

$$W_{Eau,totale} = \frac{m_{Eau,totale}}{m_{\text{échantillon,humide}}} * 100\% \quad (99)$$

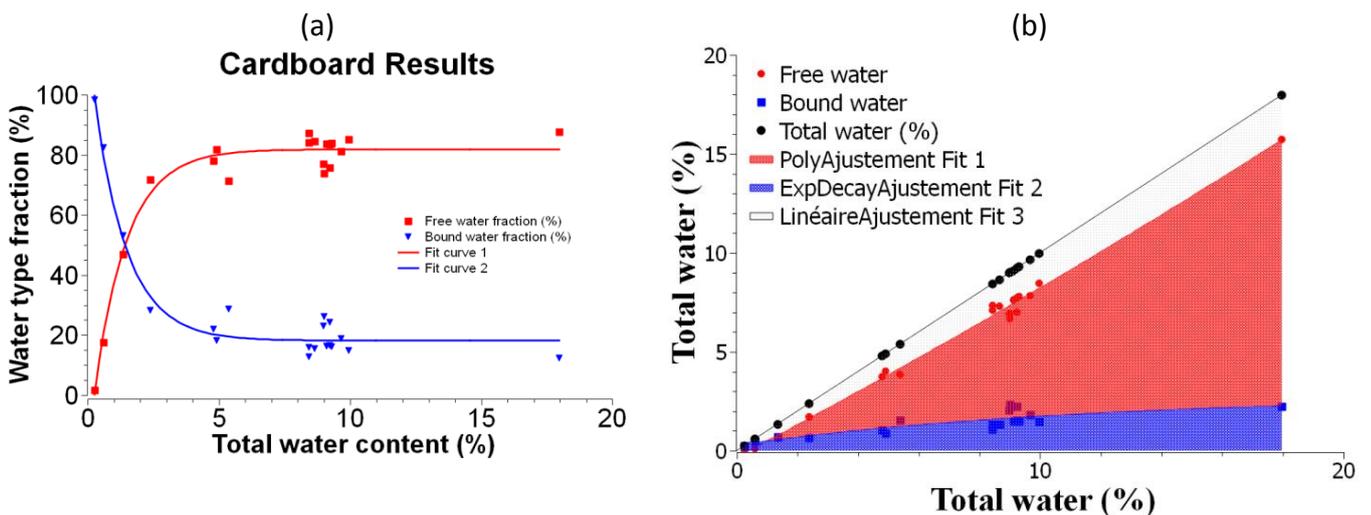


Figure 125 : (a) Variation des fractions d'eau libre et liée en fonction de teneur en eau total (%), (b) Composition de l'eau libérée selon le type des forces

À partir de la Figure 125, nous pouvons conclure que pour les très faibles teneurs en eau (inférieur à 1.42%) l'eau liée représente la fraction majoritaire. La vitesse de variation de l'eau liée diminue en fonction de temps pour atteindre une valeur presque constante égale à 2% (voir Figure 125 (b)) à partir de l'humidité d'équilibre qui est de l'ordre de 8.9% pour ce type de carton.

Dans le cas de l'eau libre, sa valeur au début de la phase d'absorption de l'eau est négligeable devant la fraction de l'eau liée. Cette valeur augmente rapidement pour atteindre une valeur égale à la fraction de l'eau liée quand la teneur en eau total égale à 1.42% (point d'intersection dans les Figure 125 (a) et (b)). À partir de cette valeur, la fraction de l'eau libre augmente d'une manière continue.

4. Étude des propriétés diélectriques avec les cellules coaxiales

a. Préparation des échantillons

Pour mesurer la permittivité diélectrique du carton dans une large bande de fréquence, nous avons utilisé les deux cellules coaxiales : EpsiMu et la cellule 1 "5/8.

Comme la taille de l'échantillon est un élément critique pour la qualité de mesure avec la méthode coaxiale, les échantillons sont découpés avec un outil développé pour avoir le diamètre le plus précis.

Afin de maintenir le carton dans la porte échantillon, des échantillons composés de quatre rondelles de carton dont l'épaisseur de chaque une égale à 2.5 mm (voir la Figure 126).

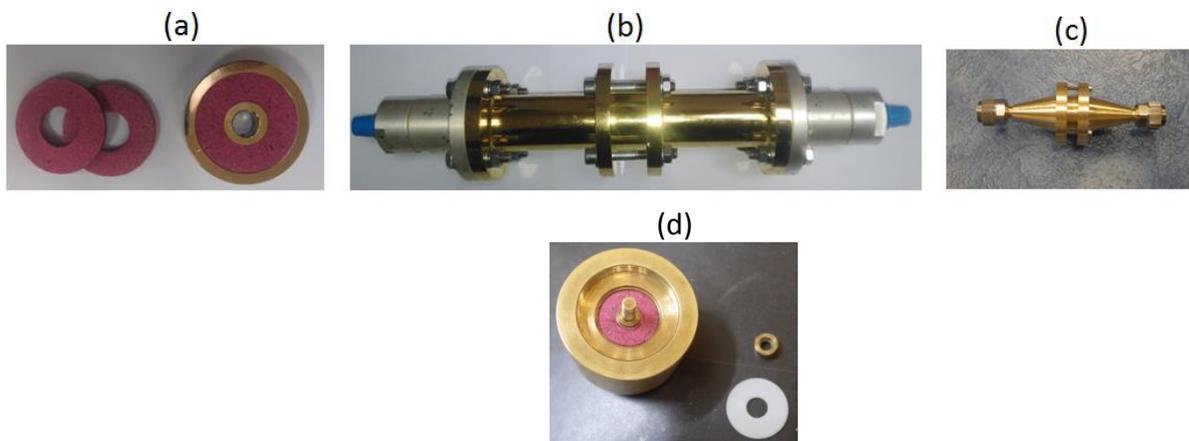


Figure 126 : Cellules coaxiales et échantillons du carton

b. Processus expérimentaux et contrôle de la teneur en eau

Comme nous avons vu dans le paragraphe 3 de ce chapitre, le carton perd et absorbe l'humidité rapidement. Afin de mieux contrôler l'humidité des échantillons, nous avons commencé par des échantillons humides et nous mesurons la teneur en eau après chaque mesure diélectrique en utilisant une thermo-balance.

Pour connaître les liaisons d'eau dans chaque échantillon, une petite quantité est mesurée avec le thermo-coulomètre après la mesure diélectrique.

Dans le cas des échantillons à très faibles teneurs en eau, une estimation de la valeur est utilisée en utilisant la Figure 122.

c. Résultats de mesures

i. Spectre diélectrique et liaisons d'eau

Dans la Figure 127, nous représentons les résultats de mesure de cinq échantillons différents dont la teneur en eau minimale est 0.24%. Les mesures sont réalisées dans la bande de fréquence [10 MHz – 1.5 GHz].

Afin de modéliser les résultats de mesure, nous avons utilisé le modèle présenté dans le chapitre précédent avec uniquement deux relaxations de type Havriliak-Negami (HN) en plus de la conductivité ionique :

$$\varepsilon_{r,eff}^* = \varepsilon'_\infty + \sum_{n=1}^2 \frac{\Delta\varepsilon_n}{[1 + (j\frac{f}{f_{HN,n}})^{a_n}]^{b_n}} - j \frac{\sigma_{DC}}{\varepsilon_0(2\pi f)^m} \quad (100)$$

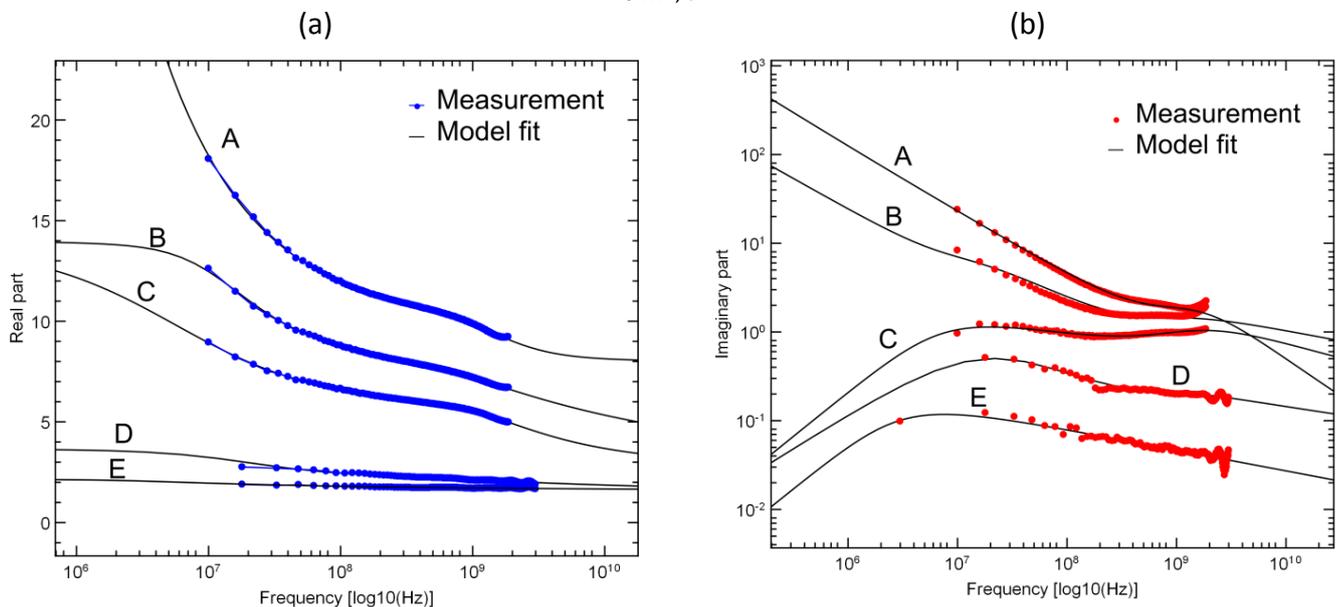


Figure 127 : Résultats de mesure de carton avec différents teneurs en eau: (a) Partie réelle, (b) partie imaginaire. Teneurs en eau (base humide mesurés avec la cellule 1''5/8) : A:17.9 %, B: 8.04 %, C: 5.08 %. (mesuré avec EpsiMu) : D: 1.32 % and E: 0.24 %.

Dans le cas des mesures à faibles teneurs en eau, deux relaxations sont bien identifiables (dans le cas des mesures C, D et E). Au-delà de 5%, l'effet de conductivité masque ces relaxations qui sont situées à 10 MHz et la deuxième dans les GHz (la valeur n'est pas bien identifiable et l'estimation présente une incertitude importante dans notre cas). La relaxation située à 10 MHz correspond à l'effet de l'eau liée comme il a été confirmé dans [70] et [25]. La Figure 128 représente la variation de la permittivité mesurée à 50 MHz pour les parties réelle et imaginaire en fonction de la teneur en eau.

Nous remarquons que dans les résultats de variation de la partie imaginaire, à partir de la 5% de teneur en eau la courbe change de pente et ceci est dû principalement à l'effet de la conductivité ionique.

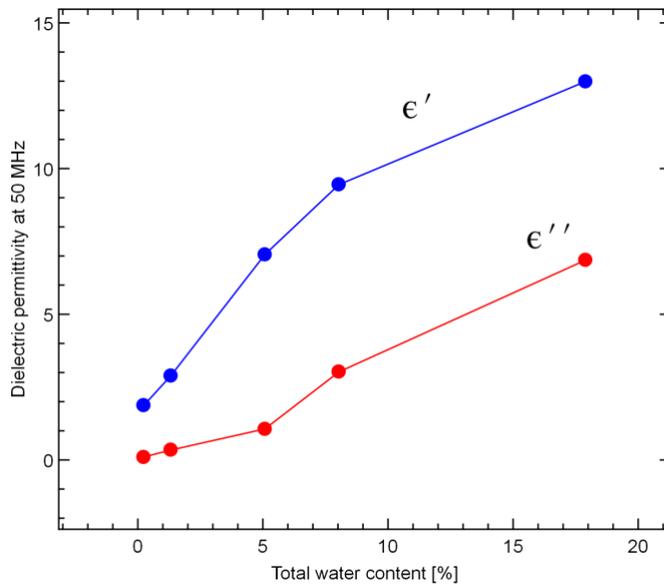


Figure 128 : Variation de la permittivité diélectrique du carton en fonction de la teneur en eau totale à 50 MHz

Dans la Figure 129, nous présentons les deux résultats de mesure des échantillons D et E dont la relaxation située dans la bande de mesure passe de 8.28 MHz à 0.24% jusqu'au 21.9 MHz à 1.32%. Nous notons l'apparition de la deuxième relaxation dans la bande de fréquence des GHz à partir d'un teneur en eau supérieure à 1.32%.

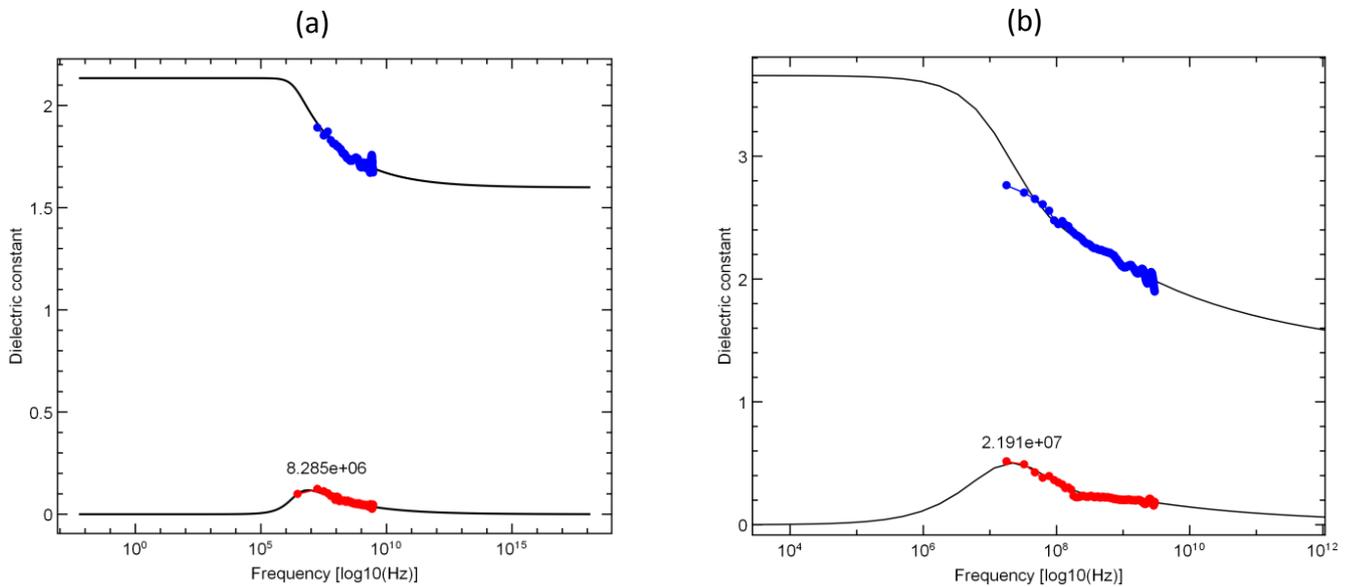


Figure 129 : Permittivité diélectrique mesurée : (a) échantillon E et (b) échantillon D

ii. Estimation de fraction d'eau liée

Comme nous avons expliqué précédemment, en parallèle avec les mesures de la permittivité diélectrique, un échantillon a été analysé avec le thermo-coulomètre et la fraction d'eau libre et liée ont été déterminées pour chaque teneur en eau.

La Figure 130 (a) montre la corrélation entre la valeur de la fréquence de relaxation facilement identifiable pour les faibles teneurs en eau (difficile dans le cas de l'échantillon A) et la teneur en eau totale. Dans la Figure 130(b), nous présentons la variation de la même fréquence de relaxation en fonction de la fraction en eau liée mesurée avec le thermo-coulomètre.

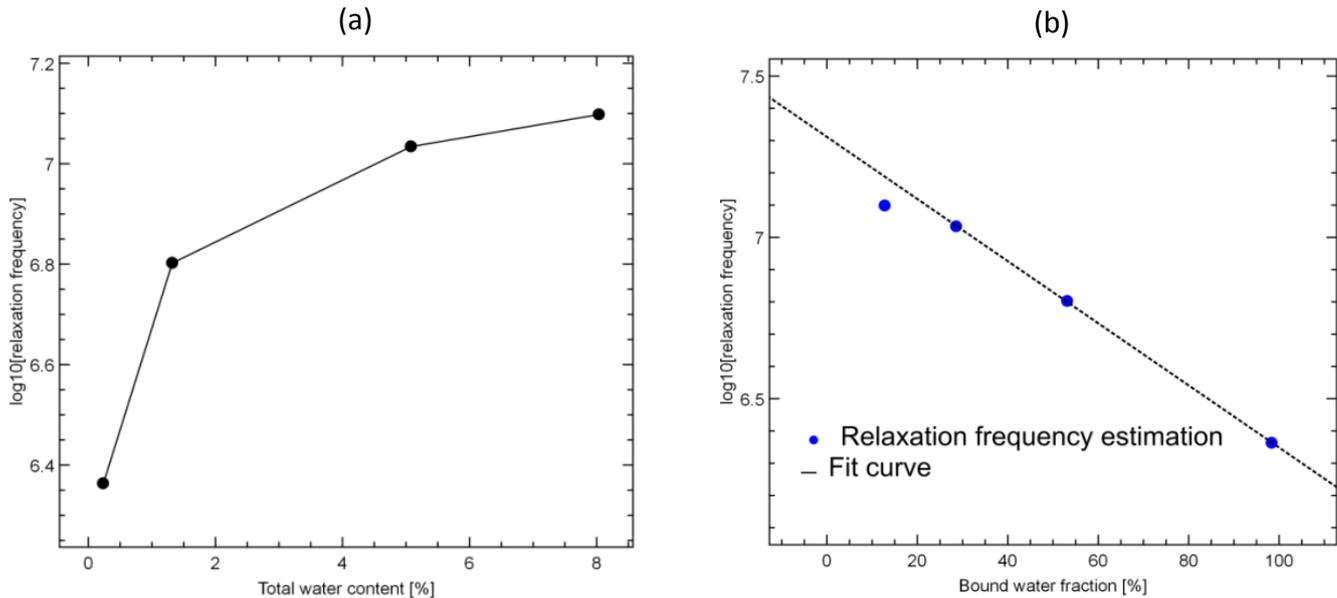


Figure 130 : (a) Variation de la fréquence de relaxation située dans la zone des MHz en fonction de la teneur en eau total, (b) Variation de la fréquence de relaxation en fonction de la fraction d'eau liée

Nous pouvons noter la possibilité de corrélation entre la valeur de la fréquence de relaxation située dans la zone des MHz et la teneur en eau totale.

Dans la Figure 130(b), la variation de la fréquence de relaxation estimée en fonction de la fraction d'eau liée mesurée montre une corrélation linéaire dans la partie où l'eau liée est majoritaire (dans les valeurs inférieures à l'humidité d'équilibre dans les conditions de laboratoire, de l'ordre de 8%). Cette variation peut être modélisée par l'équation suivante :

$$\log_{10}(f_{relax}) = -96.28 \cdot 10^{-4} W_{Eau,liée} + 7.312 \quad (101)$$

Tels que :

- f_{relax} : représente la fréquence de relaxation située dans la zone des MHz exprimée en Hz
- $W_{Eau,liée}$: c'est la fraction de l'eau liée calculée selon l'équation (78).

5. Conclusion

L'objectif de ce chapitre est de valider les résultats et les conclusions déduites du chapitre précédent sur un matériau industriel. Le produit utilisé dans cette étude est un type de carton industriel.

L'étude thermo-coulométrique de la teneur en eau dans ce type de carton a montré que le carton contient dans les conditions normales du laboratoire deux liaisons d'eau différentes. Une relation empirique linéaire a été déduite entre la valeur estimée de la fréquence de relaxation et la fraction en eau liée dans le carton. Ce résultat, confirme les conclusions du chapitre précédent et prouve la sensibilité de la fréquence de la mesure par rapport aux types de liaisons d'eaux existantes dans un produit.

Conclusion générale

Les travaux présentés dans ce mémoire ont pour objectif d'étudier la sensibilité fréquentielle de la mesure de l'humidité dans les solides. Le choix de la fréquence de séchage diélectrique est toujours la clé pour obtenir un produit séché convenablement et avec l'énergie minimale. Au CETIAT, c'est cette problématique qui a été l'origine de cette thèse, dans le but d'avoir contrôlé et choisir la fréquence de séchage électromagnétique après l'analyse des caractéristiques diélectrique du produit.

Afin d'étudier la sensibilité fréquentielle de l'humidité dans les solides avec les méthodes électromagnétiques, deux cellules de mesure de constante diélectrique complexe ont été développées.

La première cellule est de type capacitif a été validée pour être utilisée pour les liquides ainsi que pour les solides. Une approche d'estimation des incertitudes de mesure a été réalisée en se basant sur la méthode Monte-Carlo.

En effet, elle présente une partie d'innovation en termes de modélisation électrique et c'est la raison avec laquelle la plage de mesure fréquentiel ([2 MHz – 300 MHz]) est supérieure aux mêmes types de techniques existantes dans la littérature.

Les résultats d'estimation d'incertitude pour cette cellule ont montré que les mesures de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique sont très sensibles à la mesure en charge (avec le matériau). Des limites d'utilisation de cette cellule ont été notées en termes de conductivité du produit et de viscosité du liquide (problème des bulles d'air).

Une deuxième cellule de type coaxiale a été développée aussi au CETIAT. La validation métrologique de cette cellule avec les liquides de référence ainsi que les solides a été réalisée. Cette cellule permet de mesurer la permittivité diélectrique complexe dans la bande [10 MHz – 3.4 GHz]. Des difficultés en termes de préparation des échantillons ont été rencontrées dans le cas des produits humides à cause de retrait ou augmentation des diamètres en fonction de la teneur en eau.

Un travail de caractérisation diélectrique en fonction de la fréquence des matériaux humides a été réalisé en utilisant les différentes cellules développées.

Pour mesurer la teneur en eau avec précision, nous avons utilisé la méthode thermo-coulométrique. Cette technique permet de séparer les liaisons d'eau existante dans un produit en utilisant une variation de température dans la limite de 400 °C.

Nous avons réalisé une étude préliminaire sur deux monohydrates dont la teneur en eau est bien connue. La méthode utilisée consiste à mesurer en parallèle la permittivité diélectrique complexe et identifier les différentes liaisons d'eau en utilisant le thermo-coulomètre.

Le spectre diélectrique large bande a été modélisé avec succès en utilisant pour chaque matériau un nombre de relaxation de type Havriliak-Negami dont la plage est choisie selon le type de liaison : si eau libre, dans les Micro-ondes sinon dans les Radiofréquences.

Nous avons étudié les deux matériaux suivants : l'argile kaolinite et le carton industriel. Dans le cas de la kaolinite, dans la plage de température possible avec le thermo-coulomètre utilisé, quatre liaisons d'eau ont été identifiés. Par contre, dans le cas du carton cellulosique, nous avons déterminé uniquement deux liaisons d'eau ont été déterminés.

L'étude paramétrique réalisée sur les deux produits nous a permis de déduire la possibilité d'établir des relations empiriques entre les paramètres du modèle HN et les fractions d'eau.

Ces résultats peuvent être utilisés pour le développement des capteurs de mesure de l'humidité dans les solides fonctionnant sur plusieurs fréquences. Cette notion de multifréquence, permet d'appliquer les relations déduites dans cette thèse afin d'estimer à la fois les fractions d'eau libre et liée en temps réelle.

Bibliographie

- [1] K. Norrish, "The swelling of montmorillonite," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 18, no. 0, pp. 120–134, Jan. 1954.
- [2] Jean DUBOIS, Jean-Marc PAINDAVOINE, "Humidité dans les solides, liquides et gaz," *Technique de l'ingénieur*, 10-Apr-1982.
- [3] Miao, P, Bell, S, Rujan, M, Mugurel, G, and McIlroy, C, "Report on literature review of recent development in loss on drying method for moisture determination. : Publications : National Physical Laboratory," NPL, NPL Report ENG 52, Mar. 2014.
- [4] "ISO 760:1978(fr), Dosage de l'eau — Méthode de Karl Fischer (Méthode générale)." [Online]. Available: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:760:ed-1:v1:fr>. [Accessed: 06-Feb-2017].
- [5] K. F. A, "Coulometric reagent generation," US2900317 A, 18-Aug-1959.
- [6] R. Wernecke and J. Wernecke, *Industrial Moisture and Humidity Measurement, a practical guide*. 2014.
- [7] W. Skierucha, "Time Domain Reflectometry: Temperature-dependent Measurements of Soil Dielectric Permittivity," *Electromagn. Waves*, 2011.
- [8] W. Skierucha, A. Szyplowska, and A. Wilczek, "Aquametry in Agrophysics," *Adv. Agrophysical Res.*, 2013.
- [9] R. Bhunjun and R. W. Vogt, "Sensor System for Contactless and Online Moisture Measurements," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 59, no. 11, pp. 3034–3040, Nov. 2010.
- [10] G. Roussy and J. A. Pearce, *Foundations and industrial applications of microwave and radio frequency fields: physical and chemical processes*. Wiley, 1995.
- [11] L. COMPARON, "Étude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés," Thèse, l'Institut de Physique du Globe de Paris, Paris, 2005.
- [12] P. Debye, "Polar molecules. By P. Debye, Ph.D., Pp. 172. New York: Chemical Catalog Co., Inc., 1929. \$ 3.50," *J. Soc. Chem. Ind.*, vol. 48, no. 43, pp. 1036–1037, Oct. 1929.
- [13] U. Kaatze, "The dielectric properties of water in its different states of interaction," *J. Solut. Chem.*, vol. 26, no. 11, pp. 1049–1112, Nov. 1997.
- [14] W. J. Ellison, K. Lamkaouchi, and J.-M. Moreau, "Water: a dielectric reference," *J. Mol. Liq.*, vol. 68, no. 2, pp. 171–279, Apr. 1996.
- [15] V.G. Artemov, A.A. Volkov, "Water and Ice Dielectric Spectra Scaling at 0 °C," *Ferroelectrics*, vol 466, Issue 1, 2014, Special Issue: Proceedings of the Thirteenth International Meeting on Ferroelectricity.
- [16] Kenneth S. Cole Robert H. Cole, "Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, Apr. 1941.
- [17] D. W. Davidson and R. H. Cole, "Dielectric Relaxation in Glycerine," *J. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 10, pp. 1417–1417, Oct. 1950.

- [18] S. Havriliak and S. J. Havriliak, "Comparison of dielectric theories that explicitly include viscoelastic parameters," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 33, no. 16, pp. 2245–2252, Nov. 1995.
- [19] L. R. S. R.S, "LVI. On the influence of obstacles arranged in rectangular order upon the properties of a medium," *Philos. Mag. Ser. 5*, vol. 34, no. 211, pp. 481–502, Dec. 1892.
- [20] H. Looyenga, "Dielectric constants of heterogeneous mixtures," *Physica*, vol. 31, no. 3, pp. 401–406, Mar. 1965.
- [21] A. Kraszewski, "Prediction of the Dielectric Properties of Two-Phase Mixtures," *J. Microw. Power*, vol. 12, no. 3, pp. 216–222, Jan. 1977.
- [22] G. C. Topp, J. L. Davis, and A. P. Annan, "Electromagnetic determination of soil water content: Measurements in coaxial transmission lines," *Water Resour. Res.*, vol. 16, no. 3, pp. 574–582, Jun. 1980.
- [23] U. Kaatze, "Bound water: Evidence from and implications for the dielectric properties of aqueous solutions," *J. Mol. Liq.*, vol. 162, no. 3, pp. 105–112, Aug. 2011.
- [24] Christof Hübner and Udo Kaatze, *Electromagnetic Moisture Measurement Principles and Applications*. Germany: Universitätsverlag Göttingen, 2016.
- [25] J. . Rochas, "Les hautes fréquences et les micro-ondes: technologie de chauffage dans l'industrie agro-alimentaire," *Les cahiers de l'ENS. BANA*, pp. 79–93, 1990.
- [26] D. A. Boyarskii, V. V. Tikhonov, and N. Yu. Komarova, "MODEL OF DIELECTRIC CONSTANT OF BOUND WATER IN SOIL FOR APPLICATIONS OF MICROWAVE REMOTE SENSING," *Prog. Electromagn. Res. PIER* 35 251–269 2002.
- [27] M. J. Escorihuela, P. de Rosnay, Y. H. Kerr, and J. C. Calvet, "Influence of Bound-Water Relaxation Frequency on Soil Moisture Measurements," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 45, no. 12, pp. 4067–4076, Dec. 2007.
- [28] M. W. B. Ayoub *et al.*, "Quantitative determination of bound water in cardboard by dielectric permittivity measurement," *Meas. Sci. Technol.*, 2017.
- [29] T. Prodromakis and C. Papavassiliou, "Engineering the Maxwell–Wagner polarization effect," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 15, pp. 6989–6994, May 2009.
- [30] A. Schönhals and F. Kremer, "Theory of Dielectric Relaxation," in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2003, pp. 1–33.
- [31] A. Schönhals and F. Kremer, "Analysis of Dielectric Spectra," in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2003, pp. 59–98.
- [32] S. R. Elliott, "Use of the modulus formalism in the analysis of ac conductivity data for ionic glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 170, no. 1, pp. 97–100, May 1994.
- [33] R. Richert and H. Wagner, "The dielectric modulus: relaxation versus retardation," *Solid State Ion.*, vol. 105, no. 1, pp. 167–173, Jan. 1998.
- [34] Arkadiusz Lewandowski, "Multi-frequency approach to vector-network-analyzer scattering-parameter measurements," WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Faculty of Electronics and Information Systems Ph., Warsaw, 2010.
- [35] BIPM, "JCGM_200_2012, Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)." 2012.
- [36] BIPM, "GUM, Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure." 2008.
- [37] BIPM, "GUM Sup 1." BIPM, 2008.
- [38] Martin G. Broadhurst and Anthony J. Bur, "Two-Terminal Dielectric Measurements Up to 6×10^8 Hz," *JOURNAL OF RESEARCH of the National Bureau of Standards-C. Engineering and Instrumentation Vol. 69C, No.3, July- September 1965*.

- [39] W. J. K. Raymond, C. K. Chakrabarty, G. C. Hock, and A. B. Ghani, "Complex permittivity measurement using capacitance method from 300 kHz to 50 MHz," *Measurement* 46, pp. 3796–3801, 2013.
- [40] S. O. Nelson, K. C. Lawrence, and C. V. K. Kandala, "Parallel-plate impedance sensing of moisture content in single seeds and grain kernels," in *1993 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference*, 1993, pp. 56–58.
- [41] C. V. K. (University of G. Kandala, S. O. Nelson, and K. C. Lawrence, "Determining moisture content in small wheat samples by dual-frequency RF impedance sensing," *Trans. ASAE USA*, 1996.
- [42] I. L. Al-Qadi, O. A. Hazim, W. Su, and S. M. Riad, "Dielectric properties of portland cement concrete at low radio frequencies," *J. Mater. Civ. Eng.*, vol. 7, no. 3, pp. 192–198, 1995.
- [43] M. C. Hegg and A. V. Mamishev, "Influence of variable plate separation on fringing electric fields in parallel-plate capacitors," in *Conference Record of the 2004 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, 2004, pp. 384–387.
- [44] A. A. Maryott, E. R. Smith, and National Bureau of Standards, *Table of dielectric constants of pure liquids*. Washington D.C.: National Bureau of Standards, 1951.
- [45] Andrew P Gregory, "Tables of the complex permittivity of dielectric reference liquids at frequencies up to 5 GHz," 2012.
- [46] "CAS No. 111-70-6 | Sigma-Aldrich." [Online]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?term=111-70-6&interface=CAS%20No.&N=0+&mode=partialmax&lang=fr®ion=FR&focus=product>. [Accessed: 01-Feb-2017].
- [47] Paul Ehrlich, "Dielectric Properties of Teflon from Room Temperature to 3140 C and from Frequencies of 102 to 10⁵ c/s," *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Oct-1953.
- [48] C. Wan, B. Nauwelaers, W. D. Raedt, and M. V. Rossum, "Two new measurement methods for explicit determination of complex permittivity," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 46, no. 11, pp. 1614–1619, Nov. 1998.
- [49] Ensinger-Hyde, "TECAMID® TYPICAL PROPERTY VALUES," 2016. [Online]. Available: www.sdplastics.com/ensinger/tecamid.pdf. [Accessed: 02-Feb-2017].
- [50] L. F. Chen, C. K. Ong, C. P. Neo, et al, *Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization*. .
- [51] Doudou Ba and Pierre Sabouroux, "EpsiMu, A toolkit for permittivity and permeability measurement in microwave domain at real time of all materials: Applications to solid and semisolid materials," *ResearchGate*.
- [52] A. M. Nicolson and G. F. Ross, "Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques," *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, vol. 19, no. 4, pp. 377–382, Nov. 1970.
- [53] D. M. Pozar, *Microwave Engineering Fourth Edition*. .
- [54] J. Baker-Jarvis, *Transmission/reflection and short-circuit line permittivity measurements*. National Institute of Standards and Technology (U.S.), 1990.
- [55] S. Guggenheim et al, "CORRIGENDUM 1," *Clays Clay Miner.*, vol. 55, no. 6, pp. 646–647, Dec. 2007.
- [56] A. Revil and P. Leroy, "Hydroelectric coupling in a clayey material," *Geophys. Res. Lett.*, vol. 28, no. 8, pp. 1643–1646, Apr. 2001.

- [57] Y. Listiohadi, J. Arthur Hourigan, Robert Walter Sleight, and R. John Steele, "Thermal analysis of amorphous lactose and α -lactose monohydrate," *Dairy Sci. Technol.*, vol. 89, no. 1, pp. 43–67, 2009.
- [58] K. D. Ross, "Rapid Determination of α -Lactose in Whey Powders by Differential Scanning Calorimetry," *J. Dairy Sci.*, vol. 61, no. 2, pp. 255–259, Feb. 1978.
- [59] T. Itoh, M. Satoh, and S. Adachi, "Differential Thermal Analysis of α -Lactose Hydrate," *J. Dairy Sci.*, vol. 60, no. 8, pp. 1230–1235, Aug. 1977.
- [60] K. Lawson-Wood and I. Robertson, "Study of the Decomposition of Calcium Oxalate Monohydrate using a Hyphenated Thermogravimetric Analyser - FT-IR System (TG-IR)," *PerkinElmer, Inc*, 2016.
- [61] N. Wagner, K. Emmerich, F. Bonitz, and K. Kupfer, "Experimental Investigations on the Frequency- and Temperature-Dependent Dielectric Material Properties of Soil," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 49, no. 7, pp. 2518–2530, Jul. 2011.
- [62] V. L. Mironov, P. P. Bobrov, S. V. Fomin, and A. Y. Karavaiskii, "Generalized refractive mixing dielectric model of moist soils considering ionic relaxation of soil water," *Russ. Phys. J.*, vol. 56, no. 3, pp. 319–324, Aug. 2013.
- [63] W. B. Weir, "Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies," *Proc. IEEE*, vol. 62, no. 1, pp. 33–36, Jan. 1974.
- [64] K. S. Smirnov and D. Bougeard, "A Molecular Dynamics Study of Structure and Short-time Dynamics of Water in Kaolinite," *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, no. 25, pp. 5266–5273, Jun. 1999.
- [65] M. Lipsicas, C. Straley, P. M. Costanzo, and R. F. Giese, "Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites. I. The static structure," *Clays Clay Miner.*, p. 419, 1984.
- [66] T. Ishida, T. Makino, and C. Wang, "Dielectric-Relaxation Spectroscopy of Kaolinite, Montmorillonite, Allophane, and Imogolite Under Moist Conditions," *Clays Clay Miner.*, vol. 48, no. 1, pp. 75–84, Feb. 2000.
- [67] Anne-Laurence DUPONT, "Chimie des processus de vieillissement des papiers et celluloses," *Tech. Ing.*, vol. Réf. : AF6825 V1, Jan. 2016.
- [68] V. T. Morgan, "Effects of frequency, temperature, compression, and air pressure on the dielectric properties of a multilayer stack of dry kraft paper," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 5, no. 1, pp. 125–131, Feb. 1998.
- [69] "Cartonnerie Jean - Les Naturals®." [Online]. Available: <https://www.carton-jean.fr/fr/naturals>. [Accessed: 31-Jan-2018].
- [70] B. Kuttich, A.-K. Grefe, H. Kröling, S. Schabel, and B. Stühn, "Molecular mobility in cellulose and paper," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 38, pp. 32389–32399, Mar. 2016.
- [71] J. L. Morrison and M. A. Dzieciuch, "The Thermodynamic Properties of the System Cellulose – Water Vapor," *Can. J. Chem.*, vol. 37, no. 9, pp. 1379–1390, Sep. 1959.
- [72] Ö. Gezici-Koç, S. J. F. Erich, H. P. Huinink, L. G. J. van der Ven, and O. C. G. Adan, "Bound and free water distribution in wood during water uptake and drying as measured by 1D magnetic resonance imaging," *Cellulose*, vol. 24, no. 2, pp. 535–553, Feb. 2017.
- [73] D. Topgaard and O. Söderman, "Changes of cellulose fiber wall structure during drying investigated using NMR self-diffusion and relaxation experiments," *Cellulose*, vol. 9, no. 2, pp. 139–147, Jun. 2002.

Publications et communications scientifiques

1. Articles

a. Articles parus

- **Mohamed Wajdi Ben Ayoub**, Rudolf Aro, Éric Georgin, Jean-François Rochas and Pierre Sabouroux, Quantification of free and bound water in selected materials using dielectric and thermo coulometric measurement methods, Journal of Physics Communications, Mars 2018. DOI:[10.1088/2399-6528/aab5d5](https://doi.org/10.1088/2399-6528/aab5d5)
- **Mohamed Wajdi Ben Ayoub**, Éric Georgin, Jean-François Rochas, Sébastien Hubert, Rudolf Aro, Anna Luisa Neves and Pierre Sabouroux, Quantitative determination of bound water in cardboard by dielectric permittivity measurement, Measurement Science and Technology, November 2017. DOI:[10.1088/1361-6501/aa9908](https://doi.org/10.1088/1361-6501/aa9908)
- **Mohamed Wajdi Ben Ayoub**, Éric Georgin, Jean-François Rochas and Pierre Sabouroux, Combination of two measurement techniques to expand the measurements frequency range of the dielectric permittivity, Progress in Electromagnetics Research Letters Vol. 71:77-82, October 2017. DOI:[10.2528/PIERL17090602](https://doi.org/10.2528/PIERL17090602)
- Zuzana Pálková, Martina Rudolfová, Éric Georgin, **Mohamed Wajdi Ben Ayoub**, Vito Fericola, Giulio Beltramino, Nabila Ismail, Doaa abd El Gelil, Byung Il Choi, Martti Heinonen, Effect of Handling, Packing and Transportation on the Moisture of Timber Wood, International Journal of Thermophysics, August 2017. DOI: [10.1007/s10765-017-2292-9](https://doi.org/10.1007/s10765-017-2292-9)

b. Articles soumis

- Rudolf Aro, **Mohamed Wajdi Ben Ayoub**, Ivo Leito and Éric Georgin, Moisture in solids: Comparison between evolved water vapor and vaporisation coulometric Karl Fischer methods, International Journal of Thermophysics.

2. Conférences et congrès

a. Présentations orales

- **Mohamed Wajdi Ben Ayoub**, Rudolf Aro, Éric Georgin, Jean-François Rochas and Pierre Sabouroux, Study of water molecules dynamics by coupling dielectric properties and evolved water vapor analysis, International Conference on Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances, June 2018, Lublin, Poland.

- **Mohamed Wajdi Ben Ayoub**, Rudolf Aro, Éric Georgan, Jean-François Rochas and Pierre Sabouroux, Quantification of free and bound water in selected materials using dielectric and thermo coulometric measurement methods, International Congress of Metrology (CIM), September 2017, Paris, France.
- **Mohamed Wajdi Ben Ayoub**, Éric Georgan, Jean-François Rochas, Sébastien Hubert, Anna Luisa Neves and Pierre Sabouroux, Wideband Permittivity Comparative Measurement Using Coaxial Line and Capacitive Cell, 3rd Global Congress on Microwave Energy Applications, July 2016, Cartagena, Spain.
- **Mohamed Wajdi Ben Ayoub**, Éric Georgan, Jean-François Rochas, Sébastien Hubert, Pascal Achard, Anna Luisa Neves and Pierre Sabouroux, New approach for measuring moisture in solids using Radio Frequency and Microwave, International Conference on Electromagnetic Wave Interaction with Water and Moist Substances, May 2016, Florence, Italy.

b. Poster

- **Mohamed Wajdi Ben Ayoub**, Éric Georgan, Jean-François Rochas and Pierre Sabouroux, Dielectric measurement study of illite and kaolinite clays using capacitive technique, Mediterranean Microwave Symposium, November 2017, Marseille, France.
- Éric Georgan, **Mohamed Wajdi Ben Ayoub**, Jean-François Rochas, Sébastien Hubert, Anna Luisa Neves and Pierre Sabouroux, First steps in development of a new transfer standard, for moisture measurement, based on radio-frequency wave and microwave, International Congress of Metrology (CIM), September 2015, Paris, France.